

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

補足資料

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

$$I_0(a) = \int_0^\infty e^{-ax} dx = \frac{1}{a}$$

$$I_1(a) = \int_0^\infty x e^{-ax} dx = -\frac{d}{da} \int_0^\infty e^{-ax} dx = \frac{1}{a^2}$$

$$I_2(a) = \int_0^\infty x^2 e^{-ax} dx = -\frac{d}{da} I_1(a) = \frac{2}{a^3}$$

$$I_{1/2}(a) = \int_0^\infty x^{1/2} e^{-ax} dx = \int_0^\infty (t/a)^{1/2} e^{-t} dt = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

$$I_{3/2}(a) = \int_0^\infty x^{3/2} e^{-ax} dx = -\frac{d}{da} \int_0^\infty x^{1/2} e^{-ax} dx = \frac{1}{2} \frac{\pi^{1/2}}{a^{3/2}}$$

$$I_{5/2}(a) = \int_0^\infty x^{5/2} e^{-ax} dx = -\frac{d}{da} I_{3/2}(a) = \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{\pi^{1/2}}{a^{5/2}}$$

$$\Gamma\text{関数} \quad I_{s-1}(1) = \Gamma(s) = \int_0^\infty x^{s-1} e^{-x} dx \quad (s > 0) \quad (3.39)$$

$$\Gamma(n) = (n-1)! \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$$\Gamma(s+1) = s\Gamma(s) \quad * \text{階乗}(n!) \text{の実数バージョン}$$

$$\Gamma(1) = I_0(1) = 0! = 1 \quad \Gamma(2) = I_1(1) = 1! = 1 \quad \Gamma(3) = I_2(1) = 2! = 2$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \pi^{1/2} \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = I_{1/2}(1) = \Gamma\left(\frac{1}{2} + 1\right) = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} \pi^{1/2} \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = I_{3/2}(1) = \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3}{4} \pi^{1/2}$$

Gauss関数の積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\alpha x^2) = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\alpha > 0)$$

$$\int_0^{\infty} dx x \exp(-\alpha x^2) = -\frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} dx \frac{d}{d\alpha} \exp(-\alpha x^2) = -\frac{1}{2\alpha} [\exp(-\alpha \infty^2) - \exp(-\alpha 0^2)] = \frac{1}{2\alpha}$$

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

Gauss積分 $I = \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\alpha x^2)$ の導出:

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\alpha x^2) \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(-\alpha y^2) \int_{-\infty}^{\infty} dx dy \exp(-\alpha(x^2 + y^2))$$

2次元極座標へ変換: $r^2 = x^2 + y^2$, $dx dy = 2\pi r dr$, 積分範囲 $r = [0, \infty]$

$$I^2 = \int_0^{\infty} dr 2\pi r \exp(-\alpha r^2) = 2\pi \cdot \left(-\frac{1}{2\alpha}\right) [\exp(-\alpha \infty^2) - \exp(-\alpha 0^2)] = \frac{\pi}{\alpha}$$

$$\times I = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$$

課題 2025/10/10

簡単な例: 最小化/最大化する関数: $F(x, y) = x + y$

制約条件 $: g(x, y) = x^2 + 2y^2 - 1 = 0$

$F(x, y) = x + y = \pm\sqrt{1 - 2y^2} + y$ を最小化/最大化してもいいが...

Lagrangeの未定乗数法: $L(x, y) = x + y - \lambda(x^2 + 2y^2 - 1)$ を最小化/最大化

$$\Rightarrow \frac{\partial L}{\partial x} = 1 - 2\lambda x = 0 \quad \frac{\partial L}{\partial y} = 1 - 4\lambda y = 0 \quad \frac{\partial L}{\partial \lambda} = x^2 + 2y^2 - 1 = 0$$

$$\Rightarrow x = \frac{1}{2}\lambda^{-1} \quad y = \frac{1}{4}\lambda^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{制約条件 } x^2 + 2y^2 - 1 = \lambda^{-2} \left[\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 2\left(\frac{1}{4}\right)^2 \right] - 1 = \lambda^{-2} \frac{3}{8} - 1 = 0$$

$$\lambda^{-1} = \pm 2\sqrt{\frac{2}{3}} \Rightarrow x = \pm\sqrt{\frac{2}{3}} \quad y = \pm\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}$$

制約条件のある最大化／最小化問題を簡単に解ける

Lagrangeの未定乗数法の図解説明

問題: 2変数 (x, y) について、 $g(x, y) = 0$ の束縛条件のもとで $F(x, y)$ を最大あるいは最小にする (x, y) を求めよ

Lagrangeの未定乗数法:

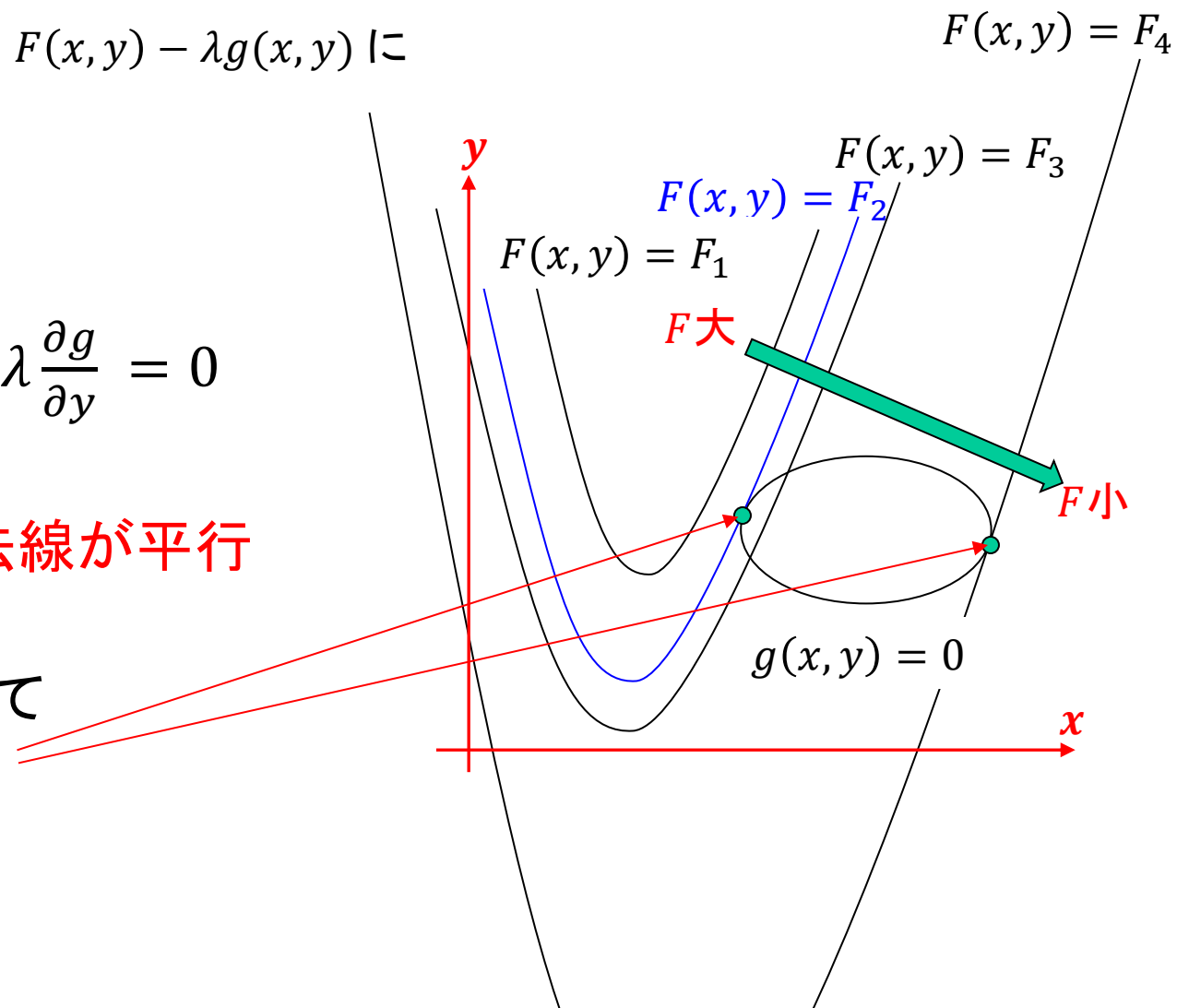
- ・ λ を未知の定数 (未定乗数) とし、 $L(x, y) = F(x, y) - \lambda g(x, y)$ について、 $\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{\partial L}{\partial y} = \frac{\partial L}{\partial \lambda} = 0$ を解けばよい

簡単な幾何学的証明:

$$\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial x} - \lambda \frac{\partial g}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial L}{\partial y} = \frac{\partial F}{\partial y} - \lambda \frac{\partial g}{\partial y} = 0$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \frac{\partial F}{\partial x} \\ \frac{\partial F}{\partial y} \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \frac{\partial g}{\partial x} \\ \frac{\partial g}{\partial y} \end{pmatrix} : \text{接線の法線が平行}$$

$F(x, y)$ と $\lambda g(x, y)$ が接線を共有して
接した点 (x, y) において
 $F(x, y)$ が極値を取る



Lagrangeの未定乗数法: 証明

$\{x_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, n$) の n 個の変数を持つ関数 $f(x_i)$ の極大、極小点を求める時、 $f(x_i)$ の微小変化 δf は

$$\delta f = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \delta x_i \quad (1)$$

と書ける。 $\{x_i\}$ が独立ならば全ての x_i について $\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0$ の連立方程式を求めればよい。

$\{x_i\}$ 間に束縛条件 $g(\{x_i\}) = 0$ がある場合、独立な変数の数は $n - 1$ であり、 $\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0$ の独立な方程式 $n - 1$ 個と $g(\{x_i\}) = 0$ の連立方程式を解けばよい。

Lagrangeの未定乗数法では、束縛条件に組み合わせて未知変数 λ を導入することで、 $\{x_i\}$ のすべてが独立変数であるかのように扱うことができる。
束縛条件から

$$\delta g = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \delta x_i = 0 \quad (2)$$

が得られるので、式 (1) にこの式の λ 倍したものを加えると、

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \right\} \delta x_i = 0 \quad (3)$$

が得られる。この式から、 $\left(\frac{\partial g}{\partial x_j} \right) \neq 0$ の x_j を選ぶことで λ には

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_j} \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \lambda = - \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) / \left(\frac{\partial g}{\partial x_j} \right) \quad (4)$$

の解があることが証明できる。この関係から

$$\sum_{i \neq j}^n \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \right\} \delta x_i = 0 \quad (5)$$

と変形される。ここで、 δx_j が他の δx_i で表されるとするならば、 δx_j 以外の δx_i は独立であるので、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) = 0 \quad (i \neq j) \quad (6)$$

を解けばいい。これに (4) の条件を入れると

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) = 0 \quad (i = 1, \dots, n) \quad (7)$$

を解けばよいことになる。

Lagrangeの未定乗数法: まとめ

問題: 変数の組 $\{x_i\}$ について、複数の束縛条件 $g_j(x_i) = 0$ のもとで $F(x_i)$ を最大あるいは最小にする $\{x_i\}$ を求めよ

Lagrangeの未定乗数法:

1. λ_j を未知の定数 (未定乗数) とする
 2. $L(x_j) = F(x_i) - \sum_j \lambda_j g_j(x_j)$ をつくる
 3. $\frac{\partial L}{\partial x_i} = \frac{\partial L}{\partial \lambda_j} = 0$ の連立方程式を解く
- ・ 束縛条件と同じ数の未知数を導入することで、変数すべてが独立に扱えるようにする
=> 束縛条件が複雑な場合にも、簡単に解ける場合がある
 - ・ $\{x_i\}$ に λ_j が入る形の解が容易に得られる場合が多い
=> 束縛条件や他の方程式から λ_j を決める

物理などの問題では、 λ_j に物理的な意味のある量が対応することも多い

Newtonの運動方程式

$$\mathbf{F} = m \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}$$

- ・デカルト座標以外では表式が変わる場合がある
 - ・力の概念がはっきりしない
- ⇒ エネルギーの方が基本的な物理概念

一般化座標 $\mathbf{r} = \mathbf{r}(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$

ラグランジアン $L = T - V$
(Lagrangian) T : 運動エネルギー V : ポテンシャルエネルギー

一般化(正準)運動量 $p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r}$

オイラー・ラグランジの方程式 $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r} - \frac{\partial L}{\partial q_r} = 0$

解析力学: 一般化座標と一般化運動量

- ・ 力よりもエネルギーの方が本質的な物理量である \Rightarrow 力学の再構築
- ・ 最小作用の原理

\Rightarrow ラグランジアン $L = K - U$ (4.8)

K : 体系の全運動エネルギー K

U : 体系の全位置エネルギー U

座標 (q_1, q_2, \dots, q_f) と速度 $(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f)$ の関数

- ・ 一般化座標: q_1, q_2, \dots, q_f (f : 運動の自由度)
直交座標に限らず、各粒子の位置を決める座標
- ・ 一般化速度: $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f$
- ・ 一般化運動量: $p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}$ (4.9)

q_j に共役な運動量

- ・ ハミルトニアン (ラグランジアンの Legendre 変換)

$$H(q, p) = \sum_j p_j \dot{q}_j - L \quad (4.10)$$

体系全体のもつ力学的エネルギー

解析力学: ラグランジ形式

- ・ 力よりもエネルギーの方が本質的な物理量である => 力学の再構築
- ・ 最小作用の原理

=> ラグランジアン $L(q_i, \dot{q}_i) = K(q_i, \dot{q}_i) - U(q_i, \dot{q}_i)$ (4.8)

K : 体系の全運動エネルギー K

U : 体系の全位置エネルギー U

座標 (q_1, q_2, \dots, q_f) と速度 $(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f)$ の関数

- ・ デカルト座標以外で簡単に解ける: オイラー・ラグランジの方程式

一般化座標: q_1, q_2, \dots, q_f (f : 運動の自由度)

直交座標に限らず、各粒子の位置を決める座標

一般化速度: $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r} - \frac{\partial L}{\partial q_r} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dt} p_r = - \frac{\partial U}{\partial q_r} = F$$

一般化運動量: $p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}$: q_j に共役な運動量 (4.9)

- ・ L の対称性から保存則が導出される: ネーターの定理

ハミルトン形式

ハミルトニアン:

全エネルギーを座標 q 、運動量 p の関数として表したもの

$$H(q, p) = \sum_j p_j \dot{q}_j - L (= \sum_j \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \dot{q}_j - L) \quad (4.10)$$

(ラグランジアン Legendre 変換)

・ハミルトンの正準運動方程式

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p}, \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} \quad (4.6)$$

- ・系の力学的状態は 座標と 運動量で指定できる
- ・座標と運動量は独立な変数として扱う

デカルト座標でのラグランジ方程式

$$L = T - V \quad \text{一般化(正準)運動量} \quad p_r = \partial L / \partial \dot{q}_r$$

$$\text{オイラー・ラグランジの方程式} \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r} - \frac{\partial L}{\partial q_r} = 0$$

デカルト座標

$$L = \frac{m}{2} \dot{x}^2 - V(x)$$

$$p_x = \partial L / \partial \dot{q}_x = m \dot{x}$$

$$m \frac{d}{dt} \dot{x} + \frac{\partial}{\partial x} V(x) = 0 \quad \text{Newtonの運動方程式}$$

デカルト座標でのハミルトン方程式

$$L = T - V \quad \text{一般化(正準)運動量} \quad p_r = \partial L / \partial \dot{q}_r$$

$$H = T + V$$

ハミルトンの運動方程式

$$\frac{\partial q_r}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p_r} \quad \frac{\partial p_r}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial q_r}$$

デカルト座標

$$H = \frac{1}{2m} p_x^2 + V(x) \quad \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{p_x}{m} \quad \frac{\partial p_r}{\partial t} = -\frac{\partial V(x)}{\partial x}$$

$$m \frac{\partial^2}{\partial t^2} x = -\frac{\partial V(x)}{\partial x} \quad \text{Newtonの運動方程式}$$

極座標でのラグランジ方程式

デカルト座標 (x, y, z) と極座標 (r, θ, φ) :

$$x = r \cos \theta \cos \varphi \quad y = r \cos \theta \sin \varphi \quad z = r \sin \theta$$

$$\dot{x}^2 = (\dot{r} \cos \theta \cos \varphi + r \dot{\theta} \sin \theta \cos \varphi + r \dot{\varphi} \cos \theta \sin \varphi)^2$$

$$\dot{y}^2 = (\dot{r} \cos \theta \sin \varphi + r \dot{\theta} \sin \theta \sin \varphi - r \dot{\varphi} \cos \theta \cos \varphi)^2$$

$$\dot{z}^2 = (\dot{r} \sin \theta - r \dot{\theta} \cos \theta)^2$$

$$\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 = \dot{r}^2 + (r \cos \theta \cdot \dot{\varphi})^2 + (r \dot{\theta})^2$$

$$L = \frac{m}{2} \left(\dot{r}^2 + (r \cos \theta \cdot \dot{\varphi})^2 + (r \dot{\theta})^2 \right) - V(r, \varphi, \theta)$$

$$p_r = \partial L / \partial \dot{r} = m \dot{r}$$

$$p_\theta = \partial L / \partial \dot{\theta} = m r^2 \dot{\theta}$$

$$p_\varphi = \partial L / \partial \dot{\varphi} = m r^2 \cos^2 \theta \cdot \dot{\varphi}$$

オイラー・ラグランジの方程式 $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r} - \frac{\partial L}{\partial q_r} = 0$

極座標でのラグランジ方程式

$$x = r \cos \theta \cos \phi$$

$$y = r \cos \theta \sin \phi$$

$$z = r \sin \theta$$

$$p_r = \partial L / \partial \dot{q}_r$$

$$p_r = \partial L / \partial \dot{r} = m\dot{r}$$

$$p_\phi = \partial L / \partial \dot{\phi} = mr^2 \cos^2 \theta \cdot \dot{\phi}$$

$$p_\theta = \partial L / \partial \dot{\theta} = mr^2 \dot{\theta}$$

$$L = \frac{m}{2} \left(\dot{r}^2 + (r \cos \theta \cdot \dot{\phi})^2 + (r \dot{\theta})^2 \right) - V(r, \phi, \theta)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r} - \frac{\partial L}{\partial q_r} = 0$$

$$m \frac{d}{dt} \dot{r} \boxed{- mr(\cos^2 \theta \cdot \dot{\phi}^2 + \dot{\theta}^2)} + \frac{\partial V}{\partial r} = 0$$

遠心力

$$m \frac{d}{dt} (r^2 \dot{\theta}) - mr^2 \cos \theta \sin \theta + \frac{\partial V}{\partial \theta} = 0$$

$$m \frac{d}{dt} (r^2 \cos^2 \theta \cdot \dot{\phi}) + \frac{\partial V}{\partial \phi} = 0$$

極座標でのハミルトニアン

1. ラグランジアンからの導出:

$$H = H(q, p) = \sum p_j \dot{q}_j - L = T + V$$

$$p_r = \partial L / \partial \dot{r} = m \dot{r} \quad p_\varphi = \partial L / \partial \dot{\varphi} = m r^2 \cos^2 \theta \cdot \dot{\varphi} \quad p_\theta = \partial L / \partial \dot{\theta} = m r^2 \dot{\theta}$$

$$H = \frac{1}{2m} \left(\underbrace{p_r^2}_{\text{並進エネルギー}} + \underbrace{\left(\frac{p_\varphi}{r \cos \theta} \right)^2 + \left(\frac{p_\theta}{r} \right)^2}_{\text{回転エネルギー}} \right) + V(r, \varphi, \theta)$$

2. デカルト座標 (x, y, z) から極座標 (r, θ, φ) への変換による導出:

$$x = r \cos \theta \cos \varphi \quad y = r \cos \theta \sin \varphi \quad z = r \sin \theta$$

$$\dot{x}^2 = \left(\dot{r} \cos \theta \cos \varphi + r \dot{\theta} \sin \theta \cos \varphi + r \dot{\varphi} \cos \theta \sin \varphi \right)^2$$

$$\dot{y}^2 = \left(\dot{r} \cos \theta \sin \varphi + r \dot{\theta} \sin \theta \sin \varphi - r \dot{\varphi} \cos \theta \cos \varphi \right)^2$$

$$\dot{z}^2 = \left(\dot{r} \sin \theta - r \dot{\theta} \cos \theta \right)^2$$

$$\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 = \dot{r}^2 + (r \cos \theta \cdot \dot{\varphi})^2 + (r \dot{\theta})^2$$

$$H = \frac{1}{2} m \left(\dot{r}^2 + (r \cos \theta \cdot \dot{\varphi})^2 + (r \dot{\theta})^2 \right) + V(r, \varphi, \theta)$$

$$= \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \left(\frac{p_\varphi}{r \cos \theta} \right)^2 + \left(\frac{p_\theta}{r} \right)^2 \right) + V(r, \varphi, \theta)$$

講義資料

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I (Boltzmann分布)

(神谷)

第04回 10/14 Boltzmann分布、古典統計力学の応用I

(神谷)

