

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

講義予定 MAT.C203 火・金 15:25~17:05

授業準備期間 9月29日(月)～9月30日(火) 授業 10月1日(水)～11月24日(月)(祝日)

10月16日(木) 月曜の授業を行う 10月22日(水) 入学式のため授業休み

11月1日(土)～4日(火) 工大祭(準備・片付け含む)のため授業休み 11月7日(金) 火曜の授業を行う 11月24日(月)(祝日) 月曜の授業を行う

11月25日(火)～12月2日(火) 期末試験・補講

第01回 10/3 熱力学の復習 (神谷)

第02回 10/7 気体分子運動論 Maxwell分布 (神谷)

第03回 10/10 Maxwell分布、古典統計力学の基礎 I (位相空間) (神谷)

第04回 10/14 古典統計力学の基礎 II
(微視的状态の数、エルゴード仮説、Boltzmann分布) (神谷)

第05回 10/17 正準理論、量子統計力学における等確率の原理 (神谷)

第06回 10/21 大正準理論、量子統計力学の基礎 (神谷)

第07回 10/24 (休講?) 量子統計力学の基礎、古典統計力学の応用と問題

第08回 10/28 統計分布の復習 (伊澤)

第09回 10/31 固体の比熱 (伊澤)

授業休み 11/4 (工大祭片付け)

第10回 11/7 理想Bose気体、光子と熱輻射 (伊澤)

第11回 11/11 理想Fermi期待、金属中の電子 (伊澤)

第12回 11/14 半導体中の電子、Fermi準位、ドーピング (伊澤)

第13回 11/18 相転移 (伊澤)

第14回 11/21 復習(統計力学全般) (伊澤)

第15回 11/28 試験

神谷: 統計分布関数の導出

1. 対称性から分布関数を導出
2. 配置数を最大化して分布関数を導出
3. エネルギーの配置数だけから導出 (正準理論)
4. 粒子数が変わる場合の分布関数 (大正準理論)
5. 制約条件がある場合の分布関数 (量子統計)

(神谷)

伊澤先生: 統計力学の応用

1. 比熱 (フォノン)
2. 放射温度計
3. 金属中の電子物性、比熱 (電子)
4. 半導体中の電子物性
5. 超伝導

課題 2025/10/3

課題1：Legendre変換と自由エネルギーの関係について述べよ
数行程度の説明でよい

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5日(日) 23:59:59

質問

Q: 課題の評価結果を教えてください

A: 各回の課題については、具体的な採点をして評価はしない。
次の回の講義で課題についての説明をするので、
自分の解答が妥当だったかどうかはそれから判断してください。

※ ただし、あきらかに解答する努力が認められない場合は
減点採点もあり得る

質問

Q: 教材を生成AIに作らせる際、NotebookLM以外の生成AIでは
使用者が与えた情報以外を参照されないように設定することが
難しいということでしょうか？

A: ※ 教材を作らせる場合に限定しない話
一般的な生成AI (ChatGPT、Geminiなど:

すでに学習された状態で利用するので、
信頼性の低い情報に基づいた回答がでることがある

NotebookLM:

ユーザが投入した情報だけを学習して回答するので信頼性を制御できる。

逆に言うと、世界中の多くの「知」を活用できない。

現時点で、教材を作るにはNotebookLMは機能不足 (プログラムから制御できない)

cf. 教科書作成Web: <http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/textbook/textbook.html>

質問

Q: 熱力学第3法則は妥当性が怪しいということだが、
なぜ公理に入っているのか。
第3法則がないと問題があるのか

A: 熱力学第3法則

- ・ 純物質の完全結晶のエントロピーは、絶対零度においてゼロに漸近する
これは ネルンストの定理 に絶対値の条件を付加した法則。

- ・ 絶対零度に近づくと、任意の可逆変化に伴うエントロピー変化は
ゼロに近づく

(温度が下がるほど、分子の運動の自由度が失われるため、状態を変えても「乱雑さ」がほとんど変わらなくなる)

- ・ 各変化過程では $\Delta S > 0$ の変化が必要なので、ネルンストの定理から、
温度を下げる過程を繰り返しても絶対零度には到達できないことが導かれる

