

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 2025/10/10

課題0: N_2 分子が300Kでもつ、最大確率の速度を求めよ

課題1: Lagrangeの未定乗数法について調べ、数行以内で説明せよ。

厳密な証明はしなくてもよい

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12日(日) 23:59:59

第3回 古典統計力学の基礎

- ほとんど独立な粒子の集団
 - 1次元調和振動子
 - ハミルトニアン
- 位相空間
 - μ 空間
 - Γ 空間
- エルゴード仮説
 - 小正準集団
 - 一般座標と一般運動量
 - エルゴード仮説
- 最大確率の分布
 - 配置数
 - スターリングの公式
 - 最大確率の分布
- マクスウェル・ボルツマン分布
 - 位相空間における分布関数との関係
 - 分配関数
 - 一粒子のエネルギーの平均値と分配関数
- ボルツマンの原理

ほとんど独立な粒子の集団

Maxwellの速度分布の前提:

- ・ 分子間でエネルギーをやり取りしない (各分子の速度は不変)
- ・ 均一なポテンシャル中の理想気体

=> より一般的な N 粒子系へ拡張

- ・ **分子間の相互作用は無視**するが、**粒子間でエネルギーをやり取りする**
系の全エネルギー: 個々の分子のエネルギーの和になる

$$E = e^{(1)} + e^{(2)} + \dots + e^{(N)} \quad (4.1)$$

- ・ ポテンシャル **$U(\mathbf{r})$** 中の理想気体

$$\text{個々の分子のエネルギー: } e = \frac{mv^2}{2} + U(r)$$

- ・ 変数を v から p (運動量) に替える

$$p = mv \quad \Rightarrow \quad e = \frac{p^2}{2m} + U(r) \quad (4.2)$$

系の微視的状态は $\{r_i, p_i\}$ を座標とする $6N$ 次元であらわせる

これからやりたいこと

1. N 粒子系の微視的状态を、
各粒子の $\{r_i, p_i\}$ を座標とする $6N$ 次元で表現する
2. 各粒子の状態 $\{r_i, p_i\}$ は **6次元**位相空間の 1点ずつで表現できる
 μ 空間
3. N 粒子の状態 $\{r_i, p_i\}$ は **$6N$ 次元**位相空間の 1点で表現できる
 Γ 空間
4. 位相空間中で「同じ微視的状态」を定義し、
その「組み合わせの数」(**配置数**)を数える
5. 等確率の原理を使い、**出現確率が最大になる微視的状态**を
求め、「**測定結果**」と対応させる

むずかしいことを無視して、簡単なところだけ説明します

1. N 粒子系の微視的状态を、
各粒子の $\{r_i, p_i\}$ を座標とする $6N$ 次元で表現する
2. 各粒子の状態 $\{r_i, p_i\}$ は 6次元位相空間の 1点ずつで表現できる
 μ 空間
3. N 粒子の状態 $\{r_i, p_i\}$ は $6N$ 次元位相空間の 1点で表現できる
 Γ 空間
4. 位相空間中で「同じ微視的状态」を定義し、
その「組み合わせの数」(**配置数**)を数える
5. 等確率の原理を使い、**出現確率が最大になる微視的状态**を
求め、「**測定結果**」と対応させる

微視的狀態を区別できるとして、Boltzmann分布を導出する

簡略化した想定: (a) 系の微視的狀態 i を区別できる

(b) それぞれの微視的狀態にある粒子の数 n_i を数えられる

例として、5つの1粒子狀態をもつ3粒子系を考える

系の狀態	狀態1 $E = 5$	狀態2 $E = 5$	狀態3 $E = 5$
1粒子狀態5 ($e = 3$)	————	————	● ———
1粒子狀態3, 4 ($e = 2$)	● ——— ● ———	● ● ———	———— ———
1粒子狀態1, 2 ($e = 1$)	● ———	● ———	● ● ———
微視的狀態の数 $W = \frac{3!}{1!0!1!1!0!} = 6$	$\frac{3!}{1!0!2!0!0!} = 3$	$\frac{3!}{2!0!0!0!1!} = 3$	
狀態 i に n_i 個の粒子を 割り振る場合の数	$\begin{cases} \{1, -, 2, 3, -\} \\ \{1, -, 3, 2, -\} \\ \{2, -, 1, 3, -\} \\ \{2, -, 3, 1, -\} \\ \{3, -, 1, 2, -\} \\ \{3, -, 2, 1, -\} \end{cases}$	$\begin{cases} \{1, -, 2\&3, -, -\} \\ \{2, -, 1\&3, -, -\} \\ \{3, -, 1\&2, -, -\} \end{cases}$	$\begin{cases} \{1, -, 2\&3, -, -\} \\ \{2, -, 1\&3, -, -\} \\ \{3, -, 1\&2, -, -\} \end{cases}$
右の数字は 粒子の番号			

<= 等確率の原理:
エネルギーの等しい微視的狀態が
現れる確率は等しい

2. 等確率の原理: E, N が同じ系 (小正準集団) ではすべての微視的狀態が同じ確率で出現する

微視的狀態1は、微視的狀態2, 3の2倍の確率で観測される

3. 最大配置数: 配置数 (狀態数) が最大の狀態が観測される

微視的状态の数: 組み合わせの数 (Combination)

N 個の粒子、 s 個の状態がある系:

1, 2, 3, $\dots$, s 番目の状態にそれぞれ $n_1, n_2, n_3, \dots, n_s$ 個の粒子

N 個から n_1 個を選ぶ組み合わせの数: ${}_N C_{n_1} = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}$

N 個から $n_1, n_2, n_3 = N - n_1 - n_2$ 個を選ぶ組み合わせの数:

$${}_N C_{n_1} \times {}_{N-n_1} C_{n_2} = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \frac{N-n_1!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!}$$

N 個から $n_1, n_2, n_3, \dots, n_s$ 個を選ぶ組み合わせの数:

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\dots n_s!}$$

N 個の粒子の配置数 (微視的状态数)

配置数 (微視的状态の数) W :