第05回 10/17 古典統計力学の問題、正準理論、量子統計力学I

(神谷)

第06回 10/21 大正準理論、量子統計力学

(神谷)

第07回 10/24 休講

(神谷)

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)

(神谷)

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)

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

前半の出題範囲

講義資料ダウンロード:

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

- ・ 出題範囲は基本的に教科書の範囲
- ・ 基本的な考え方の理解を重視
- ・ 数式展開を暗記しないといけない問題は出さない。
- ・ ただし、基本的な考え方に必要な数式、たとえば
 W 、Stirlingの式、Boltzmannの原理、統計分布関数の形と使い方、
は出題範囲。
- ・ 公式を覚えていないとわからない(不定)積分などは試験問題中で与える

統計力学(C) 前半の習得目標

- ・ 統計分布関数の考え方: 等確率の原理、最大配置数
位相空間、小正準集団、正準集団、大正準集団
- ・ 統計力学の問題の解き方: 統計分布関数、分配関数の使い方
自由エネルギー
- ・ エネルギー等分配則

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

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

分子動力学法: 数百万原子程度は実行可能

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

時間平均から統計平均へ

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

- 異なる微視的状态 X の系を集めた統計集団
「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

アンサンブルの変数は何を取るべきか

異なる微視的状态 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

なぜ位置と運動量 r_i, P_i なのか: 1つの説明

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

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_i 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

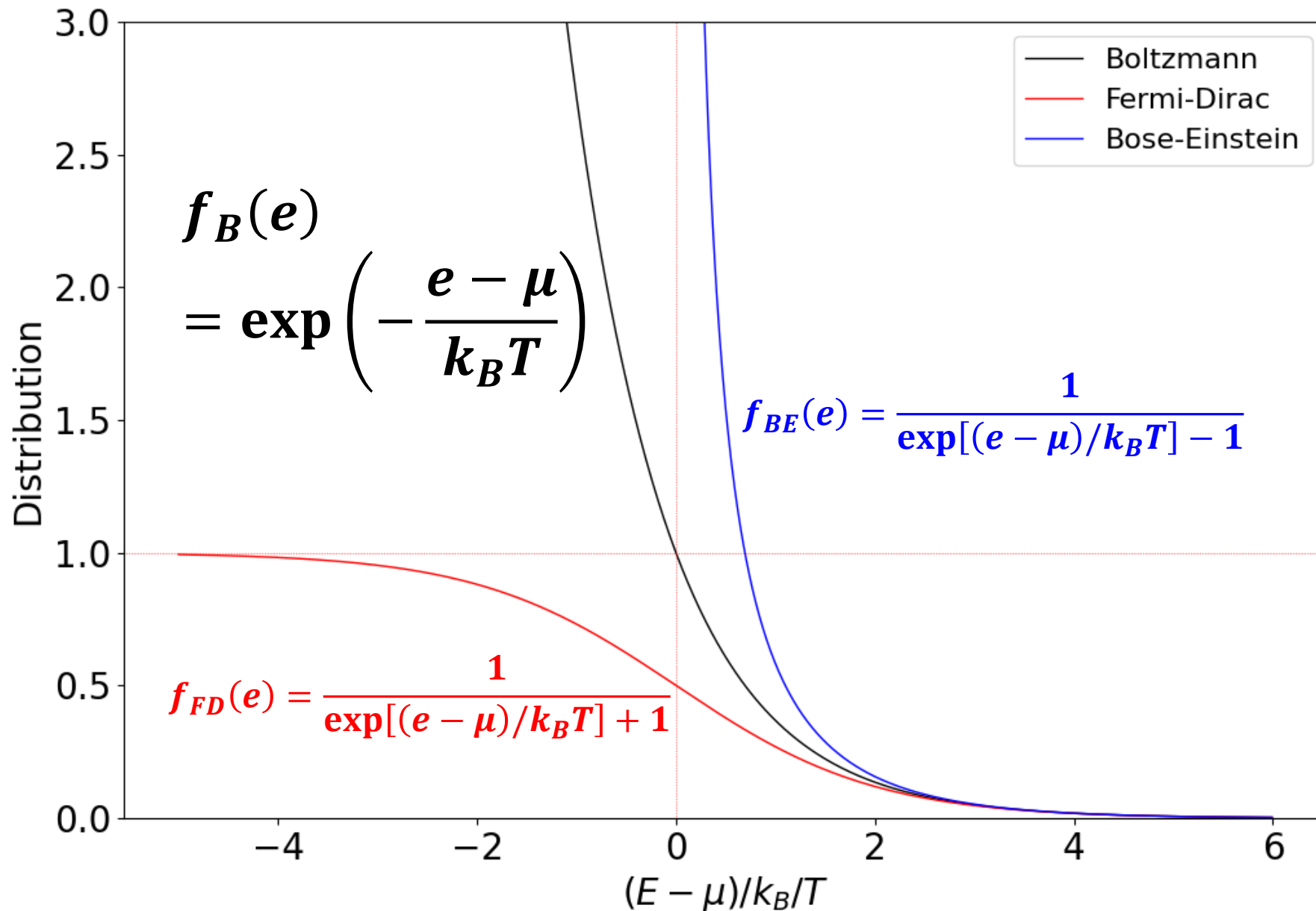
r_i, p_i でもよい: $\{r_i, P_i\}$ を独立変数とする空間「位相空間」を考える

* 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

【重要】 統計分布関数: 前半で一番重要なこと



経済物理学: Boltzmannマネーゲーム: 総額が一定の時

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

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

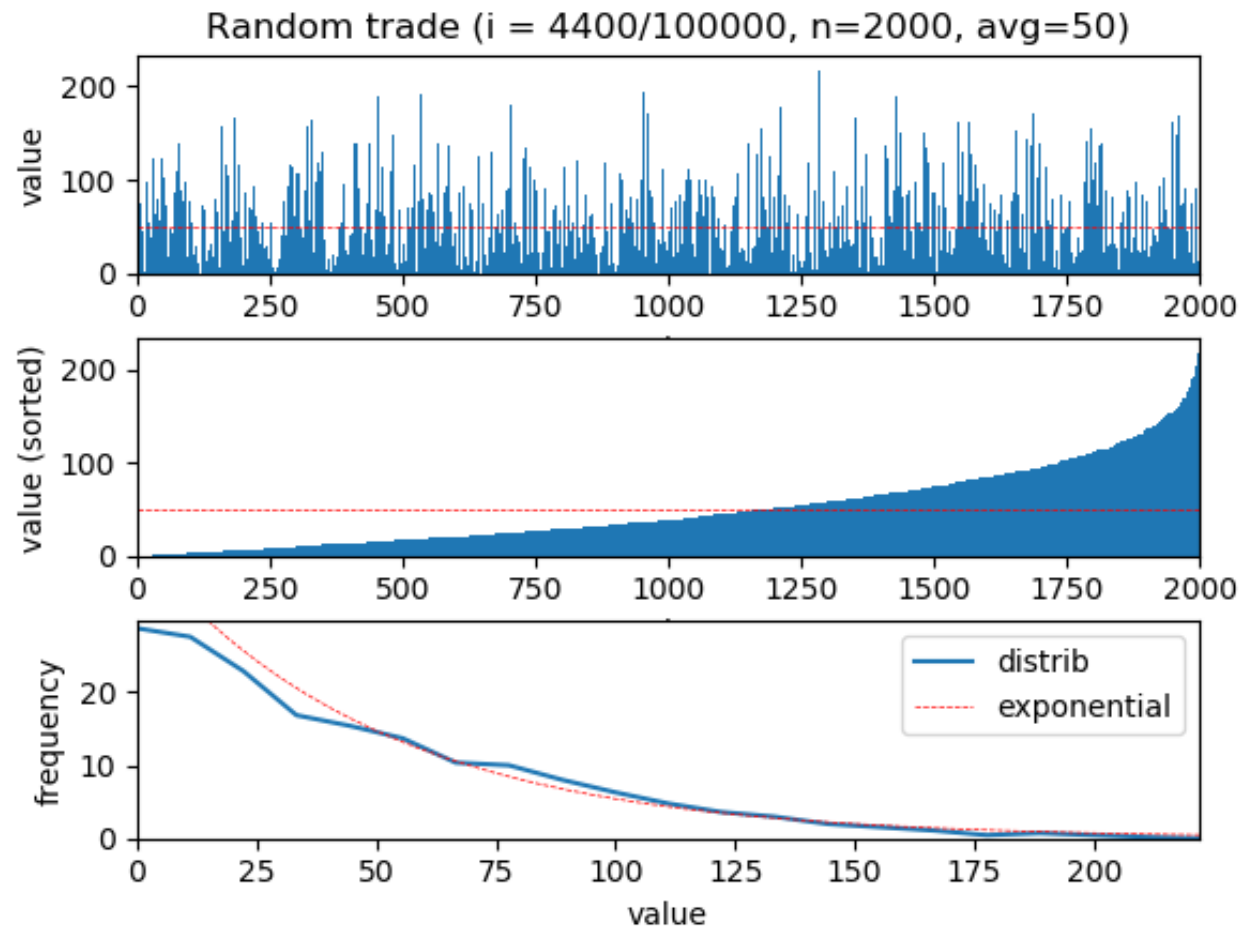
下段: 青線 金額に関する分布関数。

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 $f(m) = A \exp(-bm)$

$$b = 1 / \langle m \rangle$$

$$A = Nb$$

右図は、4400回の交換サイクル終了時の結果



総額が一定でないの時

平均値が十分大きければ、正規分布に漸近する

Pythonプログラム: `randommoney.py`

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

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

使用例: `python randommoney.py 200 1000 1 10000 100 21`

200人が、最初に1000ドルずつもっていて(この金額が大きくなないと正規分布にならない)、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。

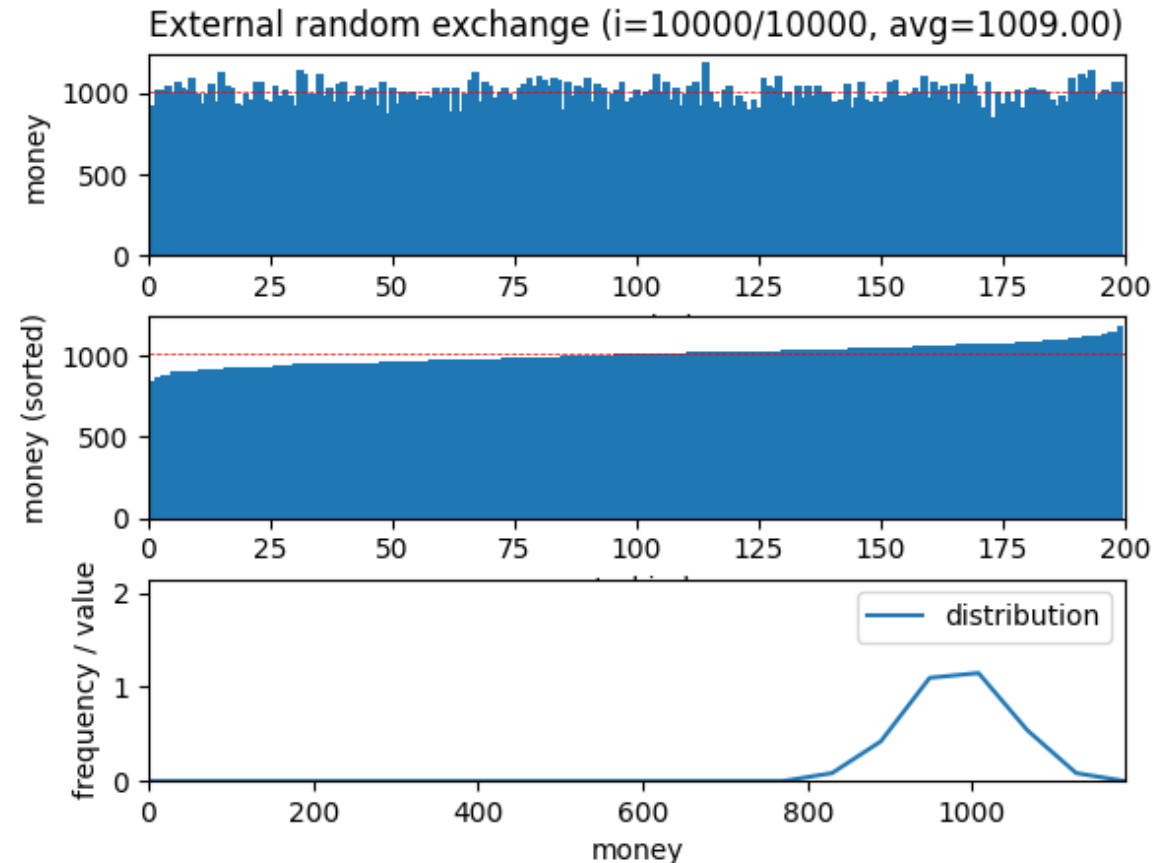
実行例: `python randommoney.py 2000 50 1 100000 100 21`

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。

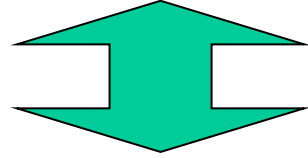
右図は、10000回の交換サイクル終了時の結果



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。
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？」

$$P(m) \propto \exp\left(-\frac{m}{\langle m \rangle}\right)$$
$$\langle m \rangle = M_{\text{tot}}/N$$

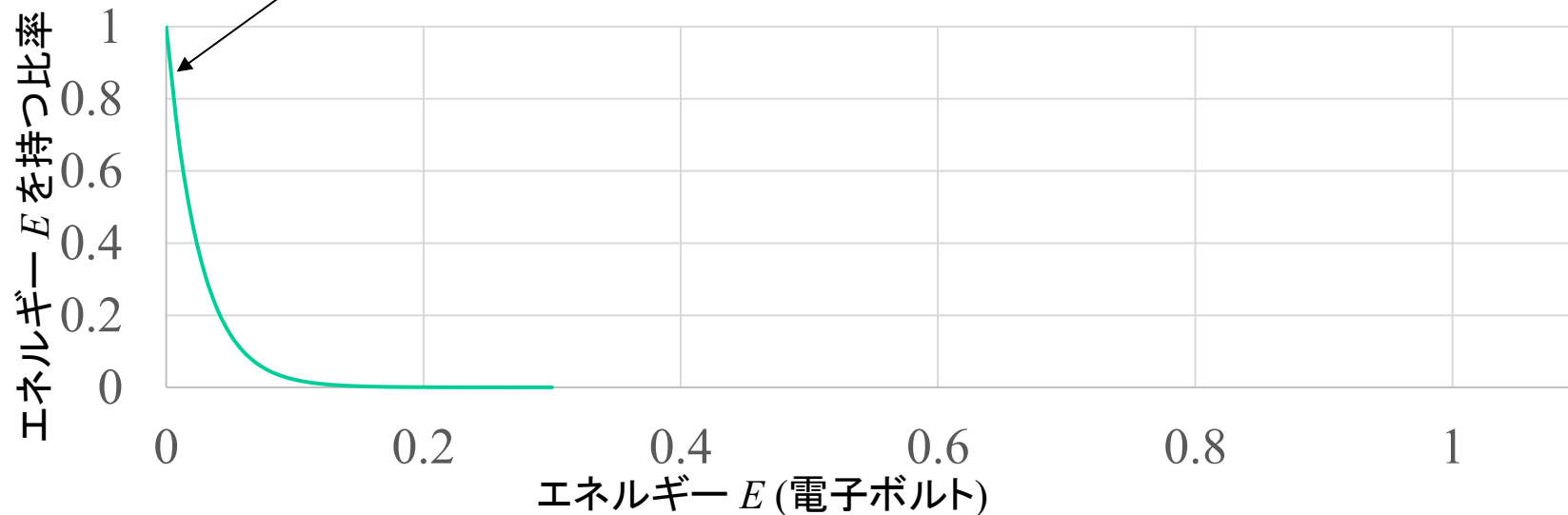


「 N 個の粒子が全エネルギー E_{tot} を分け合います。
電子が衝突するたびに小さなエネルギー Δe を交換していくと、
最後にはどのようなエネルギー分布になるでしょうか？」

$$P(e) \propto \exp\left(-\frac{e}{k_B T}\right)$$

温度 T は エネルギー平均 $\langle e \rangle$ と等価: $\langle e \rangle = k_B T$

「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

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

正準理論 (canonical theory)

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

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

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

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

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

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

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

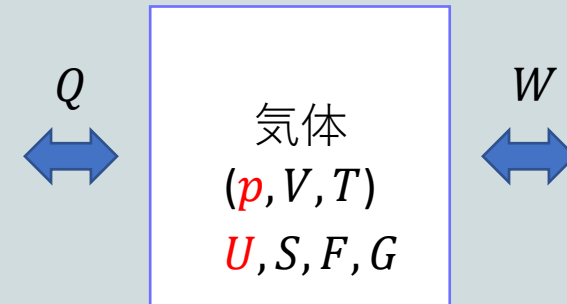
$$E = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 + \sum_{i,j} U_{i,j}(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

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

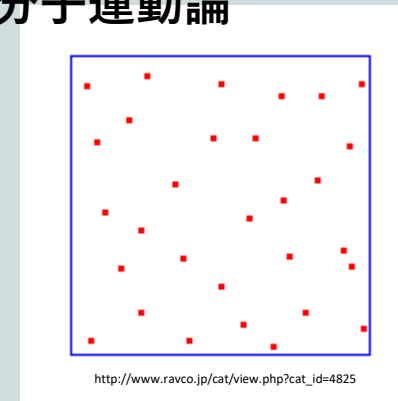
- 気体の速度分布
 - マクスウェルの仮定
- 気体の圧力
- マクスウェルの速度分布則
 - ボルツマン定数
 - 速さの分布
- 各種の平均値
 - ガンマ関数
 - エネルギー等分配則
 - 熱速度
- 理想気体の内部エネルギー
 - 比熱比
- 位相空間における分布関数
- ボルツマン方程式

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': x, y, z方向の等価性: 分子の3方向 (v_x, v_y, v_z) の速度分布関数は同じ

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

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、 $|v|$ 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。

$$f(v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x^2)g(v_y^2)g(v_z^2) \quad (3.7')$$

マクスウェルの仮定：方程式を解く

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

x, y, z方向が等価 $: g(v) = g'(v) = g''(v) \quad (3.6'')$

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

この条件だけから f に関する微分方程式を導出できる

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

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

同様に

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

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

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

変数変換 $v_x^2 = \xi, \quad v_y^2 = \eta, \quad v_z^2 = \zeta, \quad v^2 = \xi + \eta + \zeta$

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

数学の定理: $f(\xi + \eta) = Cf(\xi)f(\eta)$ の解は指数関数

乗法型Cauchy方程式 $f(x + y) = f(x)f(y)$ の解は

- ・ 定義域が実数全体
- ・ $f(x)$ は連続関数、 $f(x) \geq 0$
- ・ 定義域の積分が有限 (規格化可能)

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

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

$\xi = \eta = \zeta = 0$ を代入

$$f(0) = a^{-6} f(0) f(0) f(0) \quad \therefore a^3 = f(0)$$

ξ, ζ 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

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

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

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
$$f''(\xi) = \alpha^2 f(\xi) \tag{3.9}$$

微分方程式を解いて

$$f(\xi) = \begin{cases} Ae^{\alpha \xi} & \xi \rightarrow \infty \text{ で } \infty \text{ に発散してしまうので除外} \\ Ae^{-\alpha \xi} \end{cases} \tag{3.10}$$

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

マクスウェルの仮定：方程式を解く

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

x, y, z方向が等価 $: g(v) = g'(v) = g''(v) \quad (3.6'')$

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

この条件だけから f に関する微分方程式を導出できる

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

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

同様に

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

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

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

変数変換 $v_x^2 = \xi, \quad v_y^2 = \eta, \quad v_z^2 = \zeta, \quad v^2 = \xi + \eta + \zeta$

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

$f(\xi + \eta + \zeta) = a^{-6}f(\xi)f(\eta)f(\zeta)$: 1階微分から解く

Q: 分布関数を求める際に2階微分したが、1階微分でもよいのでは。
2階微分可能性まで要請する必要はないのでは

A: 1階微分で十分です。

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

ξ, ζ 一定とし、(3.8)の両辺を η で**1階微分**: $f'(\xi + \eta + \zeta) = a^{-6}f(\xi)f'(\eta)f(\zeta)$

$\eta = \zeta = 0$ とすると: $f'(\xi) = a^{-6}f(\xi)f'(0)f(0) = \alpha f(\xi)$

解: $f(\xi) = Ae^{\alpha\xi}$

- ・ α が複素数の可能性: $f(\xi)$ が実数関数であるので除外
- ・ α が正の実数の場合: $\xi \rightarrow \infty$ で ∞ に発散してしまうので除外

$$\times f(\xi) = Ae^{-\alpha\xi} \quad (\alpha > 0)$$

2階微分から導出している文献 (Gemini 2.5Pro)