質問

問題: 第3法則の妥当性については、熱力学三法則の中で最も議論が残る

- ・ 実際には基底状態が縮退しない系が考えられる。

例: CO結晶。C-OとO-Cの2通りの配置でエネルギーの差が非常に小さい
微視的状态の数 $W = 2^N$

=> 絶対零度でも $S = Nk_B \ln 2$ の残余エントロピーが残る

第3法則がないと何が起こるか

- ・ カルノーサイクルで $T_{\text{low}} = 0$ が許容され、カルノー効率 $\eta = \frac{T_{\text{high}} - T_{\text{low}}}{T_{\text{high}}} = 100\%$ となる。つまり、第二種永久機関が許容される
- ・ 量子力学を考慮して基底状態が縮退しないと仮定すれば、第3法則は公理として必要なくなる

質問

Q: とても小さい物体、(粒子が数百個、数十個である)についても、統計力学を用いて自由エネルギー、物性を考えることはできるのか

A: 統計力学では、統計分布関数により「ある微視的状态が現れる確率」を扱う。

- 測定値は「すべての微視的状态の平均値 (期待値)」
- 測定値には「統計ゆらぎ (標準偏差)」がある。

系が小さくても期待値には意味がある。
ただし、ゆらぎが測定誤差より大きくなると、
揺らぎを陽な形で考慮する必要がでる

質問

Q: 熱力学の式の意味などが完全に理解できない。
熱力学を学ぶ上で第一に考えておくべきことはあるか

A: そういう人こそ、まず統計力学を学びましょう

質問

Q: エントロピーを操作することは現実には難しいのでは？
エントロピーを変数にして説明している教科書があるが、
それで分かりやすくなるのか。

A: 「独立変数」とは制御可能な変数

「 P が独立変数」とは、 P を外部から一定に保てるということ。

$\Leftrightarrow P$ が一定の時に温度が増大すれば V は自発的に大きくなる

$T = \text{一定}$ で P を変化 $\Rightarrow V$ は自発的に変化

※ V は独立変数ではない

- $S = \text{一定}$ の条件はわかりやすい: 可逆断熱過程
- S を制御して変化させた場合の定量的な意味は分かりにくい。

※ 実際の測定条件ではほとんど出てこない。

定温条件に置き換えて (Legendre 変換した) F, G を使うことが多い

質問

Q: 熱力学の自由エネルギーで、
Legendre変換を使うと便利になる分野はありますか？

A: Legendre変換は、理論の整合性を確認するために使うことが多い。
実際の計算では、Legendre変換を使わずに直接扱える熱力学関数を
導出できることが多いため、変換を使う場面は少ない

例: 統計力学では、

Helmholtzエネルギーは分配関数から直接計算できる

=> Gibbsエネルギーは $G = F - TS$ で計算する方が簡単

熱力学関数とLegendre変換の関係を学んでもらったのは、
このような数学的な道具が熱力学と密接な関係があることを知ってもらうため

Legendre変換: 熱力学の独立変数

状態変数: マクロな系の平衡状態を一意的に指定する変数。

n_i, p, V, T の4種類の状態変数のうち自由に換えられるのは3種だけ

束縛条件: 状態方程式

⇒ 独立変数は3種類

以下、 n_i は変化しない場合を考える

- 独立変数は (p, V, T) のうち 2つ
残りの1つは他の2変数の関数
- どの変数の組を選べばよいか？

Legendre変換:どの変数の組を選べばよいか？

答: 問題を解くのに便利な組を選ぶことができる

多変数関数の変数は、
Legendre変換によって
共役な変数に変換できる

Legendre変換: 独立変数と関数

- 2変数の場合: $f = f(x, y)$

$$\text{全微分形式: } df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

x, y を変化させた時に f の変化が定まる: **独立変数は x, y**

$$df = Xdx + Ydy \text{ と置き換えると見やすくなる } (X = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, Y = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x)$$

ここで、関数 g を **$g = f(x, y) - xX$** とすると、

$$dg = df - x dX - X dx = -x dX + Y dy$$

独立変数を $X = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, y$ に置き換えた新しい関数 $g(X, y)$