N 個の粒子が, 1番目の状態に n_1 個、2番目の状態に n_2 個, $\dots$, s 番目の状態に n_s 個入る場合の微視的状态の数

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_s!} \quad (4.12)$$

W が最大になる $\{n_i\}$ の組を求める。

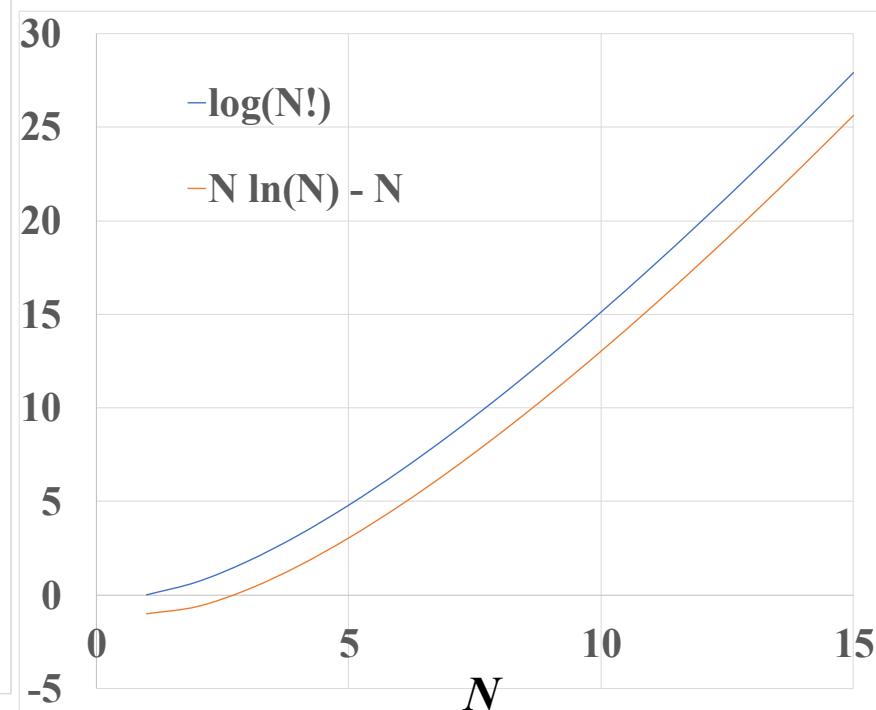
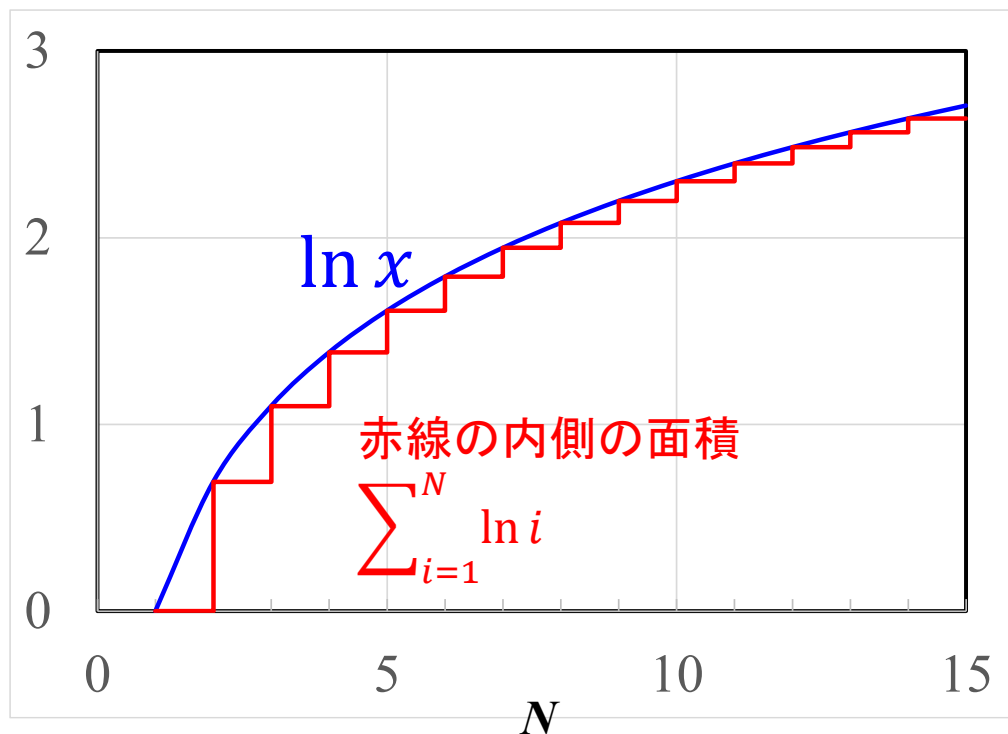
$\ln W$ を最大化することと同じ

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \quad (i = 1, 2, \dots, s) \quad (4.13)$$

Stirlingの公式

$\ln N!$ ($N \gg 1$) の近似式

$$\ln N! = \sum_{i=1}^N \ln i \sim \int_1^N \ln x dx = (x \ln x - x)|_1^N = \mathbf{N \ln N - N + 1}$$



最大確率の分布

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \quad (4.13)$$

にスターリングの公式

$$\ln N! \cong N(\ln N - 1) \quad (4.14)$$

を適用

$$\begin{aligned} \ln W &\cong N(\ln N - 1) - \sum_i n_i(\ln n_i - 1) \\ &= N \ln N - N + \sum_i n_i - \sum_i n_i \ln n_i \quad (\sum_i n_i = N \text{ (4.16)を使う}) \\ &= N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \quad (i = 1, 2, \dots, s) \quad (4.15) \end{aligned}$$

最大確率の分布

$$\ln W = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \quad (4.15)$$

W が最大になる条件: $n_i \rightarrow n_i + \delta n_i$ のときの $\ln W$ の変化が 0

$$\delta(\ln W) = -\sum_i (1 + \ln n_i) \delta n_i = 0 \quad (4.17)$$

全ての n_i が独立であれば、 δn_i で微分して

$1 + \ln n_i = 0$ ($i = 1, 2, \dots, s$) が必要条件になるが . . .