- James Clerk Maxwell, "Illustrations of the Dynamical Theory of Gases",
Phil. Mag., Vol. 19, p. 19; Vol. 20, p. 21 (1860)
https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9781848161337_0011
この導出法の原因
- 久保 亮五 編,『大学演習 熱学・統計力学』(裳華房)
最も標準的な教科書の一つ。対数を取ってから微分し、最終的に2階微分に相当する議論で定数を決定する
- Arnold Sommerfeld, "Thermodynamics and Statistical Mechanics"
(Lectures on Theoretical Physics, Vol. 5)
理論物理学の大家であるゾンマーフェルトの講義録
- E. H. Kennard, "Kinetic Theory of Gases" (1938)
気体分子運動論の古典的な名著。Maxwellの導出法を紹介

1階微分から導出している文献 (Gemini 2.5Pro)

Frederick Reif, “Fundamentals of Statistical and Thermal Physics“

1. 空間の等方性: $f(v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)$
2. 対数をとる: $\log f(v^2) = \log g(v_x) + \log g(v_y) + \log g(v_z)$
3. v_x で偏微分: $2v_x \frac{df(v^2)}{f(v^2)} = \frac{dg(v_x)}{g(v_x)} \Rightarrow \frac{df(v^2)}{f(v^2)} = \frac{1}{2v_x} \frac{dg(v_x)}{g(v_x)}$
4. 両辺が異なる変数のみの関数であるため、定数 $(-\alpha)$ に等しい
 $\frac{dg(v_x)}{g(v_x)} = -2\alpha v_x \Rightarrow \mathbf{g(v_x) = Aexp(-\alpha v_x^2)}$

2階微分を使っている理由 (Gemini 2.5Pro)

1. Maxwellの元々の思考をより忠実に再現し、
2. 「一般解を求めてから物理的条件で解を絞る」という物理学の王道の思考法を教える上で、教育的価値が高いと判断されているため

2つ目の理由は納得できない
(1階微分でも三角関数を含む一般解は出る)

この講義では、歴史的経緯を追って統計分布関数の普遍性を理解できるように構成しているので、あえてMaxwellの方法に従う

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 $f(v^2)$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

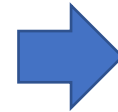
$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

$f(v^2)$ 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、x, y, z方向の等価性。

$$f(v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x^2)g(v_y^2)g(v_z^2) \quad \text{同じ関数の積}$$

「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

$$f(v^2)drdv = A \exp(-\alpha v^2) drdv \quad (3.11)$$

$dr = dx dy dz$ (dr : ベクトル dr が作る平行六面体の体積)

$$dv = dv_x dv_y dv_z \quad (3.12)$$

以降、 $f(v^2)$ の代わりに $f(v)$ とあらわす:

$$f(v)drdv = A \exp(-\alpha v^2) drdv \quad (3.11)$$

A 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 $f(\mathbf{r}, v)$ 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る、

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

で計算される。

$\int_V dx dy dz = V$ を使って

$$N = V \iiint_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (3.13)$$

A と α の決定: 数密度 (規格化条件)

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

より

$$N = V \iiint_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y dv_z Ae^{-\alpha v^2} \quad (3.13)$$

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

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

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

から、

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

Aとαの決定: 圧力

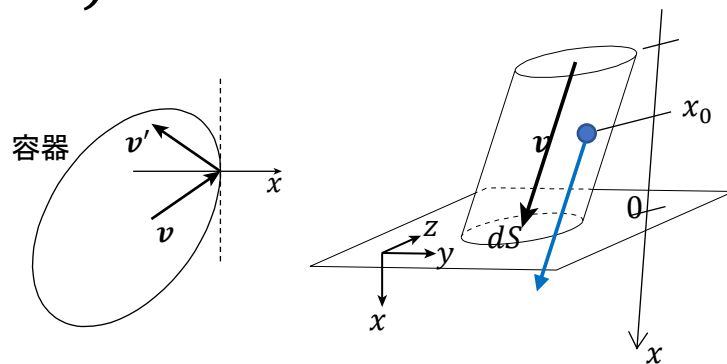
- 面直速度 v_x をもつ分子が単位時間中に壁に衝突する条件

- 速度 $v_x > 0$
- 単位時間後の x 位置: $-x_0 + v_x \geq 0 \Rightarrow x_0 \leq v_x$
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

$$\begin{aligned} f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v} &= dV f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{v} = dV A \exp(-\alpha v^2) d\boldsymbol{v} \\ &= A v_x dS \exp(-\alpha v^2) d\boldsymbol{v} \end{aligned} \quad (3.17)$$

- 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

$$\Delta P = m v'_x - m v_x = -2m v_x$$

Aとαの決定: 圧力

単位時間における全運動量の変化

$$\begin{aligned} dP/dt &= -2mA dS \int_0^\infty dv_x \iint_{-\infty}^\infty dv_y dv_z v_x^2 \exp(-\alpha v^2) \\ p &= -\frac{dF}{dS} = -\frac{d(dP/dt)}{dS} \\ &= 2mA \int_0^\infty dv_x v_x^2 \exp(-\alpha v_x^2) \int_{-\infty}^\infty dv_y \exp(-\alpha v_y^2) \int_{-\infty}^\infty dv_z \exp(-\alpha v_z^2) \\ &= 2mA \int_0^\infty dv_x v_x^2 \exp(-\alpha v_x^2) \left\{ \int_{-\infty}^\infty dv_y \exp(-\alpha v_y^2) \right\}^2 \end{aligned} \quad (3.19)$$

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

を使うと

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

$\frac{N}{V} = A(\pi/\alpha)^{3/2}$ から、

$$p = \frac{N}{V} \frac{m}{2\alpha} \quad (3.22)$$

A と α の決定: 理想気体と対応させる

$$p = \frac{N}{V} \frac{m}{2\alpha} \quad (3.22)$$

に 理想気体の状態方程式

$$pV = Nk_B T \quad (k_B: \text{ボルツマン定数}) \quad (3.23)$$

を代入。

$$\frac{N}{V} \frac{m}{2\alpha} = \frac{Nk_B T}{V} \quad (3.24)$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{m}{2k_B T} \quad (3.25, 27)$$

Aと α の決定: 理想気体と対応させる

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

$$A = \frac{N}{V} \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{-\frac{3}{2}} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.28)$$

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

マクスウェルの速度分布関数

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

Maxwell分布の適用範囲: 物理学の論理展開

1. 対称性から分布関数の形を限定。ただし、定数の不確定性が残る
 2. 分布関数が従うべき別の法則 (必要条件) から、定数を決定する
 3. 理想気体の方程式に従うという必要条件から、
 - ・ 導出した分布関数が理想気体の状態方程式と整合すること
 - ・ α は絶対温度だけで決まる (系、モデル、減少に依存しない)が確認できた
 4. A は確率分布関数の規格化定数なので、分布関数が決まれば数学的に決まる
- * 3. で α が T のみの関数であることから、理想気体の方程式から導出した分布関数が (理論の適用範囲内で) 他の系にも応用可能であることを示唆している。
- * この関数を適用した対象が“理論の適用範囲内であるかどうか” は、実験結果と対照させて妥当性を検証する
(例: 分子間に相互作用がある場合は Boltzmann 分布に修正される)

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。

$$f(v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x^2)g(v_y^2)g(v_z^2) \quad \text{同じ関数の積}$$

「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

$$f(v^2)drdv = A \exp(-\alpha v^2) drdv \quad (3.11)$$

$d\mathbf{r} = dx dy dz = dV$ ($d\mathbf{r}$: ベクトル $d\mathbf{r}$ が作る平行六面体の体積)

$$d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z \quad (3.12)$$

以降、 $f(v^2)$ の代わりに $f(v)$ とあらわす:

$$f(v)drdv = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T} \right) \quad (3.11)$$

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

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.31)$$

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

系のエネルギーは E と書く

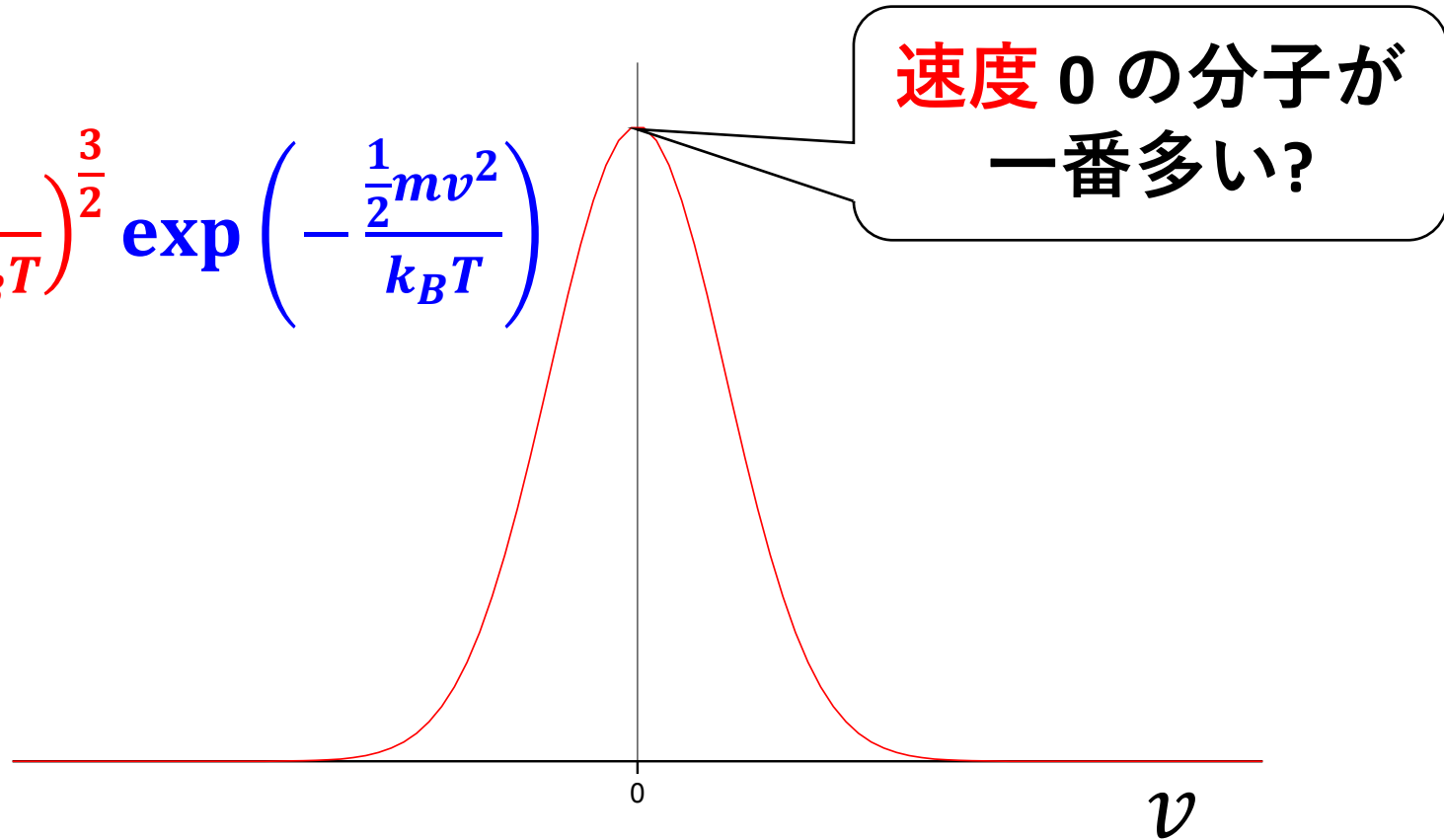
$$f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v}$$

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

ボルツマン因子

Maxwellの速度分布関数: 速度 0 の粒子が一番多い?

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

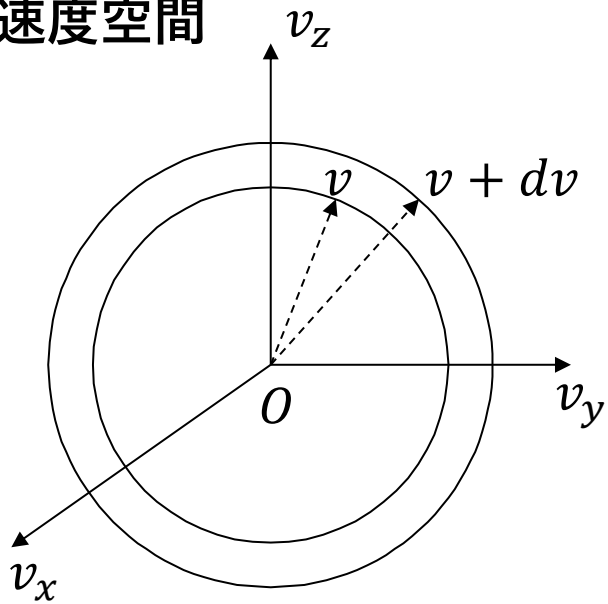


v_x の場合は $-\infty \sim +\infty$ に分布しているので、平均値、最大値は 0

$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ の分布は？

$|v|$ の速度分布

速度空間



- 速度が v から $v + dv$ の間にある単位体積あたりの分子数

$$f(v)dv = \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T} \right) dv \quad dv = dv_x dv_y dv_z$$

$\Rightarrow v_x, v_y, v_z = 0$ 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

$$dv_{v \sim v+dv} = \frac{4\pi(v+dv)^3}{3} - \frac{4\pi v^3}{3} = \frac{4\pi(v^3 + 3v^2 dv + 3v dv^2 + dv^3 - v^3)}{3}$$

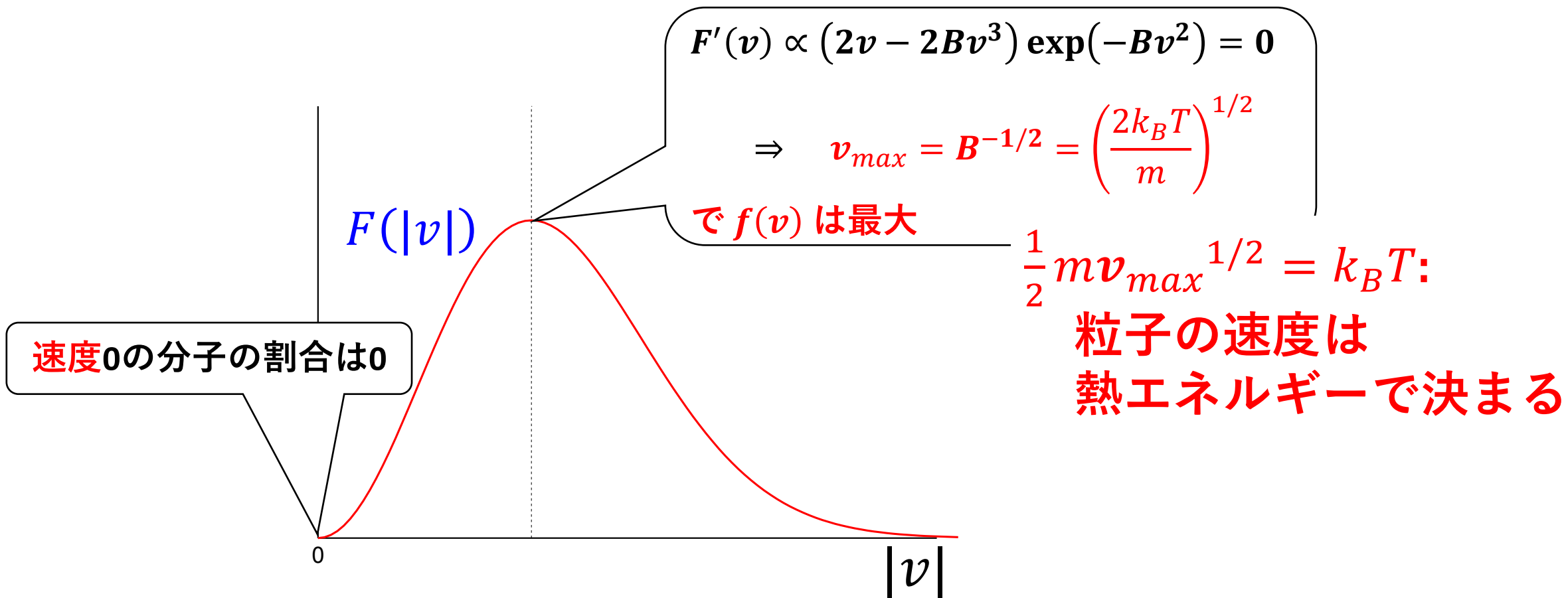
$$dv_{v \sim v+dv} \cong 4\pi v^2 d|v|$$

- $f(|v|)dv_{v \sim v+dv} = f(v)4\pi v^2 d|v|$

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

$|v|$ の速度分布

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



§ 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。分子間に相互作用、エネルギー交換は無い
- 物理的状态 (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 ($e = \frac{1}{2}mv^2$)
- ポテンシャルは一様 \Rightarrow 分布関数は r に依存しない: $f(v_x, v_y, v_z)$

- **空間は等方的、分布関数(確率)は独立事象の積**

$$f(v^2) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x)g(v_y)g(v_z) \quad (3.7)$$

v_i^2 の和の関数が v_i^2 (v_i) の関数の積になる

\Rightarrow 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、 $\alpha = \frac{m}{2k_B T}$

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

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

まとめ: 統計分布関数とは何か？

統計分布関数 $f(X)$: 系が状態 X を取る確率

Maxwellの速度分布関数:

ある粒子が $\{r, v\}$ の状態を取る確率: $\int f(r, v) dr dv = 1$ で規格化

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

状態を取る粒子数: $\int f(r, v) dr dv = N$ で規格化

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

$\{r, v\} \sim \{r + dr, v + dv\}$ の状態を取る粒子の数

$$f_N(r, v) dr dv$$

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

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 粒子系の微視的状態を、
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

微視的状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

例として、5つの1粒子状態をもつ3粒子系を考える

系の状態	状態1 $E = 5$	状態2 $E = 5$	状態3 $E = 5$
1粒子状態5 ($e = 3$)	————	————	● ———
1粒子状態3, 4 ($e = 2$)	● — ● —	● ● — —	—— — —
1粒子状態1, 2 ($e = 1$)	● — — —	● — — —	● ● — —
微視的状态の数 $W = \frac{3!}{1!0!1!1!0!} = 6$	$\frac{3!}{1!0!2!0!0!} = 3$	$\frac{3!}{2!0!0!0!1!} = 3$	
状态 i に n_i 個の粒子を 割り振る場合の数	$\{1, -, 2, 3, -\}$ $\{1, -, 3, 2, -\}$ $\{2, -, 1, 3, -\}$ $\{2, -, 3, 1, -\}$ $\{3, -, 1, 2, -\}$ $\{3, -, 2, 1, -\}$	$\{1, -, 2\&3, -, -\}$ $\{2, -, 1\&3, -, -\}$ $\{3, -, 1\&2, -, -\}$	$\{1, -, 2\&3, -, -\}$ $\{2, -, 1\&3, -, -\}$ $\{3, -, 1\&2, -, -\}$
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状态が
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状态が同じ確率で出現する

微視的状态1は、微視的状态2, 3の2倍の確率で観測される

3. 最大配置数: 配置数 (状態数) が最大の状态が観測される

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。

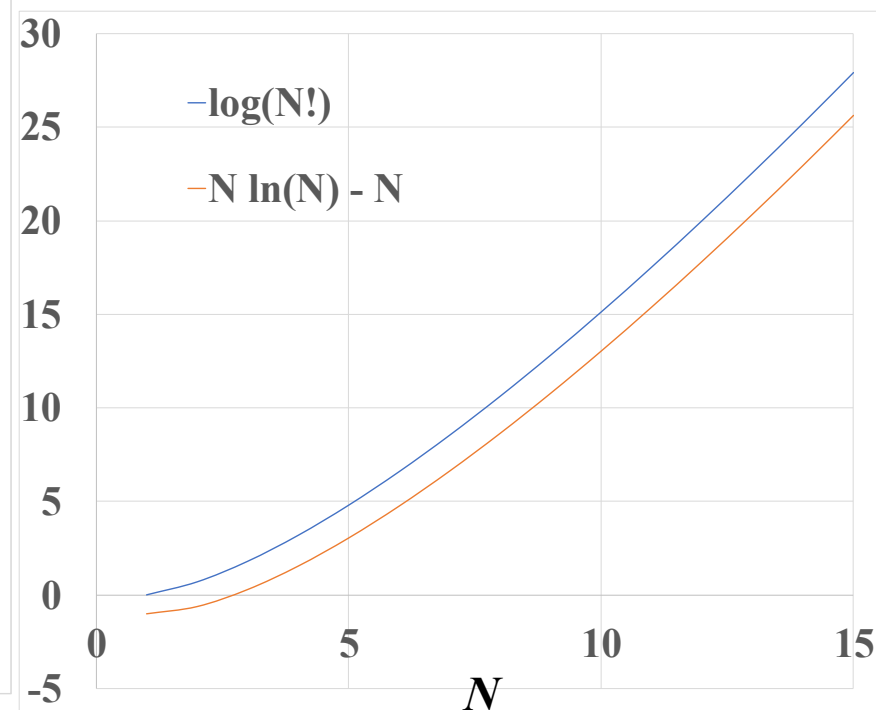
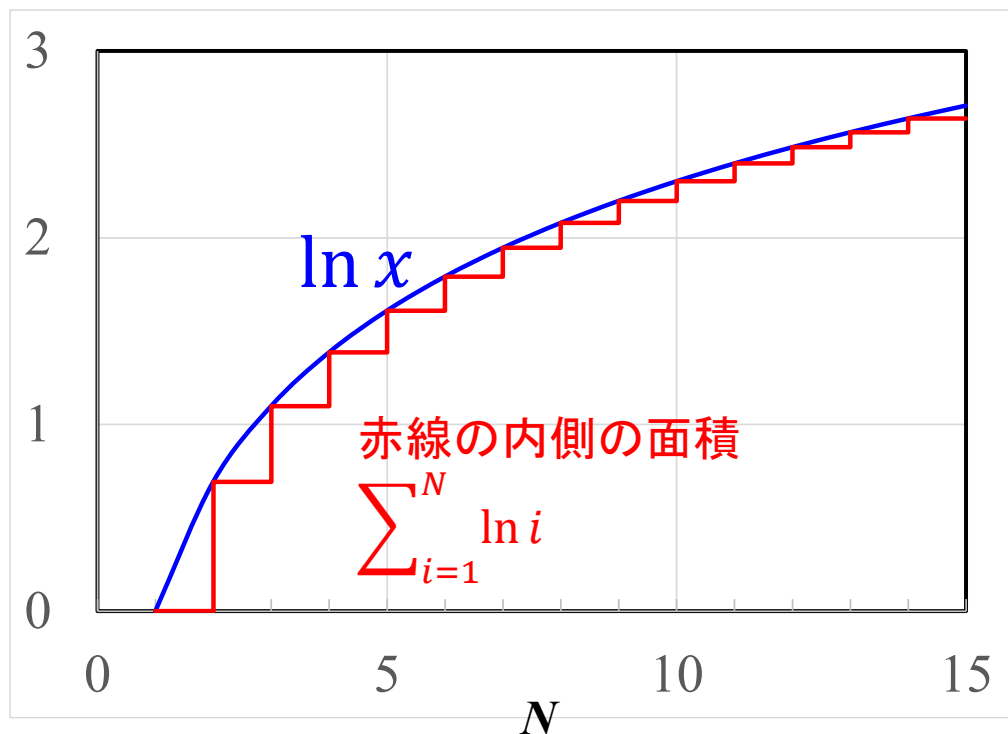
$\ln W$ を最大化することと同じ