上記の過程で独立変数を置き換える変換: Legendre変換

(X は x から導出される変数: 共役な変数)

Legendre変換の特性

x, y を独立変数とする関数 $f(x, y)$ から

$$g = f(x, y) - xX$$

の変換により、独立変数を $X = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$, y に置き換えた関数 $g(X, y)$ が得られる

$$df = Xdx + Ydy = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

$$dg = -xdX + Ydy = \left(\frac{\partial g}{\partial X}\right)_y dX + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_X dy$$

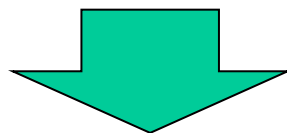
特徴:

- 変数 x を x による微分 $X = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ (x の共役変数) を変数として置き換える

変数 x を共役変数 X に置き換える変換

- $Y = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_X$ の関係があり、

$f(x, y)$ および $g(X, y)$ への独立変数 y の数学的寄与は等価である。



問題を解くのに便利な独立変数をもつ関数を選ぶ

Legendre変換の例: $U \Rightarrow F$

Legendre変換: $f = f(x, y)$

$$df = Xdx + Ydy = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

$$g = f(x, y) - xX = f(x, y) - x \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$$

例: 熱力学第一法則から $dU(S, V) = \delta Q + \delta W = TdS - pdV$ (独立変数は S と V)

$\Rightarrow$ 独立変数 S を T に変える

$$dU(S, V) = TdS - pdV$$

$$F = U(S, V) - ST$$

$$dF = dU - SdT - TdS = -SdT - pdV: F \text{ の独立変数は } T \text{ と } V$$

Legendre変換における等価性: $Y = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_X$

$$\Rightarrow \text{Maxwellの関係式 } -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

熱力学関数のLegendre変換

p, V, T, S のうち2つが独立変数

(共役な変数の組 (P, V) と (T, S) から、それぞれ1つずつ)

$$U = \delta Q + \delta W \quad : dU(S, V) = +TdS - pdV$$

$$H = U - (-pV) : dH(S, p) = +TdS + Vdp$$

$$F = U - ST \quad : dF(T, V) = -SdT - pdV$$

$$G = H - ST \quad : dG(T, p) = -SdT + Vdp$$

	独立変数	便利な条件
U	S, V	断熱 ($dS = 0$), 定積 ($dV = 0$)
H	S, p	断熱 ($dS = 0$), 定圧 ($dp = 0$)
F	T, V	定温 ($dT = 0$), 定積 ($dV = 0$)
G	T, p	定温 ($dT = 0$), 定圧 ($dp = 0$)

定温・定圧条件の問題を U を使って解いても構わないが、
余計な計算が増える

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + R \quad (pV = RT)$$

§ 2.7 熱力学関数の関係式

熱力学エネルギー関数

$$U(S, V): dU = TdS - pdV,$$

$$F(T, V): dF = -SdT - pdV,$$

$$H(S, p): dH = TdS + Vdp$$

$$G(T, p): dG = -SdT + Vdp$$

マクスウェルの関係式 (Maxwell relations)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p,$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p,$$