($n_i = e^{-1}$: 一様分布)

実際には n_i のすべてが独立なわけではない。

「 N, E は一定」の拘束条件 $\sum_i n_i = N$ 、 $\sum_i e_i n_i = E$ が必要
(この条件のため、分布が指数関数になる)

$$\sum_i \delta n_i = 0 \quad (4.18)$$

$$\sum_i e_i \delta n_i = 0$$

制約条件下での最大化: Lagrangeの未定乗数法

関数 $f(n_1, n_2, \dots, n_i) = \ln W = N(\ln N - 1) - \sum_i n_i(\ln n_i - 1)$ に関して、2つの制約条件

$$g(n_1, n_2, \dots, n_i) = \sum_i n_i - N = 0$$

$$h(n_1, n_2, \dots, n_i) = \sum_i e_i n_i - E = 0$$

のもと、極値をとる条件を求める。

制約条件のある最大化: ラグランジュの未定乗数法によって簡単に解ける。

未知の定数, α, β (未定乗数) を使い、

$$L(n_1, n_2, \dots, n_i, \alpha, \beta) = f(n_1, n_2, \dots, n_i) - \alpha g(n_1, n_2, \dots, n_i) - \beta h(n_1, n_2, \dots, n_i)$$

を n_i で偏微分して極値となる時の n_i を求めれば良い。

$$L = N(\ln N - 1) - \sum_i n_i(\ln n_i - 1) - \alpha(\sum_i n_i - N) - \beta(\sum_i e_i n_i - E)$$

$$\frac{\partial L}{\partial n_i} = 0 \Rightarrow -\ln n_i - \alpha - \beta e_i = 0$$

$$\Rightarrow n_i = \exp(-\alpha - \beta e_i) \quad (4.22)$$

定数の決定

$$n_i = \exp(-\alpha - \beta e_i) = A \exp(-\beta e_i) \quad (4.22)$$

$e = \frac{m}{2} v^2$ の場合にMaxwell分布に一致しないといけなないので、

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

$$\sum_i n_i = N \text{ から: } n_i = \frac{N}{Z} \exp(-\beta e_i), Z = \sum_i \exp(-\beta e_i)$$

状態 $\{r_i, p_i\}$ の粒子が出現する確率: e_i だけの関数

$$f(e_i) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta e_i): \text{ Boltzmann分布}$$

本当に W が最大になる条件しか測定されないのか

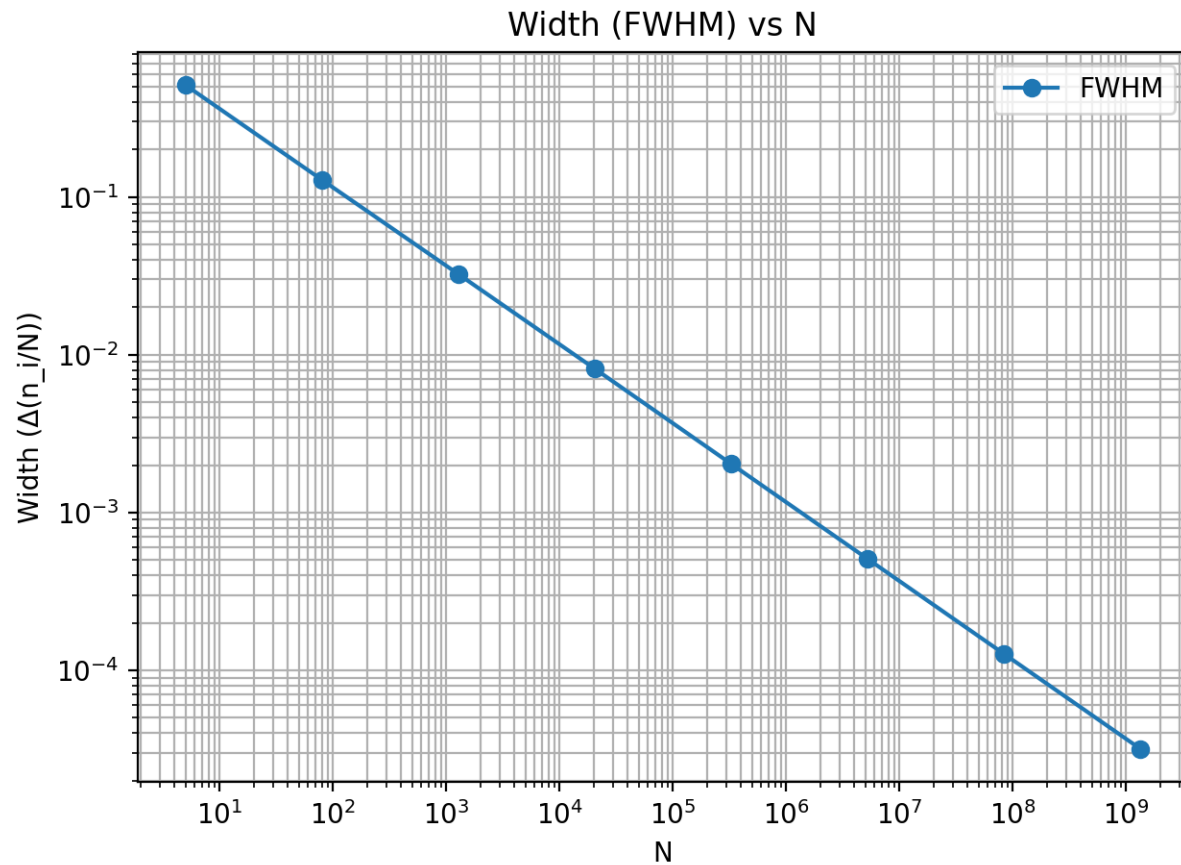
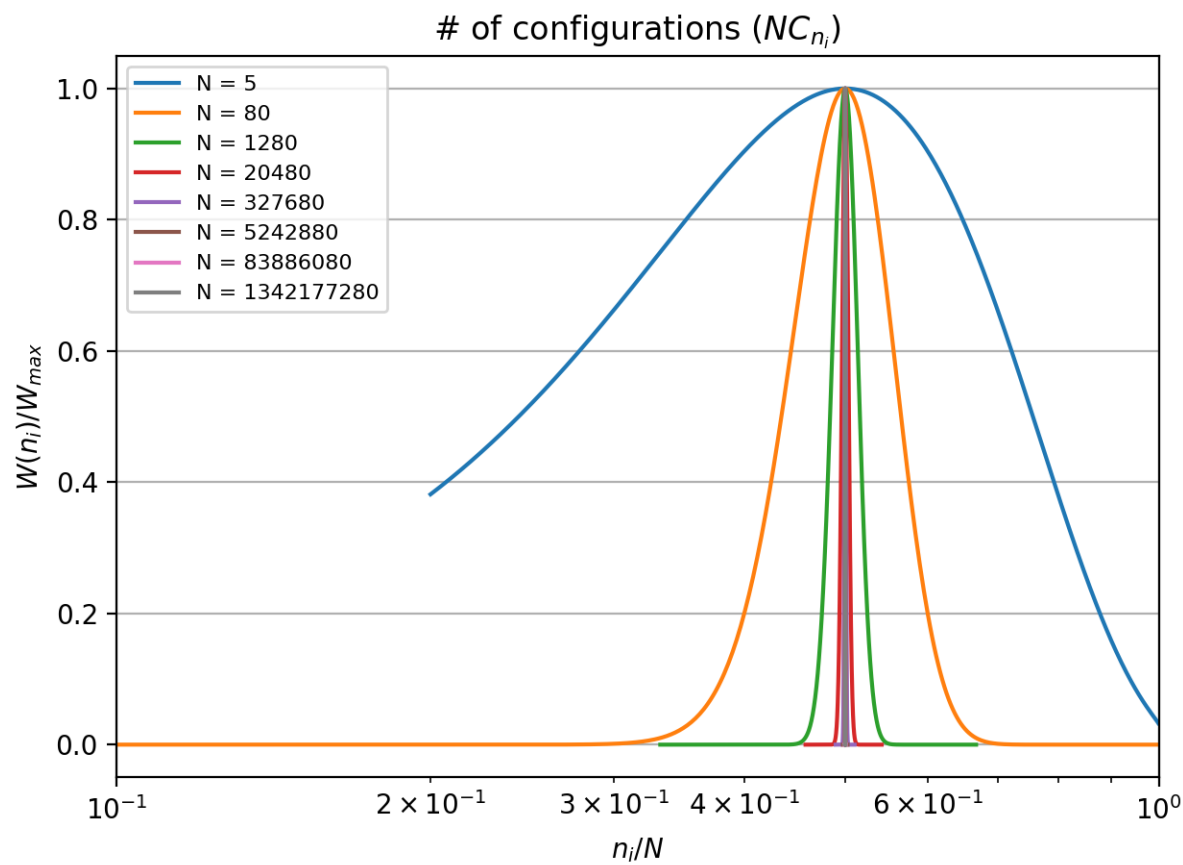
プログラム: plotW.py