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

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

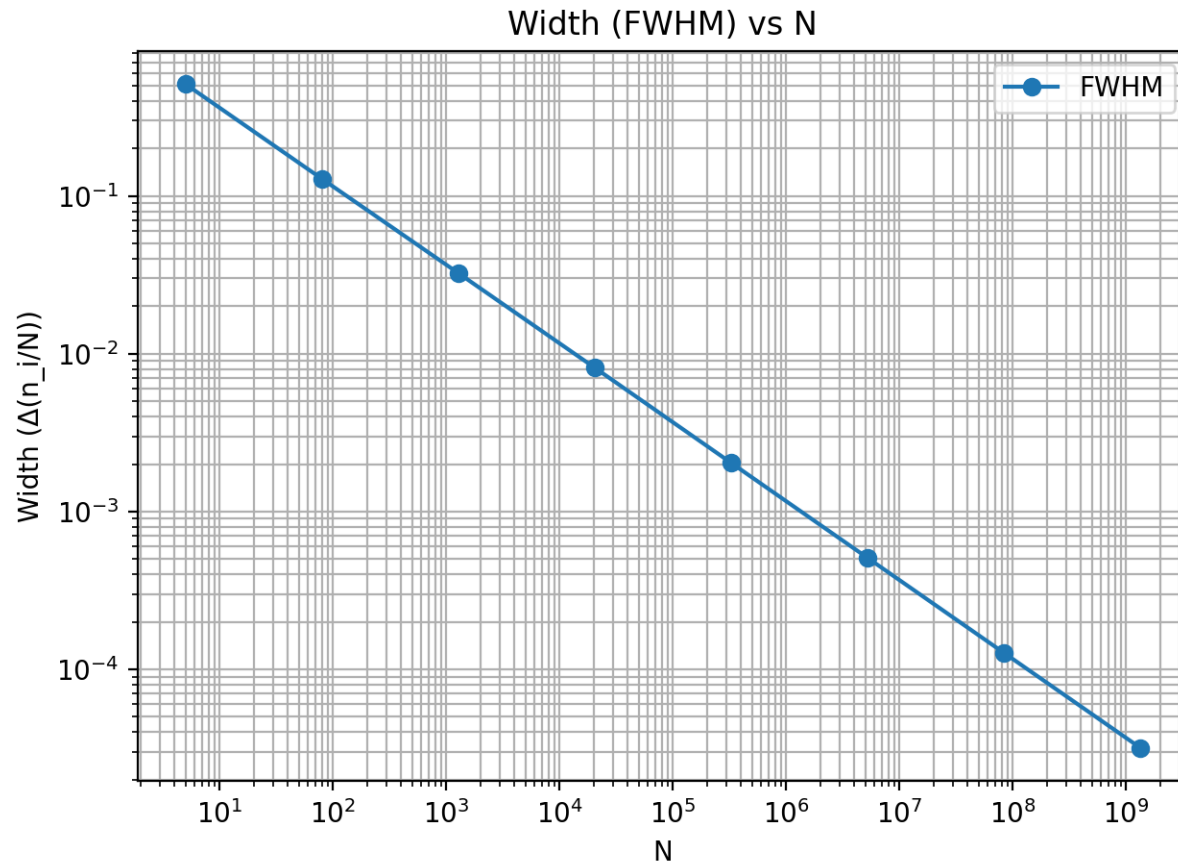
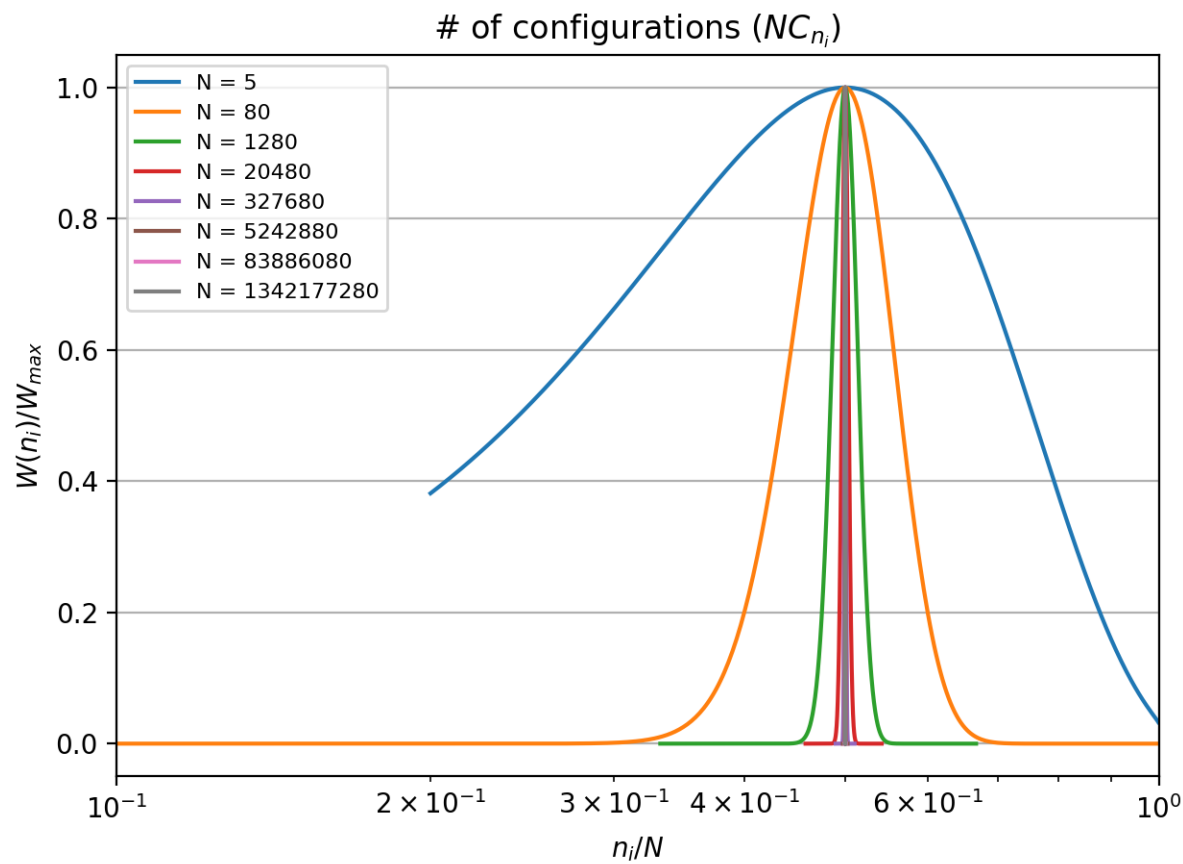
プログラム: plotW.py

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

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

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

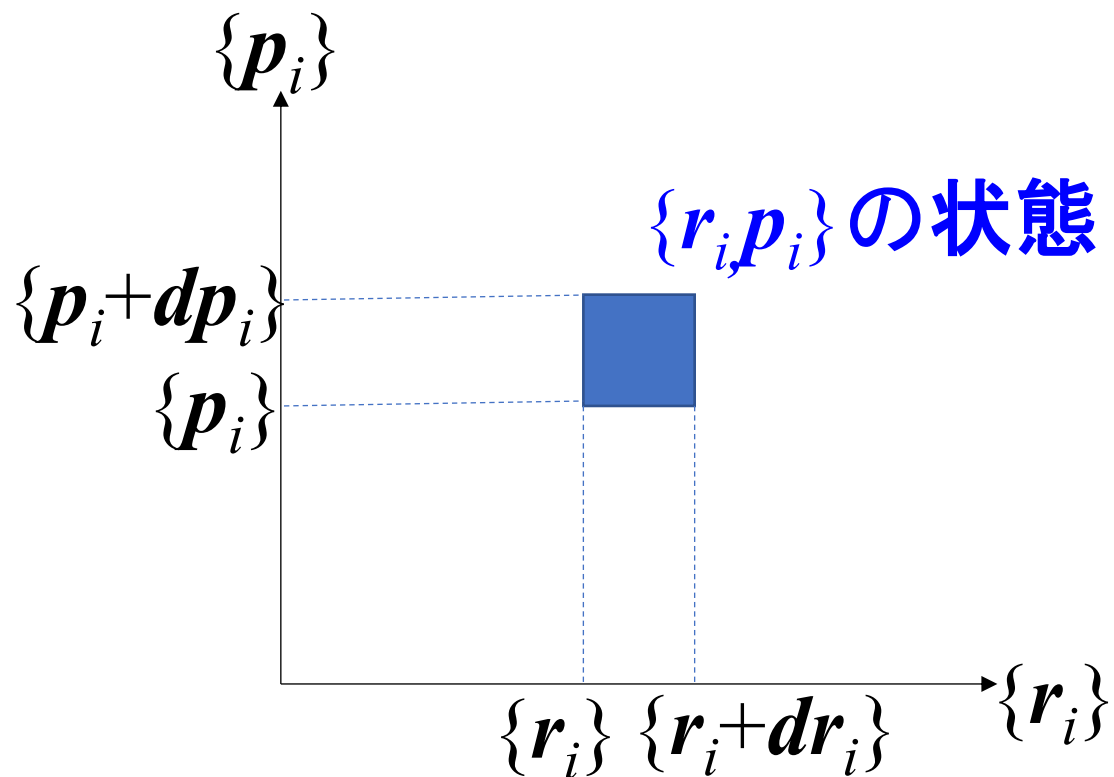


厳密に考える: 微視的状态をどう区別するか

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

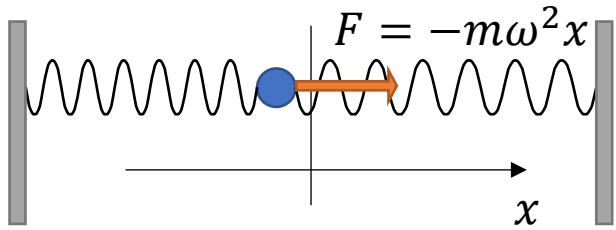
位相空間: $\{r_i, p_i\}$ を座標とする $6N$ 次元空間

$\{r_i, p_i\}$ 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

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

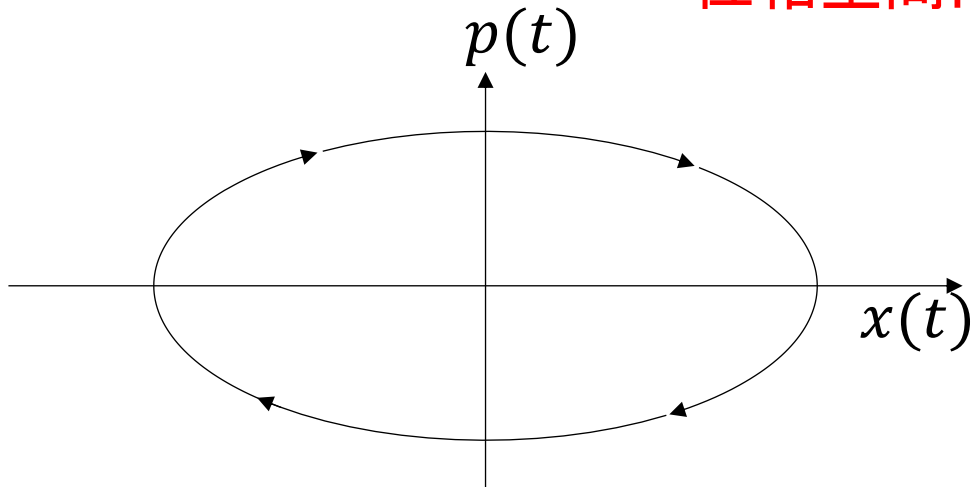
運動方程式

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

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

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

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)

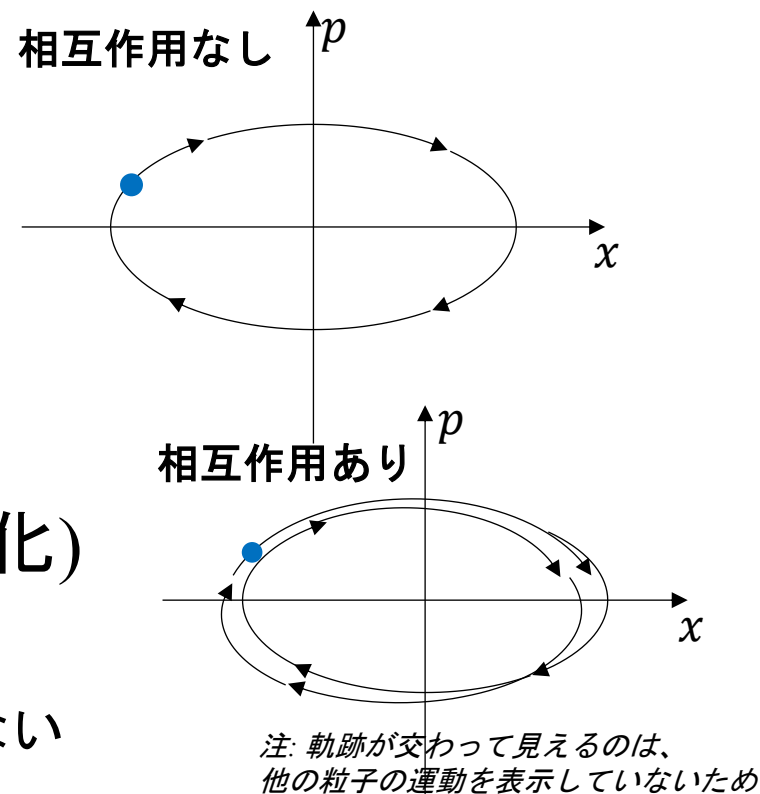
各振動子は一定の楕円(等エネルギー面)上を描く

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

- 他の粒子と相互作用がある場合 (e が変化)

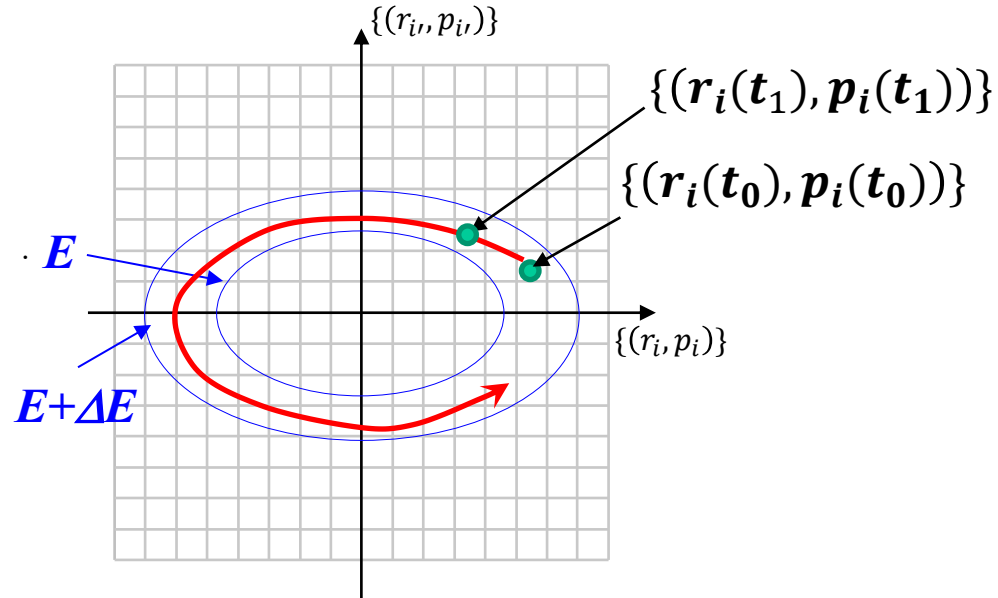
各振動子は楕円から崩れた軌道上を運動

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



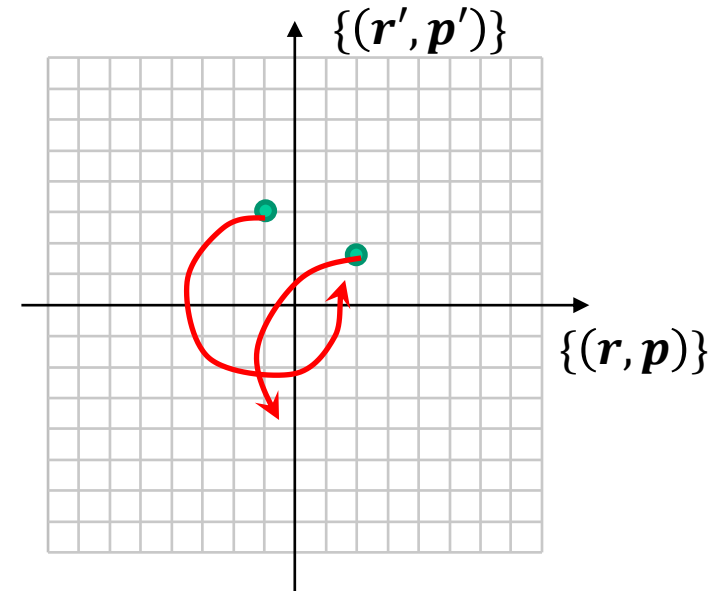
位相空間における状態の軌跡 (Trajectory)

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)