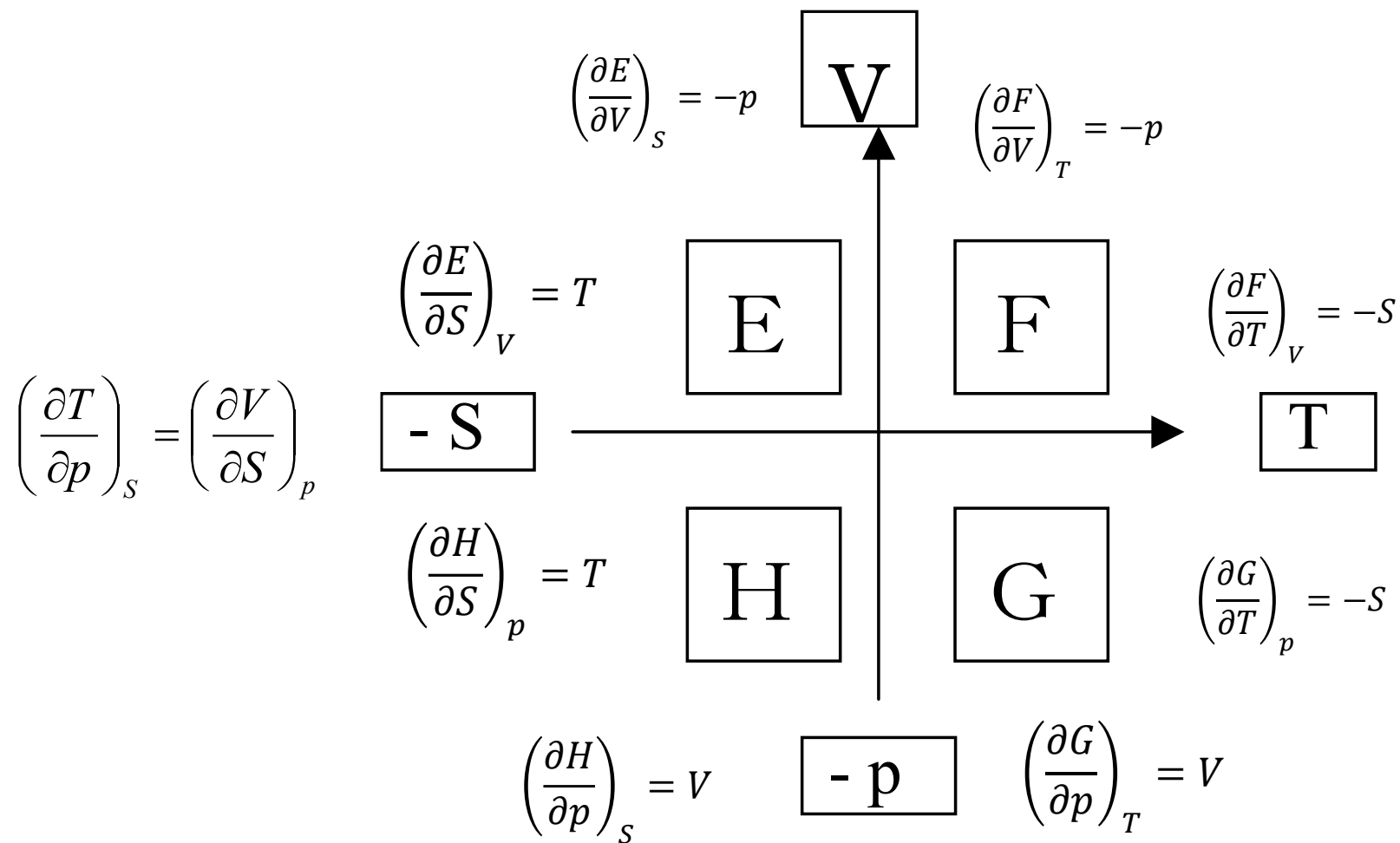
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

熱力学関数の関係図の覚え方

昔の教科書に多く使われていた内部エネルギーの記号 E とヘルムホルツエネルギーの記号 F を使うと、簡単な規則で覚えることができる。

- ・ 中央のエネルギー関数は、第2象限から時計回りにアルファベット順 (E, F, G, H) に並べる。
- ・ 共役な状態変数 S - T と p - V で横軸、縦軸を描き、始点にはマイナスをつける ($-S, -p$)。