粒子数 N が大きくなると、
 $W(n_i)$ の分布が急速に小さくなる

N が大きくなると、 $W(n_i)$ は正規分布に漸近する

$$\bullet W = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \sim 2^N \exp \left[-2N \left(\frac{n_1}{N} - \frac{1}{2} \right)^2 \right]$$

$$\text{平均: } \frac{n_1}{N} = \frac{1}{2}, \text{ 標準偏差: } \frac{1}{2\sqrt{N}}$$

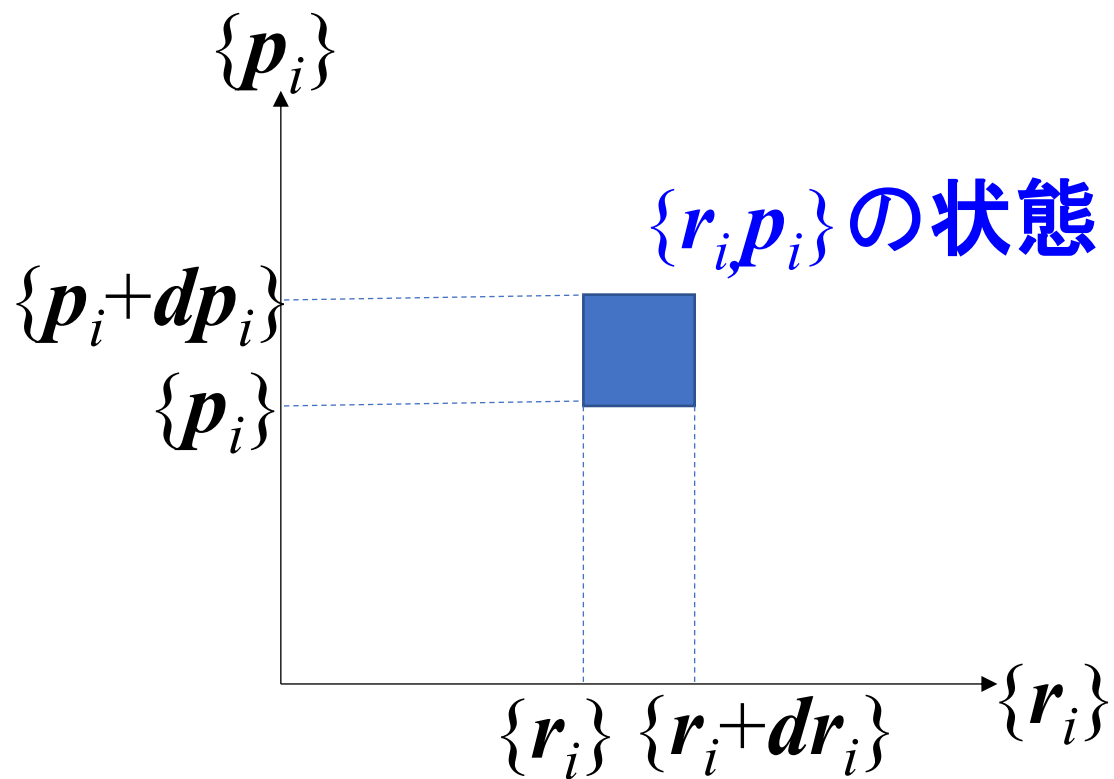


厳密に考える: 微視的状态をどう区別するか

1. N 粒子系の微視的状态を、
各粒子の $\{r_i, p_i\}$ を座標とする $6N$ 次元で表現する
2. 各粒子の状態 $\{r_i, p_i\}$ は 6次元位相空間の 1点ずつで表現できる
 μ 空間
3. N 粒子の状態 $\{r_i, p_i\}$ は $6N$ 次元位相空間の 1点で表現できる
 Γ 空間
4. 位相空間中で「同じ微視的状态」を定義し、
その「組み合わせの数」(配置数) を数える
5. 等確率の原理を使い、出現確率が最大になる微視的状态を
求め、「測定結果」と対応させる

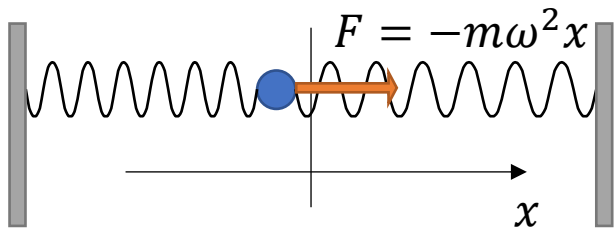
位相空間: $\{r_i, p_i\}$ を座標とする $6N$ 次元空間

$\{r_i, p_i\}$ を独立変数とする空間「位相空間」を考える



- ・ 力学的状態は位相空間の一点で表される
- ・ 位相空間全体がすべての力学的状態を網羅する
- ・ 外系と相互作用していない位相空間では、リウビウの定理により、微小体積 $dr_i dp_i$ は時間発展で変わらない