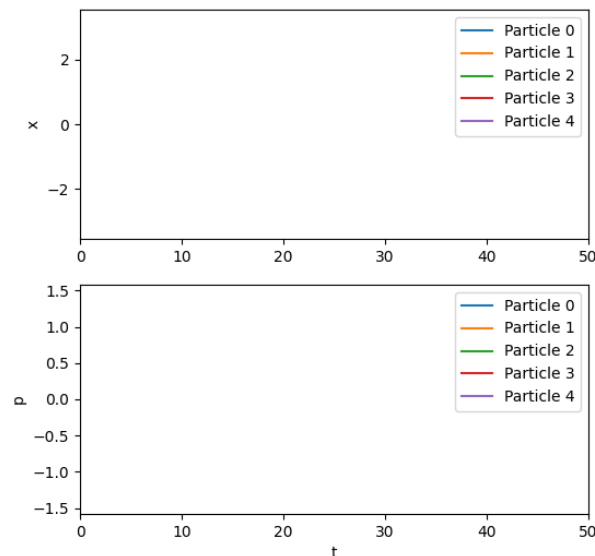


粒子間で**エネルギーの受け渡し**があれば、
 μ 空間での軌跡は**エネルギー一定**ではない
軌跡は交わることがある

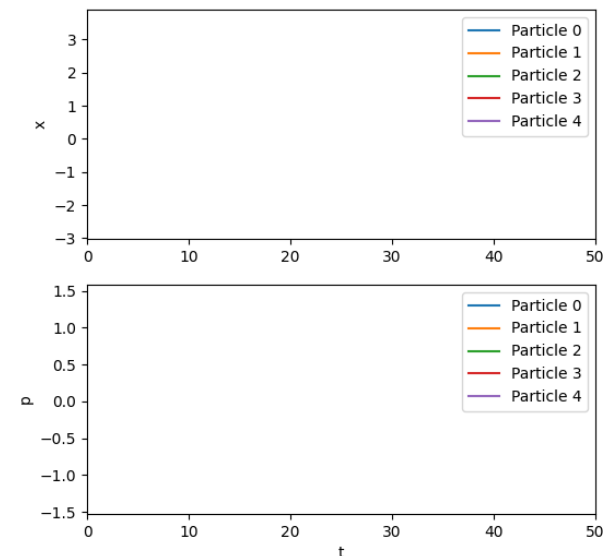
trajectories.py

相互作用のない調和振動子

`python trajectories.py --mode=md --nstep=1000`



相互作用のある調和振動子

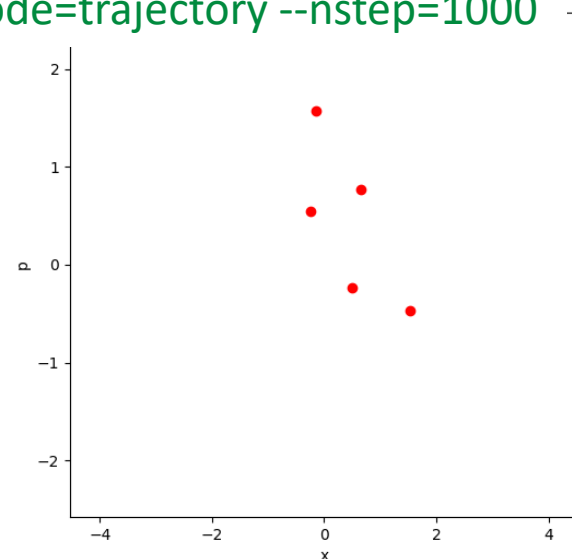


`python trajectories.py --mode=trajectory --nstep=1000`

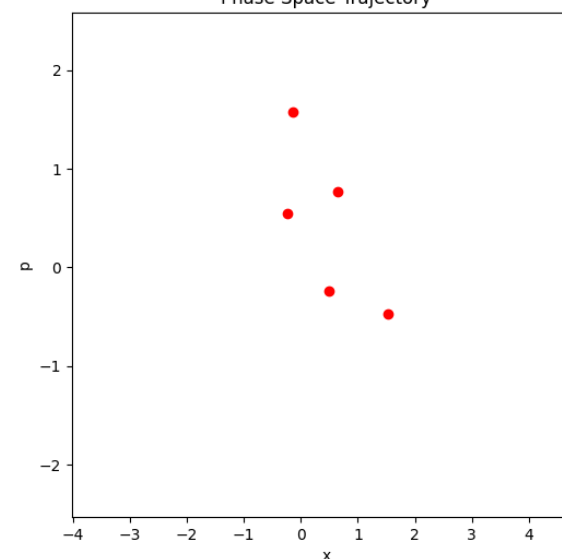
全ての軌跡は

$$\frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}kx^2 = E$$

の楕円を描く



Phase Space Trajectory

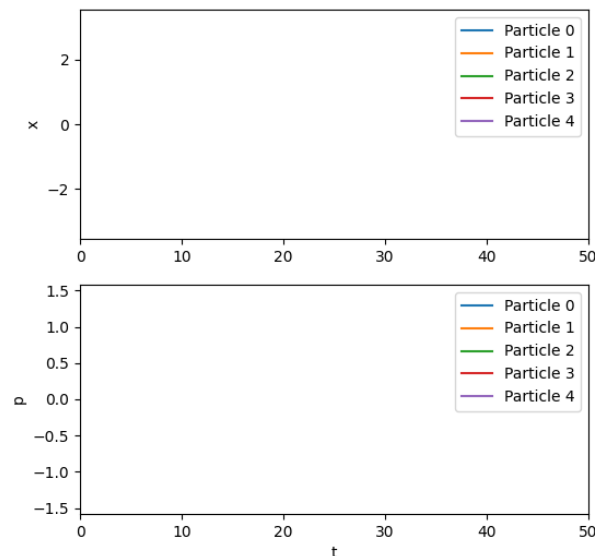


粒子間に相互作用があり
エネルギーのやり取りが
ある

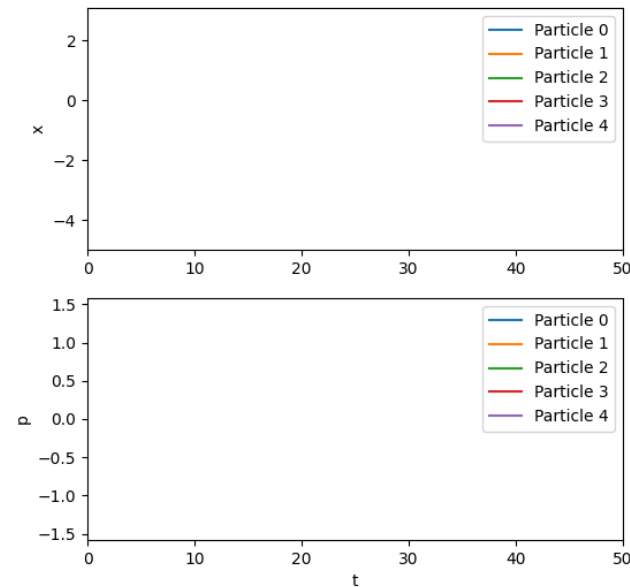
trajectories.py

相互作用のない調和振動子

python trajectories.py --mode=md --nstep=1000



$-x^2$ の復元力をふくむ調和振動子

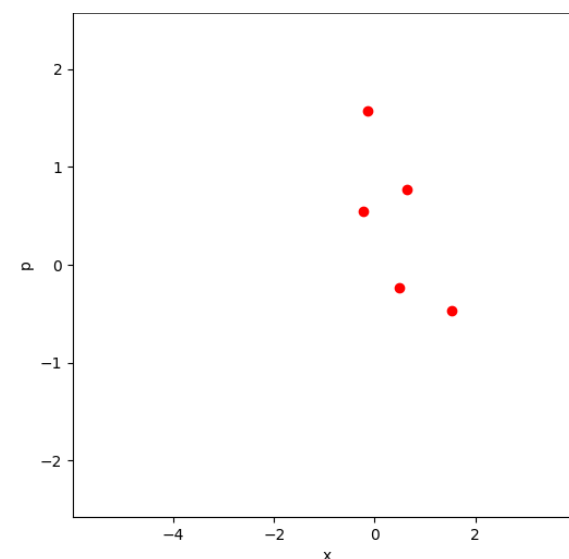
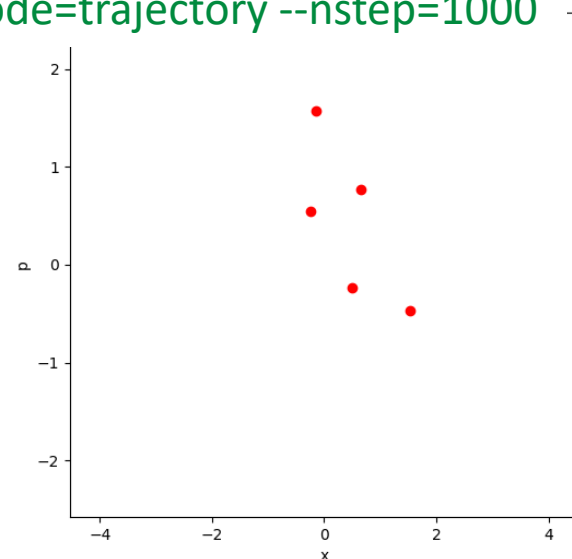


python trajectories.py --mode=trajectory --nstep=1000

全ての軌跡は

$$\frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}kx^2 = E$$

の楕円を描く



$-x^2$ の復元力、つまり
 x^3 のエネルギー項が付加
されているので
等エネルギー軌跡が
非対称になる

trajectories.py: 作成プロンプト

Microsoft365 Copilot:

1次元のN粒子MDシミュレータをpythonで作ってください

- ・ 基本的な制御パラメータはargparseで受け取る
- ・ modeパラメータをつくる。mode=md (デフォルト) と mode=trajectory
- ・ 運動方程式は $d^2x / dt^2 = f(x, x_list)$ とし、 $f(x, x_list)$ は関数で定義する
- ・ $f(x)$ のデフォルトは調和振動子 $\text{return } -x + f_{ij}(x, x_list)$ とし、相互作用 f_{ij} はデフォルトで0を返す
- ・ 初期値 (x_0, v_0) は乱数で与えるが、乱数のseedは設定できるようにする
- ・ 時間ステップ dt 、シミュレーションステップ数 $nstep$ もargparseで受け取る。適切な初期値を与える
- ・ 質量は1とし、運動量を計算する
- ・ mode=mdではMDシミュレーションを行い、matplotlibで横軸を t 、縦軸を x と p としてN粒子の時間変化をアニメーションで表示する
- ・ ODE solverは自作でverlet法を実装する
- ・ mode=trajectoryでは、横軸に x 、縦軸に p とし、N粒子の位相空間trajectoryをアニメーションで表示する
- ・ 各アニメーション終了時にアニメーションのgifファイルを保存

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

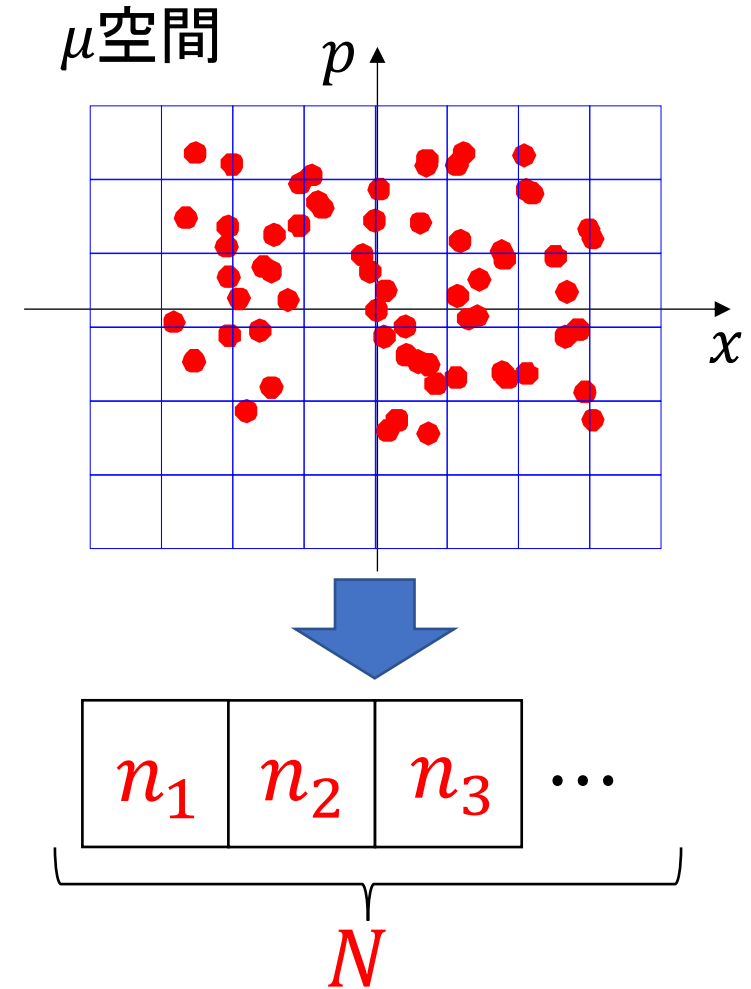
配置数 (微視的状态の数) W :

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



Γ 空間 (全粒子の位相空間)

全粒子の位置と運動量を記述する位相空間

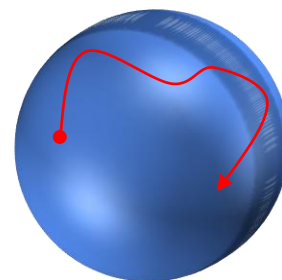
$x^{(i)}, p^{(i)}$: i 番目の振動子の位置、運動量

$(x^{(1)}, y^{(1)}, z^{(1)}, \dots, x^{(N)}, y^{(N)}, z^{(N)},$
 $p_x^{(1)}, p_y^{(1)}, p_z^{(1)}, \dots, p_x^{(N)}, p_y^{(N)}, p_z^{(N)})$ の $6N$ 次元

N 個の1次元調和振動子の場合

$(x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(N)}, p^{(1)}, p^{(2)}, \dots, p^{(N)})$ の $2N$ 次元

- $2N$ 次元空間上の1点 (代表点) = すべての振動子の状態
- 力学的エネルギー保存則 $E = e^{(1)} + e^{(2)} + \dots + e^{(N)}$ (4.1)が成立
- 代表点は一定の等エネルギー面上を運動



Γ 空間上の超球面

小正準集団

- 小正準集団

エネルギー一定 E 、粒子数一定 N (孤立系)

- 系全体のエネルギーが $E \sim E + \Delta E$

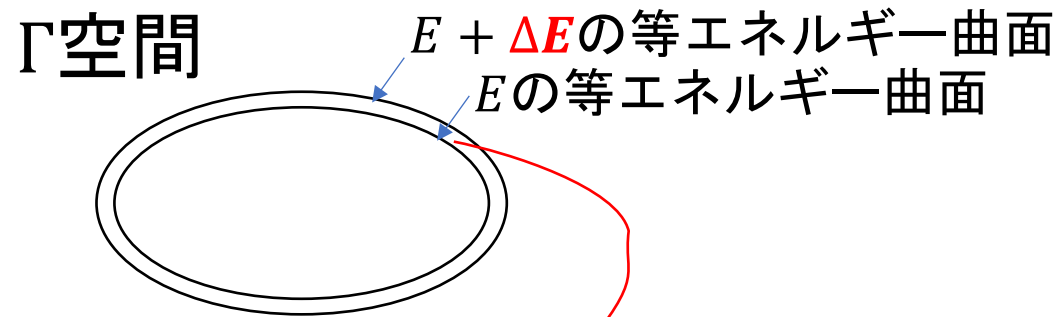
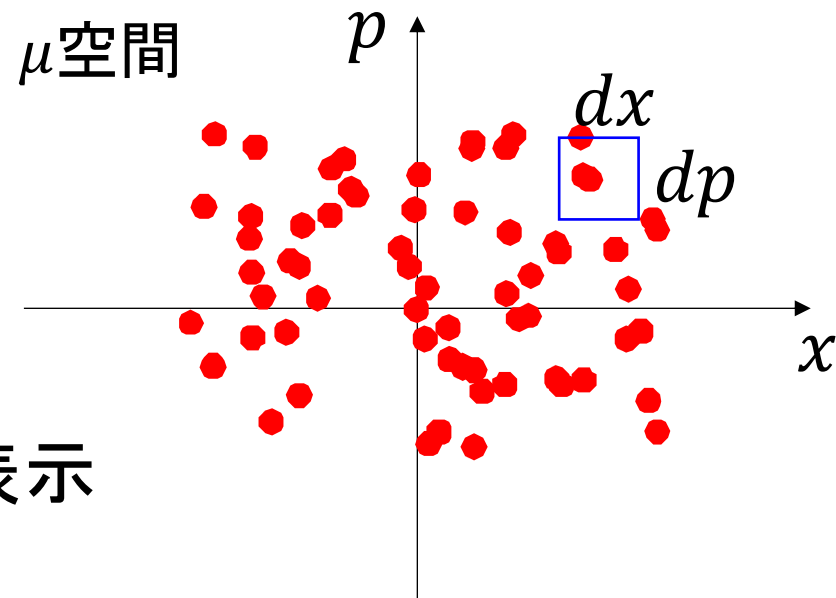
- ΔE は E に比べて十分に小さい

- N 個の振動子を表す点を同一の μ 空間に表示

- n 個の点を含む微小部分 $drdp$

- エネルギー E はほぼ一定

- n/N : 一つの振動子の状態が $drdp$ に見出される確率



計算上、体積が必要

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)

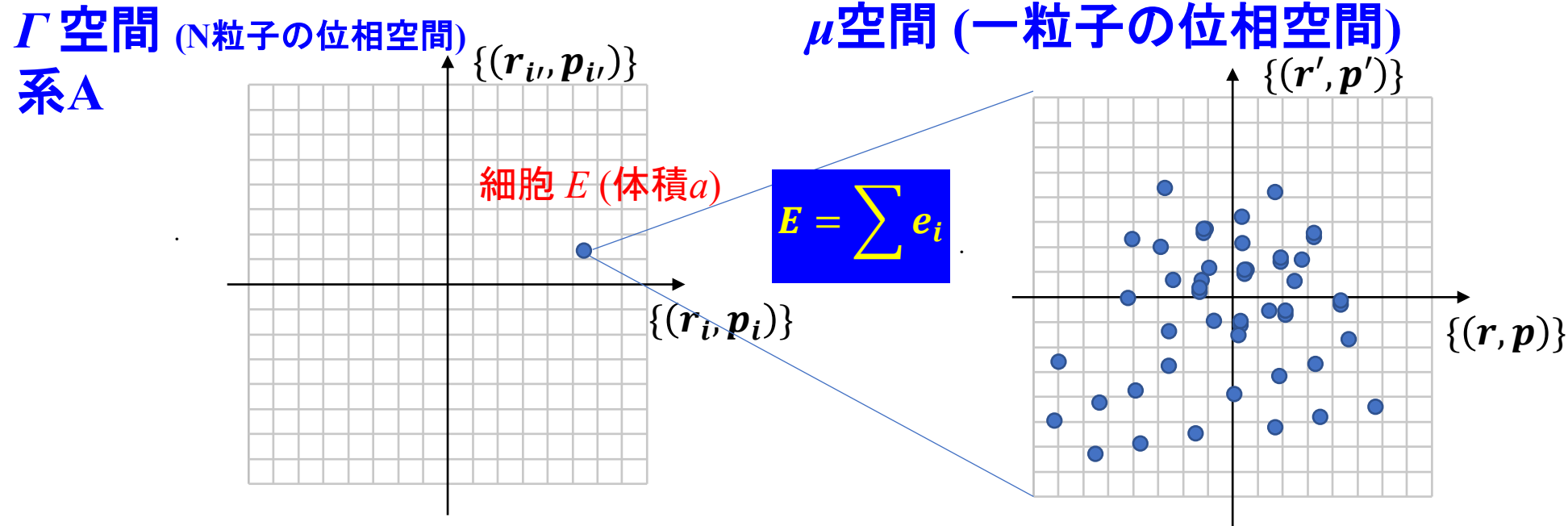
位相空間で同じ体積を占める微視的状态が現れる確率は等しい

Γ 空間 (N 粒子) と μ 空間 (1粒子) の対応

N 粒子の系Aの状態は **Γ 空間の1点**で指定できる

μ 空間: 1個の粒子の状態 (r_i, p_i) は 1点で表される。

系A の1つの状態は、 **μ 空間の N 点**で表される

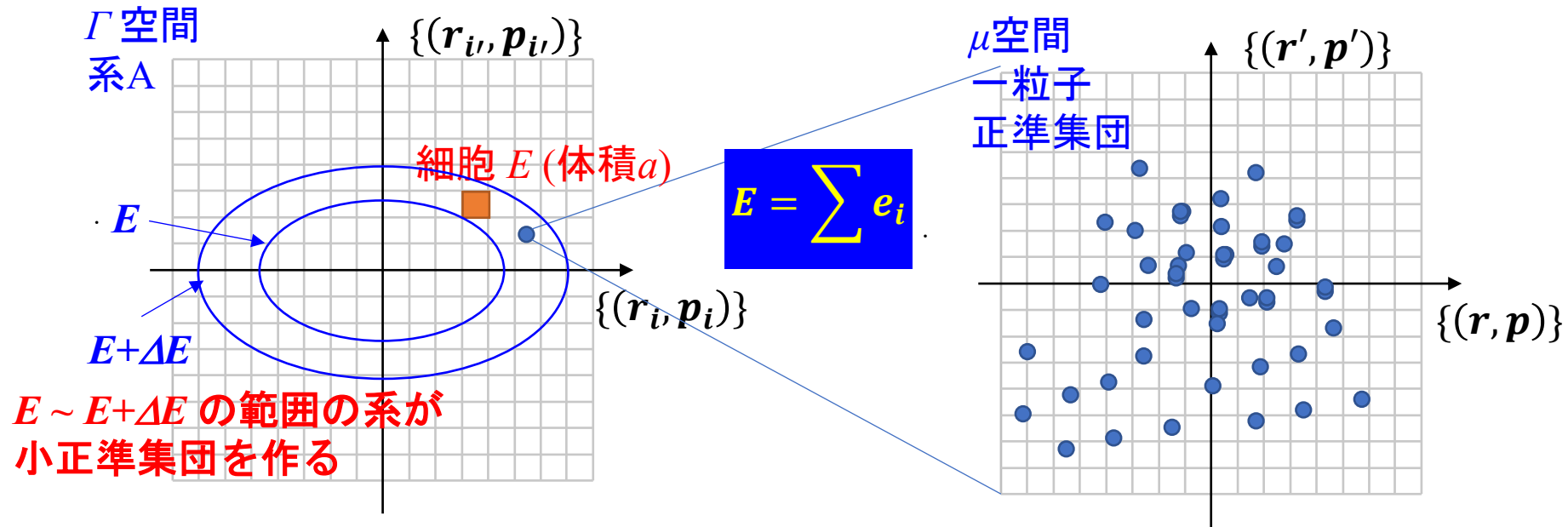


Γ 空間には多くの微視的状态がある:

- ・すべての粒子の速度が同じ
- ・速度が等間隔に分配されている
- ・すべての粒子の位置が同じ
- ・1つの粒子だけ大きなエネルギーを持っている
- ・その他いろいろ

どの状態が観測されるのか

どの状態が観測されるのか: 等確率の原理と小正準集団



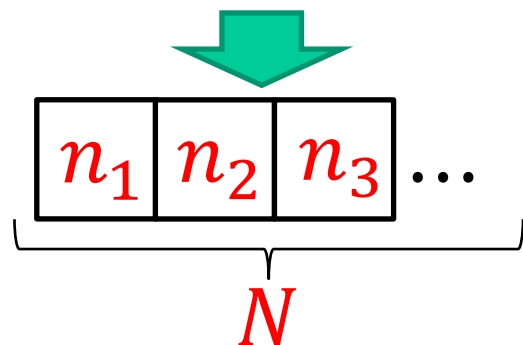
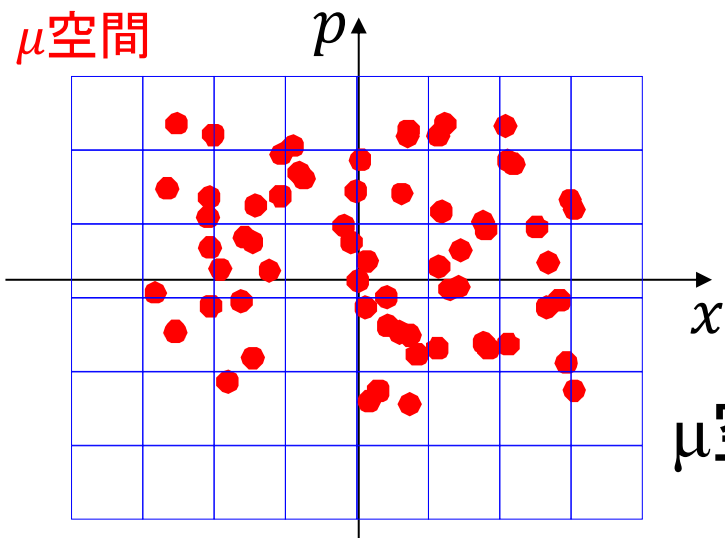
Γ空間には多くの微視的状态がある: どの状態が観測されるのか

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

μ 空間で微視的状态の数を数える



μ 空間を一定の体積 a_μ の状態 (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 :

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

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

=> Boltzmann分布の導出へ続く

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

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

Boltzmann分布

熱平衡状態にある多粒子系の統計分布関数

- ・ 粒子間に相互作用は無いが、エネルギーのやり取りはある
- ・ 外部ポテンシャル $U(r)$
- ・ 系の全エネルギー、全粒子数は一定

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

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

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

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

§ 4.7 Boltzmannの原理

$$\ln W = \ln \frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_i!} \approx N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \quad (4.12, 13, 44)$$

$$n_i = \frac{N}{Z} \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) \quad (4.24)$$

➡ $\ln W = N \ln N - \sum_i n_i \left(\ln N - \ln Z - \frac{e_i}{k_B T} \right) = N \ln Z + \frac{\sum_i n_i e_i}{k_B T} = -\frac{F}{k_B T} + \frac{\langle E \rangle}{k_B T}$

$\Rightarrow k_B T \ln W = U - F$

熱力学の式 $F = U - TS$ との対応から

$$S = k_B \ln W \quad (4.45)$$

ボルツマンの原理

エントロピーの統計力学的定義を与える

エントロピー増大の法則 = 配置数 W が増大する巨視的状态が現れる

分配関数の乗法原理: 独立な自由度を持つ系の分配関数

- 独立な併進運動 G 、回転運動 R 、振動運動 vib をもつ1分子
- 分子のエネルギー: $e_{\text{molecule}} = e_G + e_R + e_{vib}$

$$\begin{aligned} Z_{\text{molecule}} &= \sum_{\text{all states}} \exp\left(-\frac{e_{\text{molecule}}}{k_B T}\right) = \sum_{G,R,vib} \exp\left(-\frac{e_G + e_R + e_{vib}}{k_B T}\right) \\ &= \sum_{G,R,vib} \exp\left(-\frac{e_G}{k_B T}\right) \sum_{G,R,vib} \exp\left(-\frac{e_R}{k_B T}\right) \sum_{G,R,vib} \exp\left(-\frac{e_{vib}}{k_B T}\right) \\ &= \left(\sum_G \exp\left(-\frac{e_G}{k_B T}\right)\right) \left(\sum_R \exp\left(-\frac{e_R}{k_B T}\right)\right) \left(\sum_{vib} \exp\left(-\frac{e_{vib}}{k_B T}\right)\right) \end{aligned}$$

$$\mathbf{Z_{molecule} = Z_G \cdot Z_R \cdot Z_{vib}}$$

分配関数の乗法原理: 全分配関数は独立な自由度の分配関数の積に等しい

分配関数の乗法原理: N 粒子系の分配関数 $Z_{tot} = Z^N$

- 「相互作用のない」 N 粒子系
- 各粒子が微視的状态 $1, 2, \dots, N$ をとれる
- 粒子 p が微視的状态 s_p (エネルギー $e_p^{(s_p)}$) をとる

系の全エネルギー: $E_{\{s_p\}} = \sum_p e_p^{(s_p)}$

系の分配関数 Z_{tot} : s_p の組み合わせ $\{s_p\}$ すべてで和をとる

例: $\{1, 1, 1, 1, 1, \dots\}$: すべての粒子が状態1

$\{1, 2, 2, 2, 2, \dots\}$: 1番目の粒子が状態1, その他はすべて状態2

$$Z_{tot} = \sum_{\{s_p\}} \exp(-\beta E_{s_p}) = \sum_{\{s_p\}} \exp(-\beta \sum_p e_p^{(s_p)}) = \sum_{\{s_p\}} \prod_p \exp(-\beta e_p^{(s_p)})$$

$\{s_p\}$ のすべての組み合わせの和を $\sum_{\{s_p\}} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3 \dots}$ と書いた

分配関数の乗法原理: N 粒子系の分配関数 $Z_{tot} = Z^N$

系の全分配関数:

$$Z_{tot} = \sum_{\{s_p\}} \prod_p \exp\left(-\beta e_p^{(s_p)}\right)$$

数学の定理: $\{s_p\}$ のすべての組み合わせの和を取る場合、和と積の順序は交換できる

$$\underline{Z_{tot} = \sum_{\{s_p\}} \prod_p \exp\left(-\beta e_p^{(s_p)}\right) = \prod_p \sum_{p \text{ の状態}} \exp\left(-\beta e_p^{(s_p)}\right) = \prod_p Z_p}$$

$$\times \quad \mathbf{Z_{tot} = \prod_p Z_p}$$

分配関数の乗法原理: 全分配関数は独立な自由度の分配関数の積に等しい

N 粒子系: それぞれの原子には区別はないので、 $Z_k = \sum_i \exp\left(-\beta e_k^{(i)}\right)$ は全て Z に等しい

$$\mathbf{Z_{tot} = Z^N: 1つの粒子について Z を計算すればいい}$$

分配関数の乗法原理: 2粒子系の例

- ・「相互作用のない」2粒子系
- ・各粒子 p は状態 $s = 1, 2$ をとり、状態 s のエネルギーを $e_p^{(s)}$ とする
- ・粒子1, 2 がそれぞれ、状態 s_1, s_2 にあるとする

$$\text{系の全エネルギー } E_{s_1, s_2} = e_1^{(s_1)} + e_2^{(s_2)}$$

$$\text{全分配関数 } Z_{tot} = \sum_{\{s_p\}} \exp(-\beta E_{s_p}) = \sum_{\{s_p\}} \exp(-\beta \sum_p e_p^{(s_p)}) = \sum_{\{s_p\}} \prod_p \exp(-\beta e_p^{(s_p)}) = \prod_p \sum_s \exp(-\beta e_p^{(s)})$$

$$s, p \text{ が2つずつの場合: } \{p, s_p\} \text{ のすべての組み合わせは } \{1, 1\}, \{1, 2\}, \{2, 1\}, \{2, 2\}: \sum_{\{s_p\}} = \sum_{s_1=1,2} \sum_{s_2=1,2}$$

$$\sum_{\{s_p\}} \exp(-\beta E_s) = \exp(-\beta [e_1^{(1)} + e_2^{(1)}]) + \exp(-\beta [e_1^{(1)} + e_2^{(2)}]) + \exp(-\beta [e_1^{(2)} + e_2^{(1)}]) + \exp(-\beta [e_1^{(2)} + e_2^{(2)}])$$

$$\begin{aligned} \sum_{\{s_p\}} \prod_p \exp(-\beta e_p^{(s)}) &= \exp(-\beta e_1^{(1)}) \exp(-\beta e_2^{(1)}) + \exp(-\beta e_1^{(1)}) \exp(-\beta e_2^{(2)}) \\ &\quad + \exp(-\beta e_1^{(2)}) \exp(-\beta e_2^{(1)}) + \exp(-\beta e_1^{(2)}) \exp(-\beta e_2^{(2)}) \end{aligned} \quad \# \text{ 積を先に計算}$$

$$\prod_p \sum_s \exp(-\beta e_p^{(s)}) = [\exp(-\beta e_1^{(1)}) + \exp(-\beta e_1^{(2)})] [\exp(-\beta e_2^{(1)}) + \exp(-\beta e_2^{(2)})] \quad \# \text{ 和を先に計算}$$

分配関数の乗法原理: 独立な自由度の分配関数

分配関数の乗法原理:

独立な自由度の全分配関数は、各自由度の分配関数の積で表される
(独立: 全エネルギーが各自由度のエネルギーの和で表される)

例: 粒子が独立な2つの自由度 $i = t, v$ を持つ: $E_{tot} = E_t + E_v$ (独立の条件)
 t, v が2つずつの準位を持つ場合の、すべての状態の組み合わせ:

$$E_{t1,v1} = E_{t1} + E_{v1}$$

$$E_{t1,v2} = E_{t1} + E_{v2}$$

$$E_{t2,v1} = E_{t2} + E_{v1}$$

$$E_{t2,v2} = E_{t2} + E_{v2}$$

$$Z_{tot} = \sum_{\text{全ての状態}} \exp(-\beta E_{tot})$$

$$= \exp(-\beta(E_{t1} + E_{v1})) + \exp(-\beta(E_{t1} + E_{v2})) + \exp(-\beta(E_{t2} + E_{v1})) + \exp(-\beta(E_{t2} + E_{v2}))$$

$$= [\exp(-\beta E_{t1}) + \exp(-\beta E_{t2})][\exp(-\beta E_{v1}) + \exp(-\beta E_{v2})]$$

$$= Z_t Z_v$$

分配関数の計算プログラム: state_sum.py

目的: 全ての組み合わせの和で計算状態和と、各粒子の状態和の積を比較する

state_sum.pyのキーポイント: **itertools.product(list1, list2, ...)** を使うと、list1, list2, ... のすべての組み合わせ $\{s_p\}$ をリストで返す

ns個の状態番号のリストを粒子数分つくり、各粒子に $_is$ を割り当てる全ての組み合わせを生成

```
n = [range(ns)] * np
```

```
combinations = list(itertools.product(*n))
```

Usage: python state_sum.py np ns

np: 粒子数 ns: 状態数

使用例: python state_sum.py 3 5

3粒子、5状態系の分配関数を計算する

各粒子が取る状態のエネルギーのリスト

particle 0: [0.677787, 0.442239, 0.39662, 0.36564, 0.62479]

particle 1: [0.765881, 0.296011, 0.30318, 0.31418, 0.91698]

particle 2: [0.553120, 0.331702, 0.20680, 0.37914, 0.00978]

Calculate Z using all combinations of states

combination 0: (0, 0, 0) Etot= 1.99679 Ztot(partial)= 0.13577

combination 1: (0, 0, 1) Etot= 1.77537 Ztot(partial)= 0.305191

combination 2: (0, 0, 2) Etot= 1.65047 Ztot(partial)= 0.49715

-cut--

combination 124: (4, 4, 4) Etot= 1.55156 Ztot(partial)= 35.5085

Ztot= 35.50854302855401

Calculate Z using the product of Zp

particle 0 Zp= 3.0520351548187965

particle 1 Zp= 3.0772739095559247

particle 2 Zp= 3.78074308441748

Ztot= 35.50854302855399

単原子分子理想気体の分配関数

1粒子の運動エネルギー : $e_i = \frac{p_i^2}{2m}$

1粒子の分配関数 : $Z_1 = \sum_i \exp(-\beta e_i)$

e_i は連続関数なので和を積分に変換する必要があるが、

和 (要素の数) を積分 (体積) に変換するには位相空間の細胞の体積 v_μ が必要

$$\int dx dy dz dp_x dp_y dp_z \equiv v_\mu \sum_i$$

問題: v_μ の取り方を決める規則は無い。

それでは分配関数の絶対値が決まらない

連続変数の分配関数: 細胞の体積 v_μ の問題

古典統計力学:

Σ_i は $\frac{1}{v_\mu} \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ で置き換える

問題: v_μ がわからない

=> 古典統計力学では決められないので、
問題がない範囲で議論を進めます

参考: 量子統計力学で解決する

量子統計: Σ_i は量子状態毎の和。

1つの状態は位相空間の体積 h^3 を占める

Σ_i は $\frac{1}{h^3} \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ で置き換える

単原子分子理想気体の分配関数

1粒子の運動エネルギー: $e = \frac{p^2}{2m}$

1粒子の分配関数 : Z_1

$$Z_1 = \sum_i \exp(-\beta e_i) = \frac{1}{v_\mu} \int \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (\text{古典統計})$$

$$= \frac{1}{h^3} \int \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (\text{量子統計})$$

$$= \frac{1}{v_\mu} \int dx dy dz \int \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z$$

$$Z_1 = \frac{V}{v_\mu} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

$$N\text{粒子系の全分配関数: } Z_{tot} = Z_1^N = \frac{V^N (2\pi m k_B T)^{3N/2}}{v_\mu^N}$$

単原子分子理想気体のHelmholtzエネルギー

N 粒子系の全分配関数: $Z_{tot} = Z_1^N = \left(\frac{V(2\pi mk_B T)^{3/2}}{v_\mu} \right)^N$

Helmholtzエネルギー: n モルの場合 ($N = nN_A, k_B N = nR$)

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z_1^N = -nRT \ln \left(\frac{V(2\pi mk_B T)^{3/2}}{v_\mu} \right) \\ &= -nRT \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk_B T}{v_\mu^{2/3}} \right) \right] \\ &\Rightarrow p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = nRT \frac{\partial \ln V}{\partial V} = \frac{nRT}{V} \quad (\text{状態方程式}) \end{aligned}$$

注: 細胞の体積 v_μ は p などの値には影響しない

単原子分子理想気体 1分子のエネルギー期待値

$$Z_1 = \int \exp(-\beta e) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \frac{V(2\pi m k_B T)^{3/2}}{v_\mu} = V \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^{2/3}} \right)^{3/2}$$

$$\begin{aligned} \langle e \rangle &= \frac{\int e \exp(-\beta e) d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{\int \exp(-\beta e) d\mathbf{r} d\mathbf{p}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right] = \frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{3}{2\beta} \end{aligned}$$

$$\times \langle e \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

1自由度あたりの運動エネルギーの平均値

$$\langle e \rangle = \left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_y^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_z^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_y^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_z^2}{2m} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \quad \text{エネルギーの等分配則}$$

第3回 古典統計力学の基礎

ボルツマン分布の問題:

- エントロピーが示量性量になっていない
- 「同種の粒子を区別してはいけない」
- 修正ボルツマン分布

単原子分子理想気体: Gibbsのパラドックス

$W = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_i!\dots}$ とすると、理想気体の

Helmholtzエネルギー: $F = -Nk_B T \left[\frac{3}{2} \ln \left(V \frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2} \right) \right]$

エントロピー: $\frac{3}{2} Nk_B T + Nk_B \ln \left[V \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2} \right)^{3/2} \right]$

が示量性量にならなくなる。

ある粒子 $N/2$ 個ずつが体積 $V/2$ の部屋に入れられ、仕切りがある場合を考える。

各粒子が占める体積は $V/2$ なので

$$S = 2 \left[\frac{3}{2} \frac{N}{2} k_B + \frac{N}{2} k_B \ln \left\{ \frac{V}{2} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right\} \right]$$

$N/2$	$N/2$
$V/2$	$V/2$

仕切りを取ると、 N 個の粒子が V の体積をとるので、

$$S = \left[\frac{3}{2} Nk_B + Nk_B \ln \left\{ V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right\} \right]$$

N, V

となる。部屋にあった粒子が同じ種類であれば全エントロピーは変わらないはずだが、このSの式を使うと $Nk_B \ln 2$ だけエントロピーが変化し、矛盾する。

§ 5.1 古典分配関数の修正 (修正Boltzmann分布)

直観的な考え方: 同じにつくられたボールも別々の個体として区別できる
同じ種類の原子でも、別々の個体として区別するべきだろう

Gibbsのパラドックスを修正するために:

同じ種類の原子は区別できないとして配置数を数える必要がある

今までのBoltzmann分布の導出の問題点:

同種の粒子を区別できるとして微視的状态を扱っている

例: 2粒子 $(r_1, p_1), (r_2, p_2)$ の位相空間 (r_1, p_1, r_2, p_2) を考える

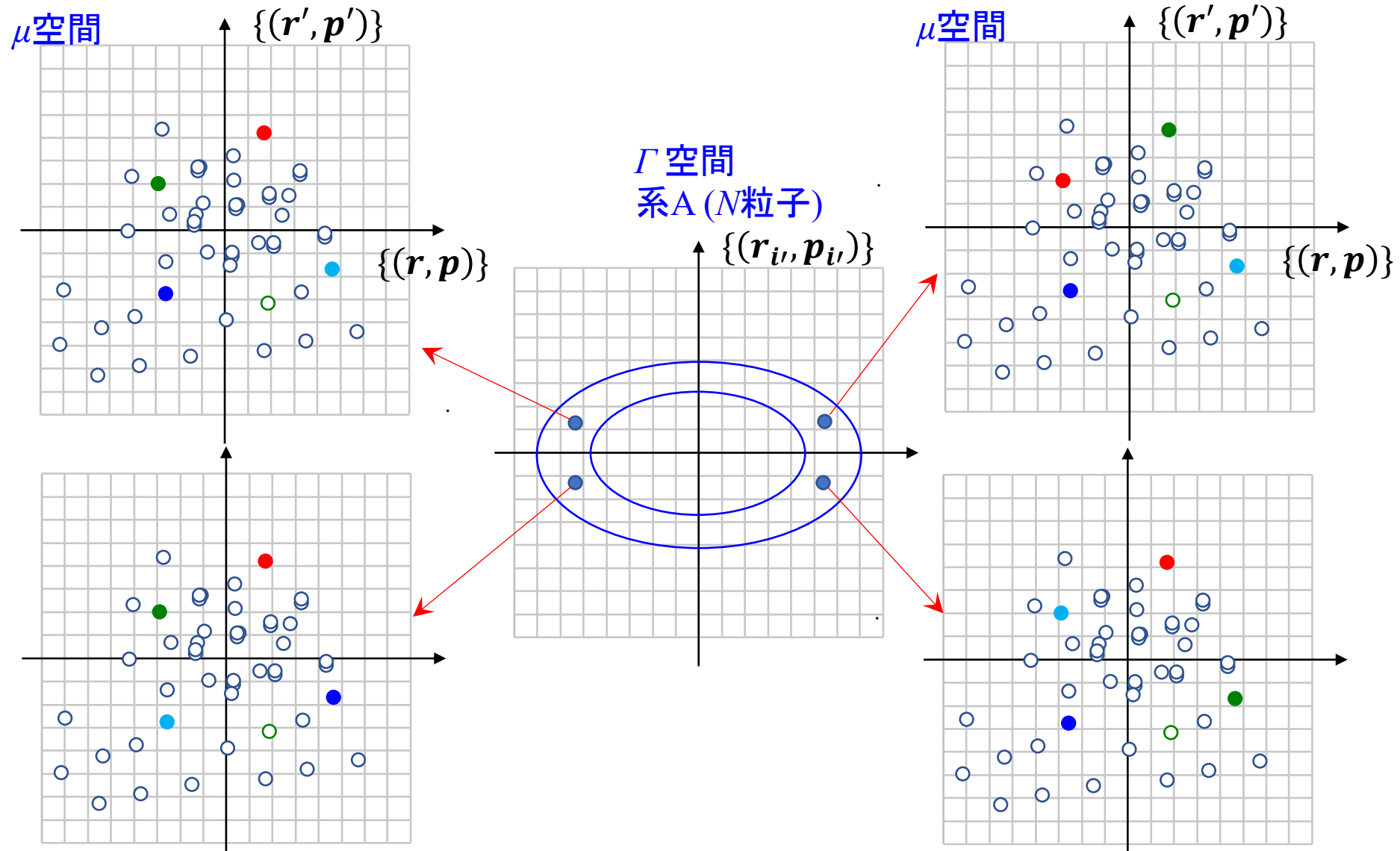
$(r_1, p_1, r_2, p_2) = (r_a, p_a, r_b, p_b)$ と (r_b, p_b, r_a, p_a) を