熱力学関数の関係図の覚え方: 時計回り

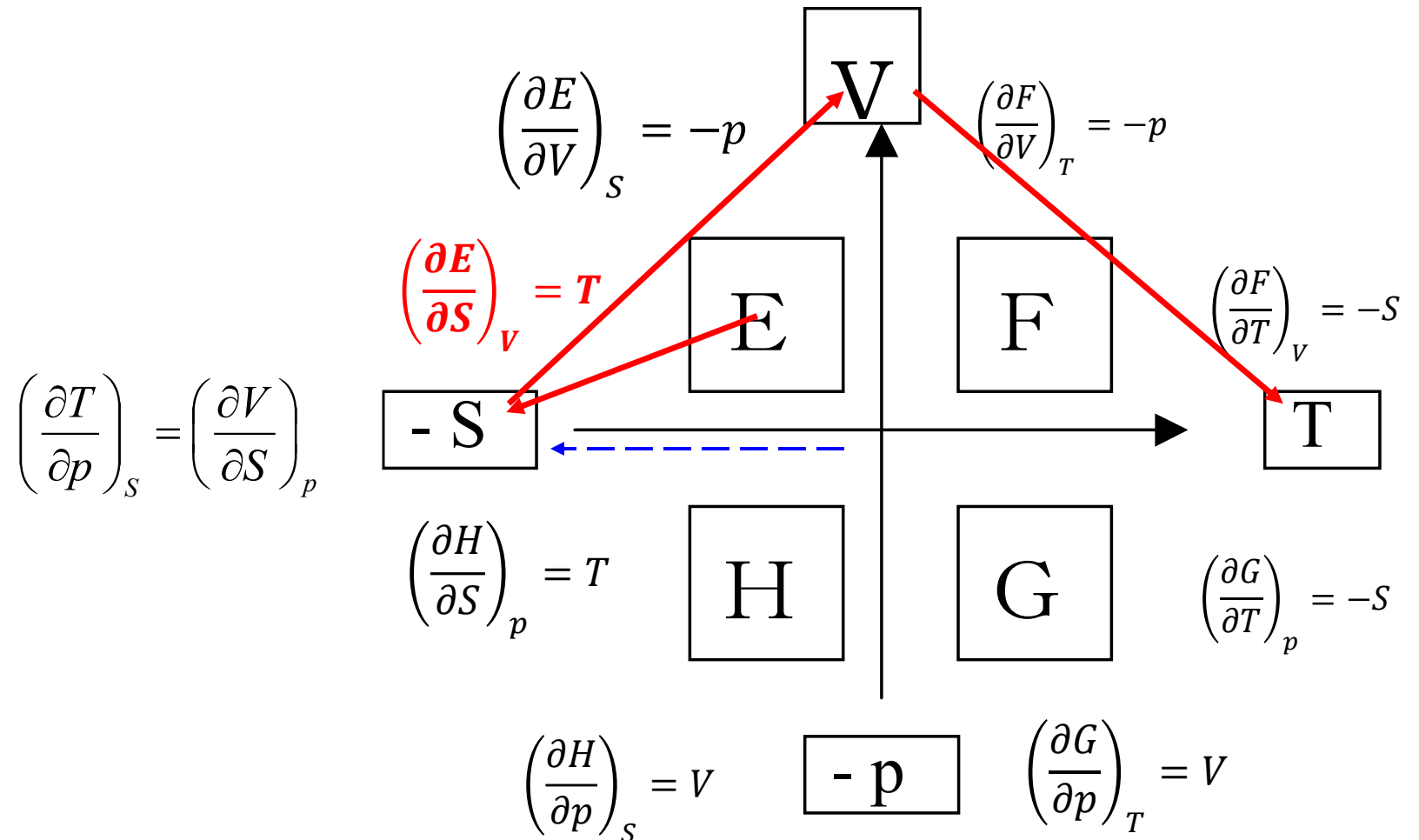
E から始まり、左の変数から E 側の V を通り、右の変数に移る、
つまり、 $E \Rightarrow -S \Rightarrow V \Rightarrow T$ の順序で
(dE/dS)_v = T と覚える (偏微分に関係する部分の符号を無視することに注意)

始点: 微分の分子

2点目: 微分の分母

2点目: 固定変数 (不記号は無視)

終点: 右辺の値 (負記号を残す)



熱力学関数の関係図の覚え方: 反時計回り

E から始まり、上の変数から E 側の -S を通り、下の変数に移る、
つまり、 $E \Rightarrow V \Rightarrow -S \Rightarrow -p$ の順序で
(dE/dV)_S = -p と覚える (偏微分に関係する部分の符号を無視することに注意)

始点: 微分の分子

2点目: 微分の分母

2点目: 固定変数 (不記号は無視)

終点: 右辺の値 (負記号を残す)