位相空間の例: 1次元調和振動子



ハミルトニアン

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (4.5)$$

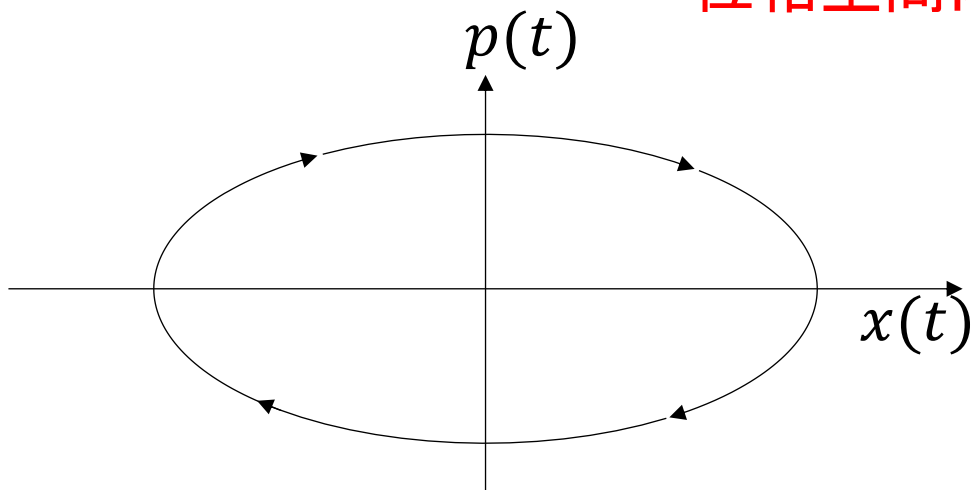
運動方程式

$$m\ddot{x} = -m\omega^2 x \quad (4.3)$$

$$\Rightarrow x(t) = A \sin(\omega t + \alpha) \quad (4.4)$$

$$p(t) = m\dot{x} = mA\omega \cos(\omega t + \alpha) \quad A: \text{振幅}, \alpha: \text{初期位相}$$

位相空間内の軌跡 $\frac{p(t)^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x(t)^2}{2} = E$ (一定): 楕円



初期値が決まると、
時間経過とともに位相空間内の交わらない軌跡を描く

初期値が異なる軌跡の集合は位相空間を埋め尽くす

μ 空間 (粒子1つの位相空間)

一粒子の位置と運動量を座標とする空間(位相空間)

x, y, z, p_x, p_y, p_z の6次元

1次元調和振動子の場合は x, p の2次元

- 個々の粒子が独立の場合 (e が一定)

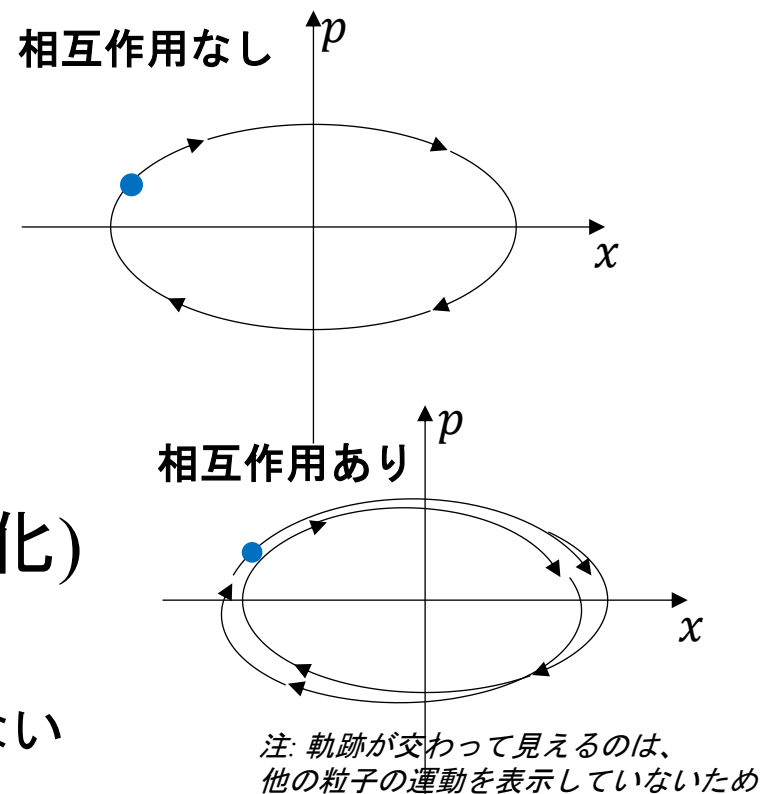
各振動子は一定の楕円(等エネルギー面)上を描く

$$\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} = \text{一定}$$

- 他の粒子と相互作用がある場合 (e が変化)