別の状態と考えている

修正Boltzmann分布: 何を数えすぎているのか

N 個の同種の粒子の Γ 空間: 粒子に番号を付けて区別している

$\Rightarrow \Gamma$ 空間中には、粒子を入れ替えても同じ微視的状态 (下の4つの μ 空間) の点がある



§ 5.1 古典分配関数の修正 (修正Boltzmann分布)

配置数: $W = \frac{N!}{n_1! \cdots n_i! \cdots}$

N 粒子系の分配関数 $Z_N = \sum_i \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) = \frac{1}{v_\mu^N} \prod_i \int \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i$

微視的状态の和を取る際には、
(粒子を区別できない) 同じ状態を省いて和を取れば問題なかったはず。

しかし積分で置き換えた時点で、同種の粒子が区別できないことによる
「同一の微視的状态」を数えすぎている。

=> 粒子の入れ替え $N!$ だけ Z_N を重複して数えているので修正する

§ 5.1 古典分配関数の修正 (修正 Boltzmann 分布)

粒子を区別できるとする場合: 分配関数 $Z_N = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2/3} \right)^{3N/2}$

$$F = -k_B T \ln Z_N = -Nk_B T \left[\ln \left\{ V \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2/3} \right)^{3/2} \right\} \right] = U - TS = \frac{3}{2} Nk_B T - TS$$

$$S = \frac{3}{2} Nk_B T + Nk_B \ln \left\{ V \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2/3} \right)^{3/2} \right\}: \text{示量性量にならない}$$

粒子を区別できないとする場合: W や Z^N を $N!$ で割る必要がある

$$\text{分配関数 } Z_N = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2/3} \right)^{3N/2} / N!$$

$$F = -k_B T \ln \left(\frac{Z^N}{N!} \right) \cong -Nk_B T \ln \left\{ V \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2/3} \right)^{3/2} \right\} + k_B T N \ln N - k_B T N$$

$$\cong -Nk_B T \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2/3} \right)^{3/2} \right\}$$

$$S = \frac{3}{2} Nk_B T + Nk_B \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2/3} \right)^{3/2} \right\}: V \Rightarrow V/N \text{ と修正され、} S \text{ は示量性量となっている (} N \text{ に比例)}$$

修正Boltzmann分布: 修正した配置数 $W' = W/N!$ は“数”ではない？

修正Boltzmann分布においては Γ 空間における配置数を

$$W' = \frac{W}{N!} = \frac{1}{n_1!n_2!\dots n_i!\dots}$$

と修正したが、 W' は自然数でない値 (1より小さい) となっている:

- 等確率の原理は「出現確率は $v_\mu W'$ に比例する」と言っているだけ
- この比例係数を求めるために便利なので「数を数えた」
- W, W' は整数である必要はない。

注: Γ 空間中には等価な点が $N!$ 個あるので、 Γ 空間全体で和を取れば、

$$\sum W' = N! W = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_i!} \text{ であり、全配置数は整数}$$

修正Boltzmann分布: 同種分子と異種分子の違い

N 個の分子が体積 V の2つの箱に仕切られた状態では

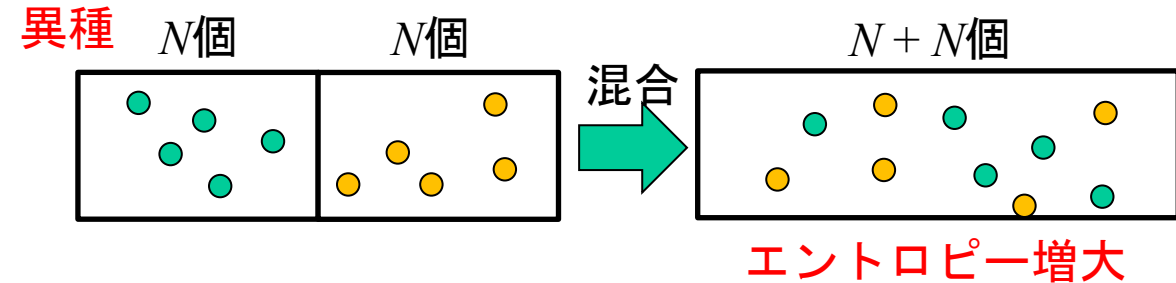
$$S = 2 \left[\frac{3}{2} N k_B + N k_B \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2} \right)^{3/2} \right\} \right]$$

1. それぞれの部屋の**気体が異種類**の場合

仕切りを外すと、それぞれの N 個ずつの分子が体積 $2V$ を満たす

$$S = \left[\frac{3}{2} 2N k_B + 2N k_B \ln \left\{ \frac{2V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2} \right)^{3/2} \right\} \right]$$

となり、**エントロピーは増大**する

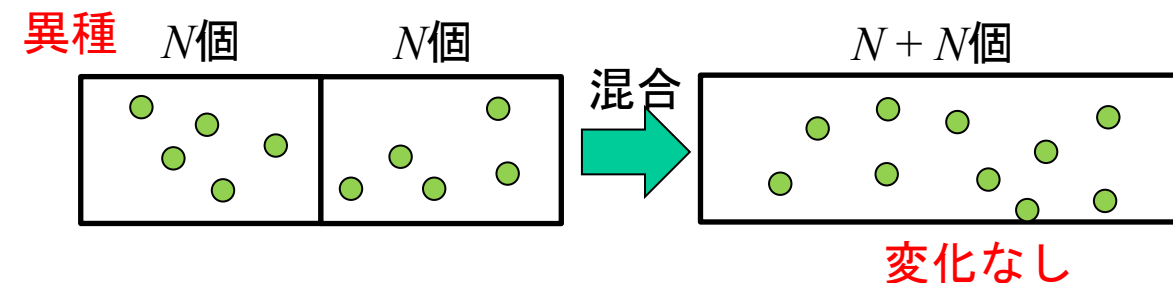


2. それぞれの部屋の**気体が同種類**の場合

仕切りを外すと、 $2N$ 個の分子が体積 $2V$ を満たすことになるので、

$$S = \left[\frac{3}{2} 2N k_B + 2N k_B \ln \left\{ \frac{2V}{2N} \left(\frac{2\pi m}{\beta v_\mu^2} \right)^{3/2} \right\} \right]$$

と、**エントロピーは変わらない**。



正準理論

- 正準集団
 - 任意の相互作用の系に適用できる統計分布関数
 - Γ_0 空間と Γ 空間
 - 分配関数

(粒子の) 統計分布関数のまとめ

分布関数: $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = Z^{-1} \exp(-\beta e)$

$\exp(-\beta e)$: Boltzmann因子 (Gibbs因子)

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

1. Maxwellの速度分布関数: 速度 \mathbf{v} を持つ粒子の数分布

- ・ 理想気体。粒子間の相互作用、分子間でのエネルギーのやり取りはない。
- ・ 空間の等方性から分布関数が得られる
- ・ $E_i = \frac{1}{2} m v_i^2$ の場合について正当化

2. Boltzmann分布: i 番目の細胞の状態 $(\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i)$ を持つ粒子の数分布 n_i

- ・ 理想気体。**分子間の相互作用はない**が、分子間でのエネルギーのやり取りはある。
- ・ 任意の外場 $U_{ex}(\mathbf{r}_i)$ を考える。空間は等方的とは限らない。
- ・ 粒子1つずつの**位相空間** (μ 空間) で最大確率状態を考えて分布関数が得られる
 - ・ 等確率の原理
 - ・ 全粒子数の制約条件 : $\sum_i n_i = N$
 - ・ 全エネルギーの制約条件: $\sum_i e_i n_i = E$
- ・ $E_i = \frac{1}{2m} p_i^2 + U_{ex}(\mathbf{r}_i)$ の場合について正当化

完璧な理論 – 正準理論へ (系の統計分布)

一般的な全エネルギー (ハミルトニアン):

$$E = \underbrace{\sum_i \frac{1}{2m} p_i^2 + \sum_i U_{ex}(r_i)}_{\text{個々の粒子のエネルギー}} + \underbrace{\sum_{i,j} U_{ij}(r_j - r_i)}_{\text{粒子間の相互作用エネルギー}}$$

個々の粒子のエネルギー

粒子間の相互作用エネルギー

全エネルギーを各粒子のエネルギーの和で表せない

Boltzmann分布:

$U_{ij}(r_j - r_i) = 0$ とし、 E は個々の粒子のエネルギーの和で表されるとした

- ・ N 粒子系全体を大きな小正準集団と考え、等確率の原理を適用した。
微視的状态の数 (配置数) は 各粒子の状态を表す μ 空間で数えた。

正準理論:

粒子間の相互作用を含めた一般的な系について、
近似のない正確な統計分布 (正準分布) を求める

正準理論を展開する際の問題

粒子間の相互作用を含めた一般的な場合を扱う

問題: 粒子間に相互作用があると、1粒子毎の微視的変数でエネルギーで表せない

=> μ 空間では相互作用を表せられない

解決方法:

粒子を個別に扱うことはやめて、 **N 粒子系全体だけ考える**

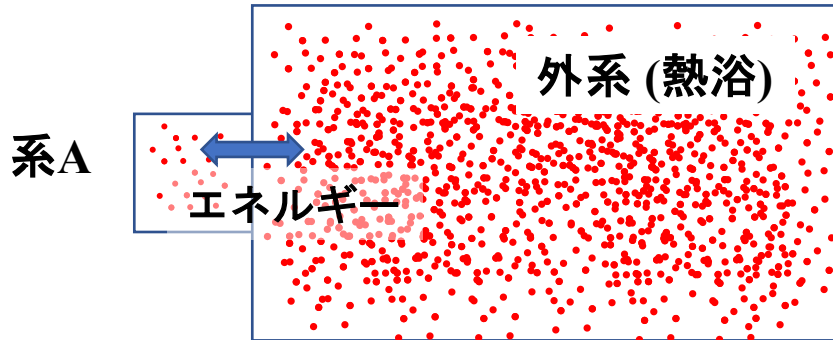
次の問題: この N 粒子系は小正準集団にならないため、**等確率の原理が使えない**

小正準集団でないと等確率の原理が使えないので
正準集団を集めて小正準集団をつくる

正準集団: N, T 一定 (実際の多くの測定で使われる条件)

外系とエネルギーのやり取りがある

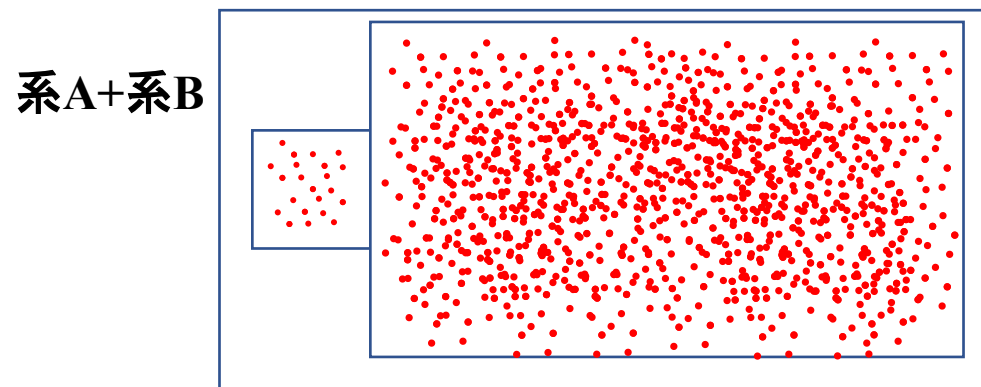
等確率の原理が使えない



系Aは大きな熱浴 (外系) に接触し、**エネルギーのやりとり**をする

小正準集団: N, E 一定 (温度は一定ではない)

等確率の原理が使える



系Aを他の系と組みあわせて**小正準集団**を作ると、等確率の原理が使える

正準集団を集めて大きな小正準手段を作る

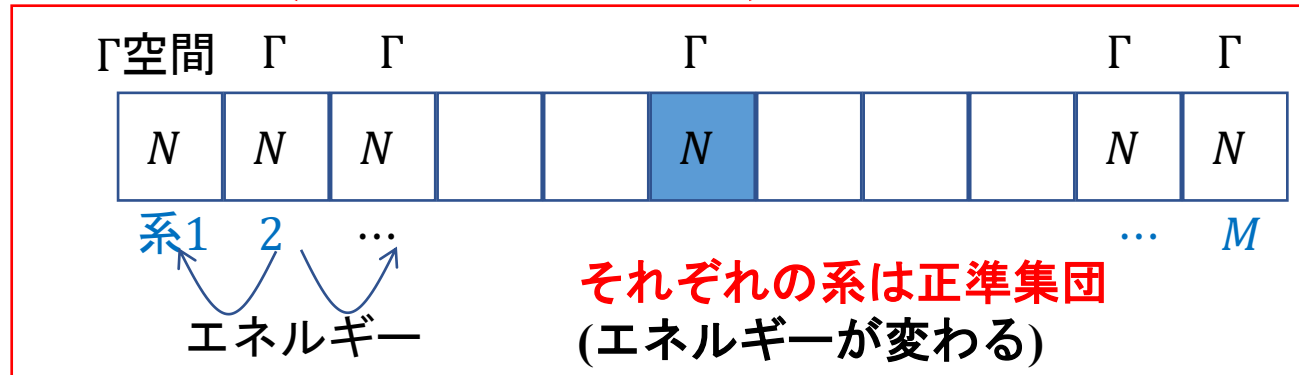
N 粒子系全体のエネルギー E だけ考える

この N 粒子系は小正準集団にならないため、等確率の原理が使えない

- ・ M 個の N 粒子系 (Γ 空間) が集まった小正準集団 (Γ_0 空間) を考える
 - ・ N 粒子系同志には相互作用はないが、エネルギーのやりとりができる

Γ_0 空間全体の系を小正準集団 (エネルギー一定) にとると、等確率の原理が使える

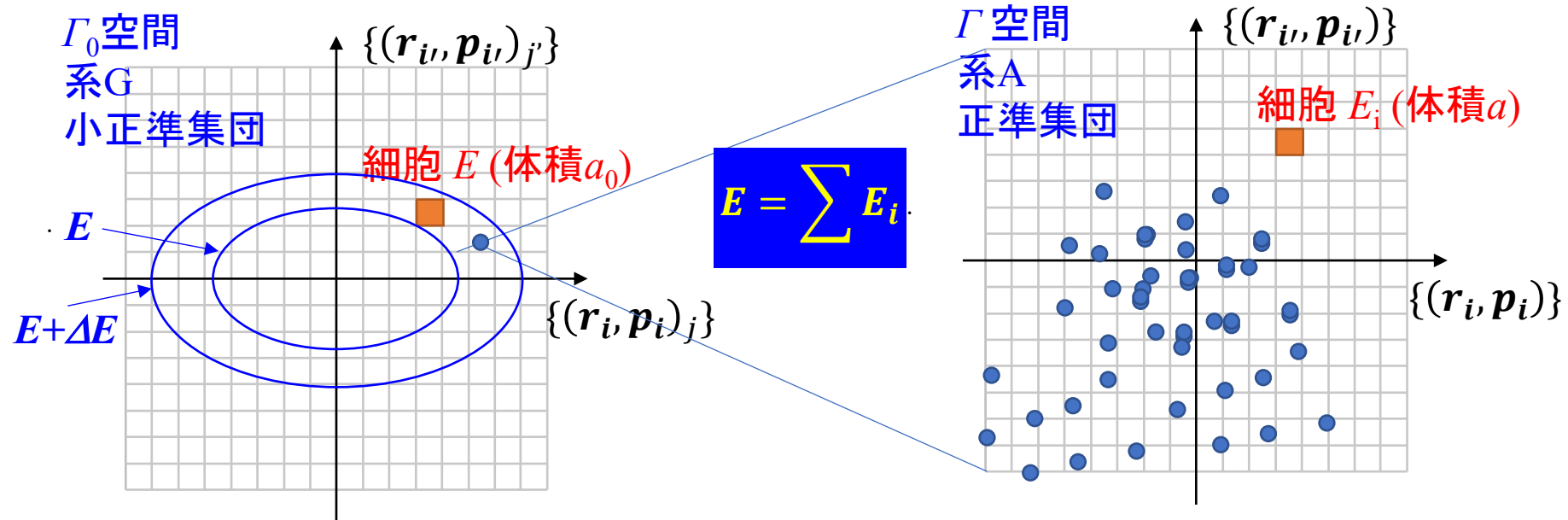
Γ_0 空間



N 粒子系を M 個集めて 小正準集団 Γ_0 をつくり、
個々の N 粒子系の状態を Γ 空間の細胞に割り振り、
等確率の原理を適用

正準集団を集めて大きな小正準手段を作る

Γ_0 空間: M 個の状態の異なる系Aを集めて小正準集団とする



・ M 個の系の状態は Γ_0 空間の1点で指定でき, Γ 空間中の M 個の点に対応する
⇒ Γ 空間を一定の体積 v_Γ で分割する: 細胞 i はエネルギー E_i の系 M_i 個
 Γ_0 空間中での体積 $a_0 = v_\Gamma^M$

⇒ M 個の体系を各細胞にそれぞれ $M_1, M_2, M_3, \dots, M_i, \dots$ 個に分ける配置数

$$W = \frac{M!}{M_1! M_2! \dots M_i! \dots} \quad (6.1)$$

Γ_0 空間での最大確率の分布

- 二つの条件のもと、配置数 W を最大化

- 系の数一定 $\quad \quad \quad : \sum_i M_i = M \quad (6.2)$

- 全エネルギー一定 $: \sum_i E_i M_i = E_0 \quad (6.3)$

最大化 $\quad \quad \quad : \ln W = M \ln M - \sum_i M_i \ln M_i$

以降の数学的な導出はBoltzmann分布と同じ

- **正準分布** (Boltzmann分布と同じ数式):

E_i は各 N 粒子系の (粒子毎である必要はない) **全エネルギー**

$$\frac{M_i}{M} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i) \quad (6.4)$$

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad \text{分配関数 (状態和)} \quad (6.5)$$

β の物理的な意味: 相互作用が無い場合のBoltzmann分布への漸近から導出

正準分布: E_i は i 番目の N 粒子**系**の (粒子毎である必要はない) 全エネルギー

$$\frac{M_i}{M} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i) \quad (6.4)$$

Boltzmann分布: e_i は i 番目の**粒子**のエネルギー

$$\frac{n_i}{N} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right)$$

粒子間に相互作用が無い系の正準分布は、
各粒子を別々の系と考えてもよいので、Boltzmann分布に一致しないといけない

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

β の物理的な意味: 正準分布から導出

$$\ln W = M \ln M - \sum_i M_i \ln M_i$$

$M_i \rightarrow M_i + \delta M_i$ の変分を取る

$$d(\ln W) = -\sum_i \{1 + \ln M_i\} \delta M_i \cong -\sum_i \ln M_i \delta M_i$$

$$M_i = e^{-\alpha - \beta E_i} \Rightarrow \ln M_i = -\alpha - \beta E_i$$

$$d(\ln W) = \sum_i \{\alpha + \beta E_i\} dM_i = \alpha dM + \beta dE \quad E: M \text{個の正準集団の全エネルギー}$$

$$\times \quad dE = \frac{1}{\beta} d(\ln W) - \frac{\alpha}{\beta} dM$$

熱力学第一法則 $dU = -pdV + TdS + \mu dN$

M 個の正準集団で $V = \text{一定}$ の場合、 $dE = MTdS + M\mu dN$

正準集団1つあたりのエントロピーを比較

$$S = \frac{1}{\beta T} \frac{1}{M} \ln W = \frac{1}{\beta T} \ln W' \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}, \alpha = -\beta M \mu$$

W : Γ_0 集団全体の配置数, $W' = W^{1/M}$: 正準集団1つ当たりの配置数

正準統計の導出: エネルギーから

宮下精二、熱・統計力学 (培風館 1993)

正準集団: N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

正準集団A (エネルギー E_1), B ($E_2 = E - E_1$) からなる小正準集団を考える。

Bは十分大きく、温度 T_B は一定である (熱浴) とみなす。

$W_1(E_1)$: 系Aが E_1 の状態をとる配置数

系Aが E_1 の状態を取る確率: $p(E_1) = W_1(E_1)W_2(E - E_1) / W(E)$

正準統計の導出: エネルギーから

宮下精二、熱・統計力学 (培風館 1993)