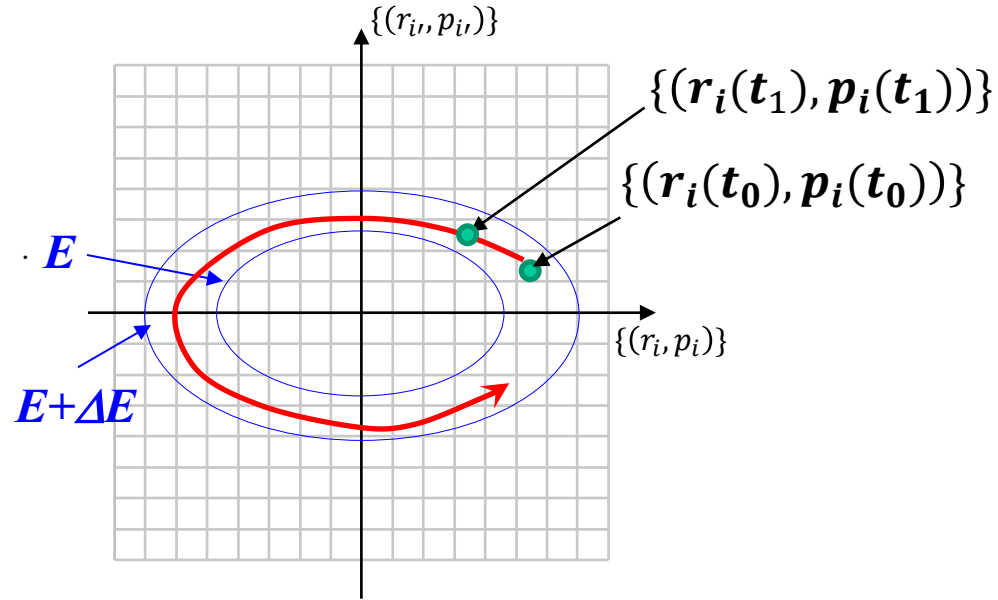
各振動子は楕円から崩れた軌道上を運動

一粒子の μ 空間では等エネルギー面になるとは限らない



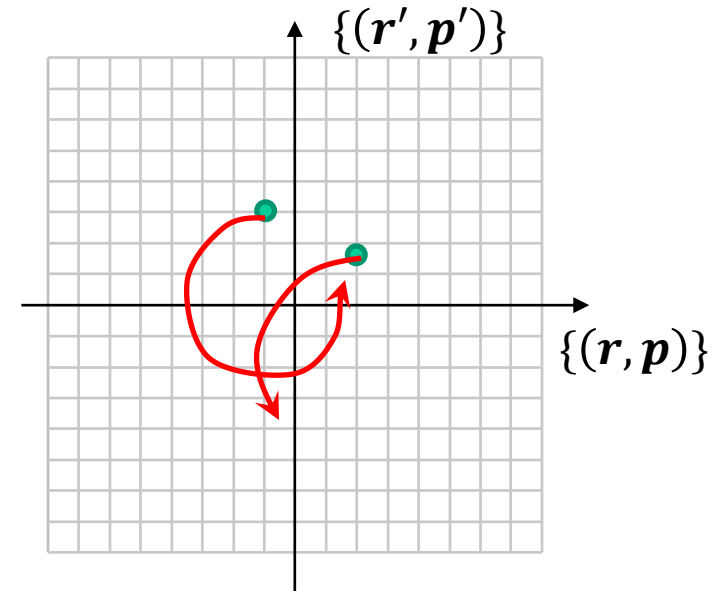
位相空間における状態の軌跡 (Trajectory)

Γ 空間 (N粒子系)



N粒子系が**正準集団**であれば
系が時間発展してもエネルギーは不変
 Γ 空間での軌跡はエネルギー一定
軌跡は交わらない

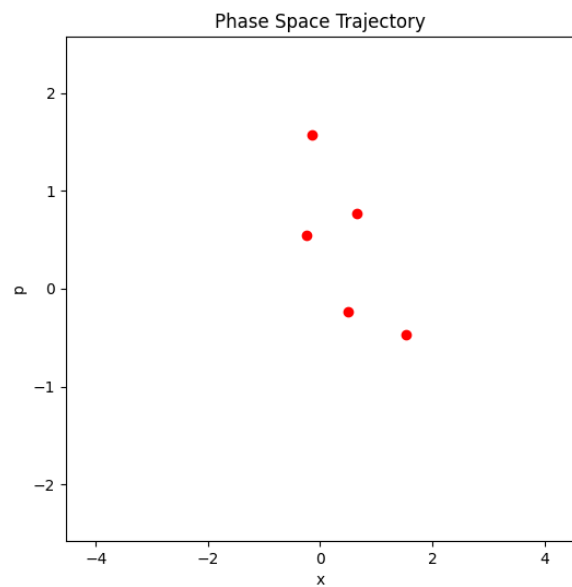
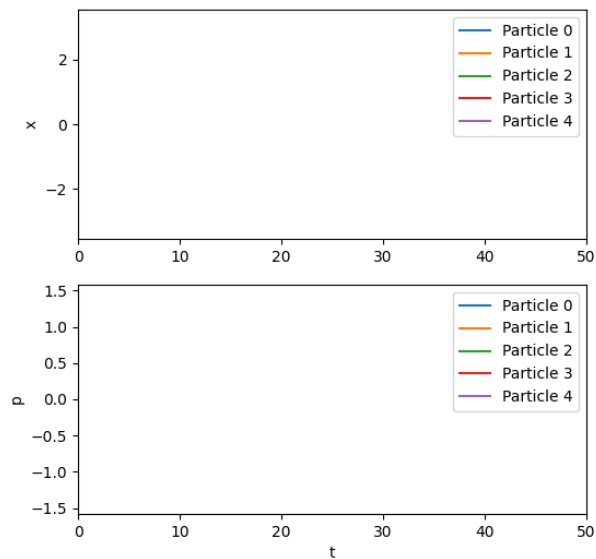
μ 空間 (1粒子)



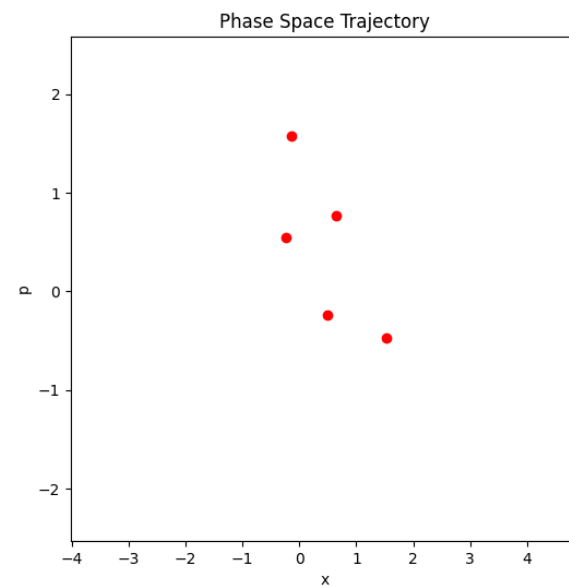
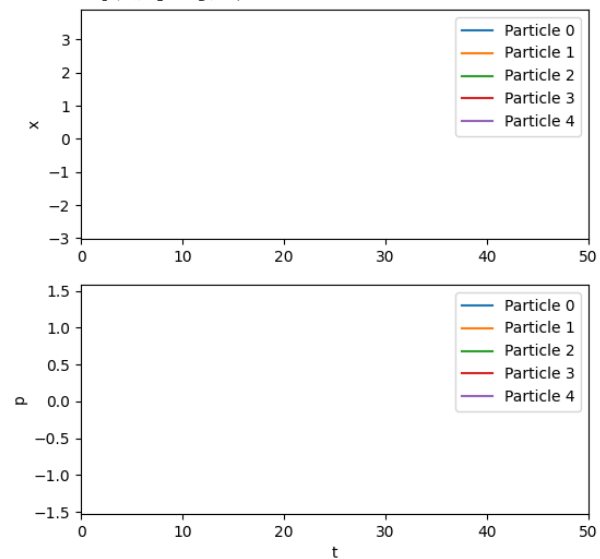
粒子間で**エネルギーの受け渡し**があれば、
 μ 空間での軌跡は**エネルギー一定**ではない
軌跡は交わることがある

trajectories.py

相互作用のない調和振動子



相互作用のある調和振動子



N 個の粒子の配置数 (状態数)

- N 個の粒子の状態 (r_i, p_i) を表す点を同一の μ 空間に重ねて表示
- μ 空間を一定の体積 v_μ の細胞に分割する
 i 番目の細胞: (r_i, p_i) 近傍の状態を持つ粒子が n_i 個存在

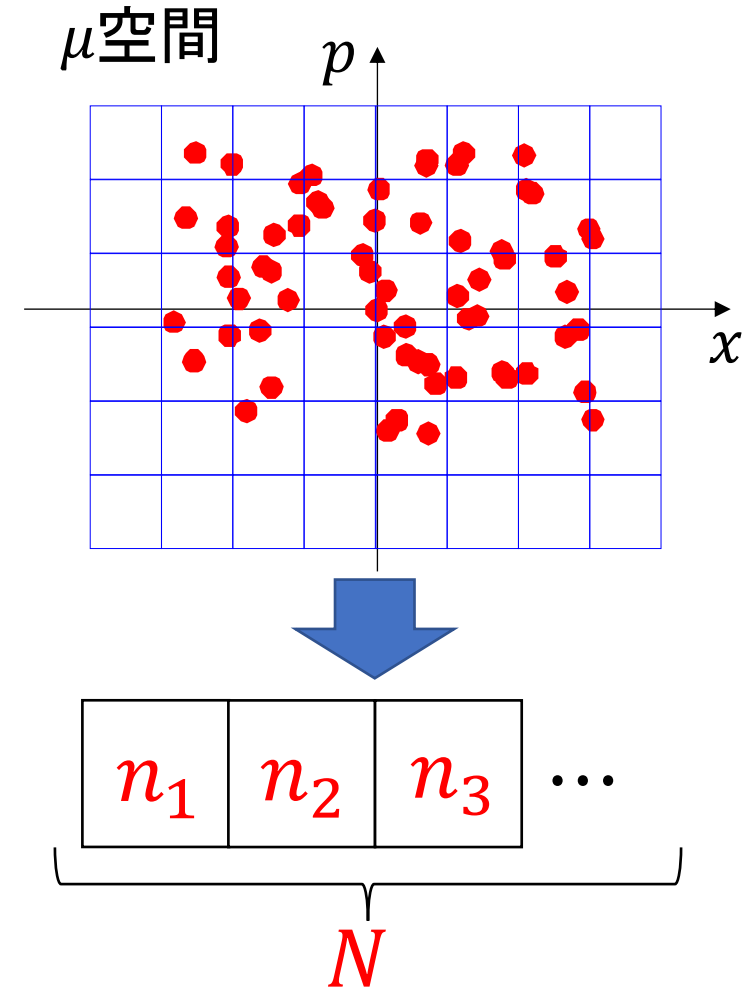
配置数 (微視的状态の数) W :

N 個の粒子の微視的状态のうち、 n_1 個が1番目の細胞に、 n_2 個が2番目の細胞に、 $\dots$ 、 n_i 個が i 番目に入る場合の数

1. 重複を許可して各細胞に粒子を割り振る場合の数は $N!$ だが $\dots$
2. 各細胞の中で粒子を入れ替えても配置は変わらない。
重複分の $n_i!$ で割る

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_i! \dots} \quad (4.12)$$

位相空間を細胞に分けると、
巨視的に同じ微視的状态の数を数えられる



厳密に考える: 微視的状态が現れる確率は？

最初の議論では簡単化していた

- (a) 系の微視的状态 i を区別できる
- (b) それぞれの微視的状态にある粒子の数 n_i を数えられる
- (c) 暗黙の仮定: それぞれの微視的状态が出現する確率は等しいとして最大の W の微視的状态が測定されとした

微視的状态が**出現する (測定される) 確率**はどうするか

古典統計力学には大きな仮説がある

多数の粒子の運動を解析する方法

1. 全ての粒子に関する運動方程式を解き、
運動の時間変化を調べ、**時間平均**を求める
 $N_A \sim 10^{23}$ 個の粒子の方程式を正確に解くことはできない
2. 個々の粒子の運動を理解することはあきらめ、
取りえる状態のと統計母集団 (アンサンブル) をつくり、
集団平均を求める

測定されるのは 1. の時間平均

2. の集団平均が時間平均に一致しないと意味がない

§ 4.3 エルゴード仮説と等確率 (等重率) の原理

古典統計力学では、時間平均が集団平均に一致するためには、次の2つの仮定(公理)が必要条件 (**量子統計力学**ではもっと単純になる)

仮定1: エルゴード仮説: 等エネルギーの状態同士は等価

十分長い時間の運動により、位相空間における軌跡は等エネルギー面上の全ての点を一様の確率で通過する

**系が時間発展して運動するとき、
位相空間中の取りうる等エネルギー状態を同じ確率で通過する**

エルゴード仮説が成立する例: 東京大学工学教程 基礎系物理学 統計力学I 宮下、今田著 (丸善出版 2019年)

位相空間で、「一定の ΔE の幅で囲まれる体積」を同じにすることで 位相空間平均 = 長時間平均とできることを説明

§ 4.3 エルゴード仮説と等確率 (等重率) の原理

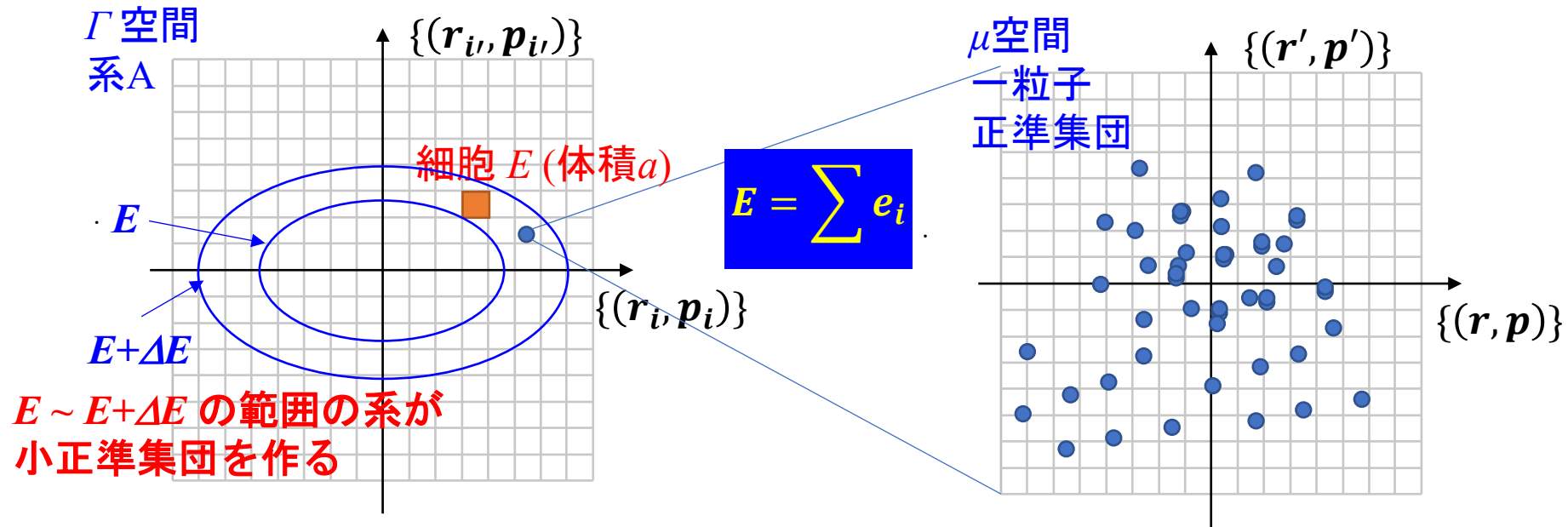
古典統計力学では、時間平均が集団平均に一致するためには、次の2つの仮定(公理)が必要条件 (量子統計力学ではもっと単純になる)

条件2: 等確率 (等重率) の原理: 微視的状态と出現確率を結び付ける

孤立した平衡状態の系について、位相空間で一定のエネルギー幅 ΔE で同じ体積を占める微小状態はどれも等しい確率で現れる
(リウビルの定理 (位相空間の体積は時間変化で保存される) が一つの根拠)

位相空間で同じ体積を占める微視的状态が現れる確率は等しい

どの状態が観測されるのか: 等確率の原理と小正準集団



Γ空間には多くの微視的状态がある: どの状態が観測されるのか

等確率の原理: エネルギーが等しい状態の出現確率は $W v_\mu^{6N}$ に比例する
(v_μ^{6N} : Γ空間の細胞の体積)

異なるエネルギーを持つ状態の出現確率は分からないが、
同じエネルギーの状態が出現する確率は等しい

⇒ 体積 v_μ^{6N} は等しいので、配置数 W が最大になる細胞が観測される

ここで、最初の話につながります: 最大確率の分布

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_i!} \quad (4.12)$$

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \quad (4.13)$$

$$\text{スターリングの公式: } \ln N! \cong N(\ln N - 1) \quad (4.14)$$

$$\ln W \cong N(\ln N - 1) - \sum_i n_i(\ln n_i - 1) = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \quad (4.15)$$

$$W \text{ が最大になる条件: } \delta(\ln W) = -\sum_i (1 + \ln n_i) \delta n_i = 0 \quad (4.17)$$

$$\text{拘束条件: } \sum_i n_i = N, \sum_i e_i n_i = E$$

ラグランジュの未定乗数法:

$$L = N(\ln N - 1) - \sum_i n_i(\ln n_i - 1) - \alpha(\sum_i n_i - N) - \beta(\sum_i e_i n_i - E)$$

$$\frac{\partial L}{\partial n_i} = 0 \Rightarrow -\ln n_i - \alpha - \beta e_i = 0$$

$$\Rightarrow n_i = \exp(-\alpha - \beta e_i) \quad (4.22)$$

定数の決定

$$n_i = \exp(-\alpha - \beta e_i) = A \exp(-\beta e_i) \quad (4.22)$$

$e = \frac{m}{2} v^2$ の場合にMaxwell分布に一致しないといけないので、

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

$$\sum_i n_i = N \text{ から: } n_i = \frac{N}{Z} \exp(-\beta e_i), \quad Z = \sum_i \exp(-\beta e_i)$$

状態 $\{r_i, p_i\}$ の粒子が出現する確率: e_i だけの関数

$$f(e_i) = \frac{1}{Z} \sum_i \exp(-\beta e_i): \text{ Boltzmann分布}$$

分配関数 (状態和)

Boltzmann分布:

$$f(e_i) = \frac{1}{Z} \sum_i \exp(-\beta e_i)$$

$$n_i = \exp(-\alpha - \beta e_i) = \frac{N}{Z} \exp(-\beta e_i)$$

$$Z = \sum_i \exp(-\beta e_i): \text{分配関数 (状態和)}$$

§ 4.6 分配関数は便利

分配関数 $Z = \sum_i \exp(-\beta e_i)$

$Z_{tot} = Z^N$ (分配関数の乗法公式は後述)

$$\frac{d(\ln Z_{tot})}{d\beta} = N \frac{dZ_{tot}}{Z_{tot} d\beta} = -N \frac{\sum_i e_i \exp(-\beta e_i)}{\sum_i \exp(-\beta e_i)} = -N \langle e \rangle \quad (4.38)$$

$$U = N \langle e \rangle = - \frac{d(\ln Z_{tot})}{d\beta} = k_B T^2 \frac{d(\ln Z_{tot})}{dT} \quad (\text{内部エネルギー } U = N \langle e \rangle)$$

$$\Rightarrow d(-k_B \ln Z_{tot}) = -N \langle e \rangle \frac{dT}{T^2} \Rightarrow d(-k_B \ln Z_{tot}) = -U \frac{dT}{T^2}$$

熱力学のGibbs-Helmholtzの式: $d\left(\frac{F}{T}\right) = -U \frac{dT}{T^2}$

$$F = -k_B T \ln Z \quad (4.41)$$

$$S = -\frac{F-U}{T} = k_B \ln Z + \frac{U}{T} = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln Z)$$

分配関数が計算できれば U, F, S が即座にわかる