系Aが E_1 の状態を取る確率: $p(E_1) = W_1(E_1)W_2(E - E_1) / W(E)$

$p(E_1)$ が最大になる 条件: $\frac{dp(E_1)}{dE_1} = 0$, $W(E)$ は定数

$$\frac{dp(E_1)}{dE_1} = \left\{ \frac{dW_1(E_1)}{dE_1} W_2(E - E_1) - W_1(E_1) \frac{dW_2(E - E_1)}{dE_1} \right\} / W = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dW_1(E_1)}{dE_1} / W_1(E_1) - \frac{dW_2(E - E_1)}{dE_1} / W_2(E - E_1) = 0$$

$$d \ln W_1(E_1) / dE_1 = d \ln W_2(E_2) / dE_2$$

正準統計の導出: エネルギーから

宮下精二、熱・統計力学 (培風館 1993)

$$d\ln W_1(E_1)/dE_1 = d\ln W_2(E_2)/dE_2$$

※ $\frac{d\ln W_1(E_1)}{dE_1} = \frac{d\ln W_2(E_2)}{dE_2}$ の左辺、右辺は各正準集団の性質だけで決まる関数

$\Rightarrow \frac{d\ln W_1(E_1)}{dE_1}$ は全ての正準集団に共通の変数で説明される関数 f でなければならない:

f の変数は平衡を規定する T, P, μ 等のみが許される

$$W_1(E_1) \propto \exp(fE_1)$$

熱力学との比較から、 $f = -\frac{1}{k_B T}$

$$W_1(E_1) \propto \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right): \text{正準分布}$$

Boltzmann分布と正準分布の違い

Boltzmann分布: 相互作用のない**粒子個々**が従う分布関数

e_i は i 番目の**粒子**のエネルギー

$$\frac{n_i}{N} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta e_i)$$

正準分布: 任意の相互作用がある**系**が従う分布関数

E_i は i 番目の N 粒子**系**の 全エネルギー

$$\frac{M_i}{M} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i)$$

- 古典統計力学の応用

統計分布関数から物理量を求める方法

1. E_i を計算

2. Z を計算

3. 統計平均として物理量 P を導出

$$P = \sum_i P_i f(E_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$$

平均エネルギーの例: $E = \sum_i E_i f(E_i) = \int E(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$

4. 分配関数の微分として物理量を導出

平均エネルギー $E = -N \frac{d \ln Z}{d(1/k_B T)} \quad (4.34)$

(平均) 粒子数 $\langle N \rangle \quad \frac{dZ}{dE_i} = -\frac{1}{k_B T} \sum \exp(-E_i/k_B T) = -\frac{1}{k_B T} \langle N \rangle$

5. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

Helmholtzエネルギー $F = -N k_B T \ln Z \quad (4.41)$

体積弾性率 B_V : $F = F_0 + (1/2) B_V (V/V_0)^2 \Rightarrow B_V = \frac{d^2 F}{d(V/V_0)^2}$

理想気体の粒子の速度分布の物理量 $g(v)$ の平均値

外部ポテンシャル $U(r) = 0$ の単原子分子理想気体

Boltzmann分布 (Maxwellの速度分布)

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{m v^2}{2 k_B T} \right)$$

分子が速度空間 $\mathbf{v} \sim \mathbf{v} + d\mathbf{v}$ ($\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$, $d\mathbf{v} = (dv_x, dv_y, dv_z)$) の範囲に見出される確率 $f(\mathbf{v})d\mathbf{v}$:

$$f(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{m v^2}{2 k_B T} \right) d\mathbf{v} \quad (3.35)$$

\mathbf{v} に関する物理量 $g(\mathbf{v})$ の平均値:

$$\langle g(\mathbf{v}) \rangle = \int g(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \quad (3.36)$$

各種の平均値: $\langle v^2 \rangle$

- v^2 の平均値

$$\langle v^2 \rangle = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv \quad (3.37)$$

$v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right)$ は速度空間内で球対称 $\Rightarrow dv = 4\pi v^2 dv$

$$\langle v^2 \rangle = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^\infty v^4 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv$$

$x = \frac{mv^2}{2k_B T}$ で置換: $v = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} x^{1/2} \Rightarrow dv = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} \frac{x^{-1/2}}{2} dx$

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^\infty \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^2 x^2 e^{-x} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} \frac{x^{-1/2}}{2} dx \\ &= \pi^{-3/2} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 2\pi \int_0^\infty \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{5/2} x^{3/2} e^{-x} dx \\ &= \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{p}{2}} \int_0^\infty x^{3/2} e^{-x} dx \end{aligned} \quad (3.38)$$

Γ関数

Γ関数 $\Gamma(s) = \int_0^{\infty} x^{s-1} e^{-x} dx \quad (s > 0) \quad (3.39)$

$$\Gamma(s) = (s-1)\Gamma(s-1), \Gamma(1) = 1, \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \pi^{1/2}$$

$s = n$ が整数の時: $\Gamma(n) = (n-1)!$

$$\langle v^p \rangle = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{p}{2}} \Gamma\left(\frac{p+3}{2}\right) \quad (3.41)$$

各種の速度: $\langle v^p \rangle$

$$\langle v^p \rangle = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{p}{2}} \Gamma \left(\frac{p+3}{2} \right) \quad (3.41)$$

$$p = 1: \text{平均速度 } \langle v \rangle = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \Gamma(2) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\Gamma(2) = 1 \cdot \Gamma(1) = 1)$$

$$p = 2: \text{二乗平均速度 } \langle v^2 \rangle = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \Gamma \left(\frac{5}{2} \right) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right) \frac{3}{4} \pi^{\frac{1}{2}} = \frac{3k_B T}{m}$$

$$\left(\Gamma \left(\frac{5}{2} \right) = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \pi^{\frac{1}{2}} = \frac{3}{4} \pi^{\frac{1}{2}} \right)$$

$$\text{最大確率の速度} : \frac{1}{2} m v_{mp}^2 = k_B T$$

$$\text{平均速度} : \frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 = \frac{4}{\pi} k_B T$$

$$\text{二乗平均速度 (熱速度)} : \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

運動エネルギーと等分配則

二乗平均速度

$$\langle v^2 \rangle = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} \Gamma(5/2) = \frac{3k_B T}{m} \quad (3.45)$$

平均運動エネルギー

$$\begin{aligned} \langle e \rangle &= \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3k_B T}{2} \\ &= \frac{3k_B T}{2} = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = m \frac{\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle}{2} \end{aligned} \quad (3.46)$$

$$\text{等方性から } \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \quad (3.48)$$

エネルギー等分配則

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \quad (3.49)$$

気体分子の運動エネルギーの平均値は、

自由度1つ当たり、 $\frac{k_B T}{2}$ ずつ等分に分配される

§ 5.2 固体の比熱: 古典統計 (アインシュタインモデル)

格子振動の Einsteinモデル

- ・ 固体中の原子が独立に同じ角振動数 ω で調和振動していると近似

原子1つ、1自由度 (x 方向) あたりで計算 :

$$\text{エネルギー: } e_i = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2 \quad (5.13)$$

$$\begin{aligned} \text{分配関数: } Z &= \frac{1}{v_\mu} \int \exp(-\beta e) dx dp \\ &= \frac{1}{v_\mu} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) dp \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{m\omega^2 x^2}{2}\right) dx \\ &= \frac{1}{v_\mu} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{m\omega^2 \beta}\right)^{1/2} = \frac{1}{v_\mu} \frac{2\pi}{\beta \omega} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle e \rangle &= \frac{\int e \exp(-\beta e) dr dp}{\int \exp(-\beta e) dr dp} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\frac{1}{v_\mu} \frac{2\pi}{\beta \omega} \right] \\ &= 1/\beta = k_B T \end{aligned}$$

§ 5.2 固体の比熱: 古典統計 (アインシュタインモデル)

格子振動の1原子当たりエネルギー: $\langle e \rangle = k_B T$

自由度 (x, p) ごとに分けて計算しなおしてみる

$$x \text{ の自由度分: } \left\langle \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right\rangle = \frac{\int \frac{m\omega^2 x^2}{2} \exp(-\beta e) dx dp}{\int \exp(-\beta e) dx dp} = \frac{\int \frac{m\omega^2 x^2}{2} \exp\left(-\beta \frac{m\omega^2 x^2}{2}\right) dx}{\int \exp\left(-\beta \frac{m\omega^2 x^2}{2}\right) dx} = \frac{k_B T}{2}$$

$$p \text{ の自由度分: } \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{\int \frac{p^2}{2m} \exp(-\beta e) dx dp}{\int \exp(-\beta e) dx dp} = \frac{\int \frac{p^2}{2m} \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) dp}{\int \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) dp} = \frac{k_B T}{2}$$

エネルギーの等分配則:

(x, y, z, p_x, p_y, p_z) の各自由度に対して $\frac{k_B T}{2}$ ずつ

古典統計力学ではなぜ等分配則がでてくるのか

自由度 x のエネルギー $e_x = \frac{1}{2}ax^2$ の場合

$$\text{分配関数: } \mathbf{Z_x} = \frac{1}{v_\mu} \int \exp\left(-\frac{1}{2}\beta ax^2\right) dx = \frac{1}{v_\mu} \left(\frac{2\pi}{\beta a}\right)^{1/2}$$

$$\langle \mathbf{e_x} \rangle = \frac{\int e_x \exp(-\beta e_x) dx}{\int \exp(-\beta e_x) dx} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_x = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{v_\mu} \left(\frac{2\pi}{\beta a}\right)^{1/2} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{1}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{1}{2} \mathbf{k_B T}$$

エネルギーが $e_x = \frac{1}{2}ax^2$ の形をしている場合、 $\frac{1}{2}k_B T$ が割り当てられる

- 並進運動 : $e_{v_x} = \frac{1}{2}mv_x^2$
- 調和振動子 : $e_x = \frac{1}{2}kx^2, e_{v_x} = \frac{1}{2}mv_x^2$
- 回転運動 (極座標): $e_\theta = \frac{1}{2I}p_\theta^2, e_\varphi = \frac{1}{2I}p_\varphi^2$

なぜ C_V の計算をするのか

エネルギーを直接測定する方法は少ない

私たちが測定できるもの：

系に何か（刺激: 熱量、圧力、電磁場など）を与えて、
系の変化（応答: 温度変化、体積変化など）を観測する
=> 刺激に対する応答の大きさが「物性」

熱力学の場合: 刺激として熱量 (Joule熱など) や仕事を与える
 T, P, V は簡単に測定できる

$$\text{第一法則: } dU = -PdV + \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$U(T) = \int_0^T C_V(T') dT'$$

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} dT'$$

$$F(T) = U(T) - S(T)T$$

§ 5.2 固体の比熱: 古典統計 (アインシュタインモデル)

固体中の原子数 N : $U = 6N \frac{k_B T}{2}$ (5.19)

1 molの場合 : $U = 3RT$ (5.20)

定積モル比熱の定義より : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R$ (5.21, 22)

デュロンプティの法則

固体の比熱は、構成元素の種類、温度に依存せず一定
 $3R \sim 25 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

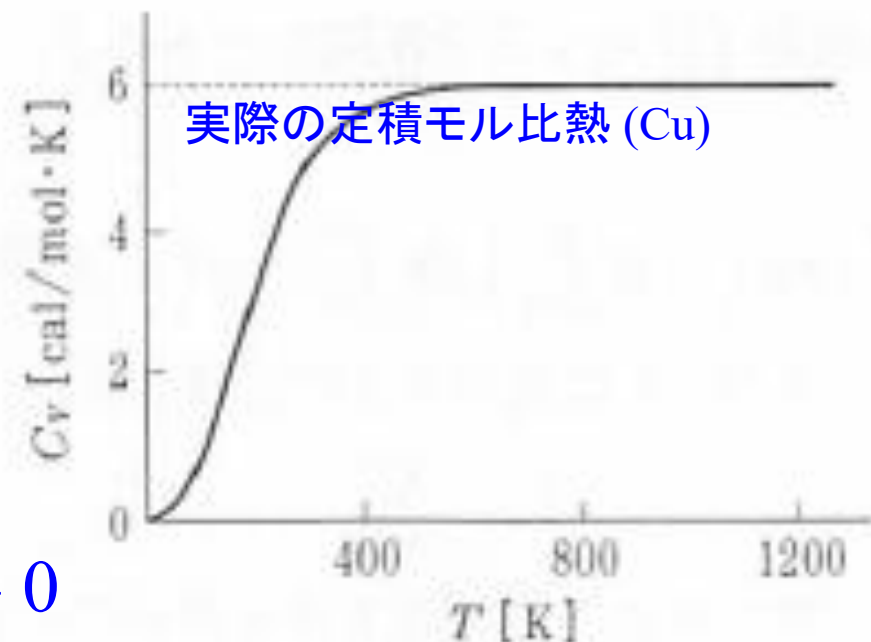
- ・ 室温で実測に良く一致

問題点:

- ・ 熱力学第三法則と矛盾

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT : T \rightarrow 0 \text{ で } S \rightarrow \infty$$

- ・ 実測は低温で C_V は減少、 $T \rightarrow 0$ で $C_V \rightarrow 0$



§ 5.3 2原子分子気体: 重心運動と相対運動

重心の運動: 質量 $M = m_A + m_B$ の分子の理想気体と同じに扱える

重心を中心とした運動:

相対位置 $\mathbf{r}_R = \mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A$ を極座標 (r, θ, φ) で表して
扱うことができる \Rightarrow 2つの自由度が回転 (θ, φ) 、1つは振動 (r)

5-4図 極座標

N 原子からなる分子の場合:

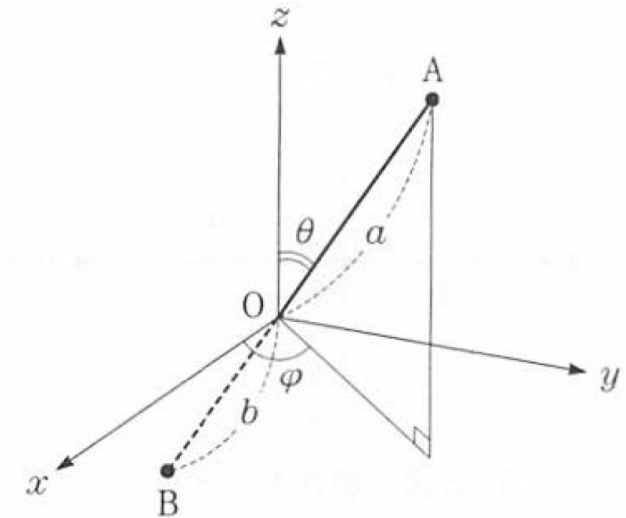
重心運動の自由度 : 3

分子の回転の自由度: 2 (棒状分子)

3 (非棒状分子)

分子内振動の自由度: $3N - 5$ ($N = 2$)

$3N - 6$ ($N > 2$)



§ 5.3 2原子分子気体: 重心運動と相対運動

原子A: 質量 m_A , 電荷 q , 位置 r_A , 速度 v_A 原子B: 質量 m_B , 電荷 $-q$, 位置 r_B , 速度 v_B

$$m_A \frac{d}{dt} v_A = F_A + F_{B \rightarrow A} \quad F_A, F_B: A, B \text{ にかかる外力}$$

$$m_B \frac{d}{dt} v_B = F_B + F_{A \rightarrow B} \quad F_{A \rightarrow B} = -F_{B \rightarrow A}: A \text{ が } B \text{ に及ぼす力}$$

重心の運動: $(m_A + m_B) \frac{d}{dt} \left(\frac{m_A v_A + m_B v_B}{m_A + m_B} \right) = F_A + F_B \Rightarrow M \frac{d}{dt} v_G = F_{tot}$

$$r_G = \frac{m_A r_A + m_B r_B}{m_A + m_B}: \text{重心の位置}$$

$$v_G = \frac{m_A v_A + m_B v_B}{m_A + m_B}: \text{重心の速度}$$

$$M = m_A + m_B : \text{全質量}$$

重心を中心とした運動: $\mu \frac{d}{dt} (v_B - v_A) = F_{A \rightarrow B} + \frac{m_A F_B - m_B F_A}{m_A + m_B}$

$$v_R = v_B - v_A : \text{相対速度}$$

$$\mu^{-1} = m_A^{-1} + m_B^{-1}: \text{換算質量}$$

運動エネルギー: $K = \frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^2 = \frac{1}{2} M v_G^2 + \frac{1}{2} \mu v_R^2$

§ 5.3 2原子分子気体の分配関数

原子A, Bからなる分子の重心を原点にとった極座標を考える
各分子のエネルギー

$$e = \frac{P^2}{2M} + \frac{m_A a^2 + m_B b^2}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) + E_{vib} = \frac{P^2}{2M} + \frac{1}{2I} (p_{\theta}^2 + p_{\phi}^2) + e_{vib}$$

$$M = m_A + m_B, \quad \mathbf{P} = m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B = \mathbf{M} \mathbf{v}_G$$

$$I = \frac{m_A a^2 + m_B b^2}{2} : \text{慣性モーメント}$$

分配関数の乗法原理:

$$\begin{aligned} Z_{\text{molecule}} &= \sum_{\{G,R,vib\}} \exp \left(-\frac{e_{\text{molecule}}}{k_B T} \right) = \sum_{\{G,R,vib\}} \exp \left(-\frac{e_G + e_R + e_{vib}}{k_B T} \right) \\ &= \sum_G \exp \left(-\frac{e_G}{k_B T} \right) \sum_R \exp \left(-\frac{e_R}{k_B T} \right) \sum_{vib} \exp \left(-\frac{e_{vib}}{k_B T} \right) \end{aligned}$$

$$Z_{\text{molecule}} = Z_G Z_R Z_{vib}$$

§ 5.3 2原子分子気体の分配関数

$$E = \frac{P^2}{2M} + \frac{m_A a^2 + m_B b^2}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) + e_{vib} = \frac{P^2}{2M} + \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I} + e_{vib}$$

分配関数: $Z_{molecule} = Z_G Z_R Z_{vib}$

重心運動 (1原子分子気体と同様): $Z_G = \frac{1}{v_\mu} \int d\mathbf{r}_G d\mathbf{P} \exp\left(-\beta \frac{P^2}{2M}\right) = \frac{V}{v_\mu} (2\pi M k_B T)^{3/2}$

回転運動: $Z_R = 4\pi^2 I k_B T$ (2原子分子)

$$= \frac{8\pi^2}{\sigma} (2\pi k_B T)^{\frac{3}{2}} (I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{多原子分子})$$

振動運動 (格子振動と同様): $Z_{vib} = \frac{2\pi}{\omega} k_B T$

考慮すると実験結果と合わなくなるので無視する

2原子分子気体の Z_R

注: 分配関数の積分は r, p_r でもとるが、剛体分子の回転では r が定数なのででてこない
回転自由度を極座標 θ, ϕ で表し、慣性モーメントを I とする

$$E_R = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I}$$

$$Z_R = \frac{1}{\sigma} \int e^{-\beta E_R} dp_\theta dp_\phi d\Omega \quad (\sigma: \text{分子の対称性数。対称操作で同じ分子になる数})$$

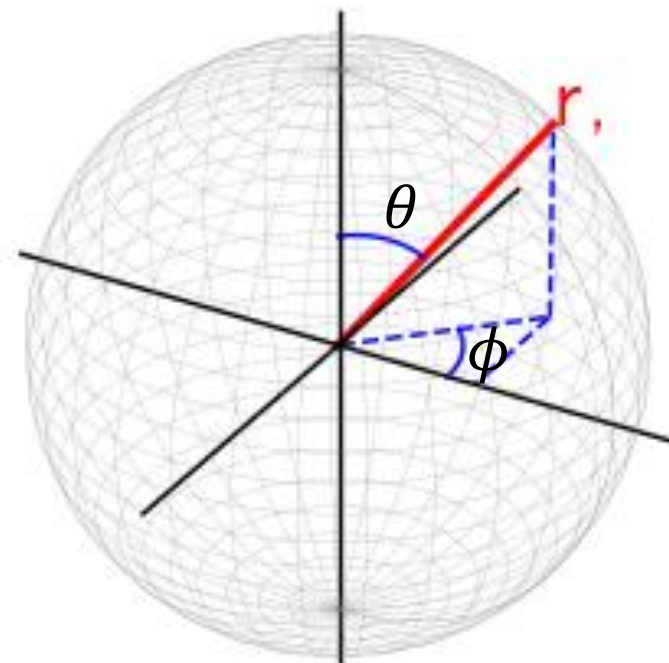
$$\int e^{-\beta E_R} dp_\theta dp_\phi = 2\pi I / \beta = 2\pi I k_B T$$

極座標: polar_axis_tkinter.py

極座標の角度積分は

$$\int d\Omega = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi$$

$$Z_R = \frac{8\pi^2}{\sigma} I k_B T = 4\pi^2 I k_B T \quad (2\text{原子分子は棒状なので}\sigma = 2)$$



多原子分子気体の Z_R

非線形分子は3軸すべてで回転できる。主軸3軸に関する回転自由度をオイラー角 ψ, θ, ϕ で表し、それぞれの主慣性モーメントを I_ψ, I_θ, I_ϕ とする

$$E_R = \frac{p_\psi^2}{2I_\psi} + \frac{p_\theta^2}{2I_\theta} + \frac{p_\phi^2}{2I_\phi}$$

$$Z_R = \frac{1}{\sigma} \int e^{-\beta E_R} dp_\psi dp_\theta dp_\phi d\Omega$$

$$\int e^{-\beta E_R} dp_\psi dp_\theta dp_\phi = (2\pi/\beta)^{\frac{3}{2}} (I_\psi I_\theta I_\phi)^{\frac{1}{2}}$$

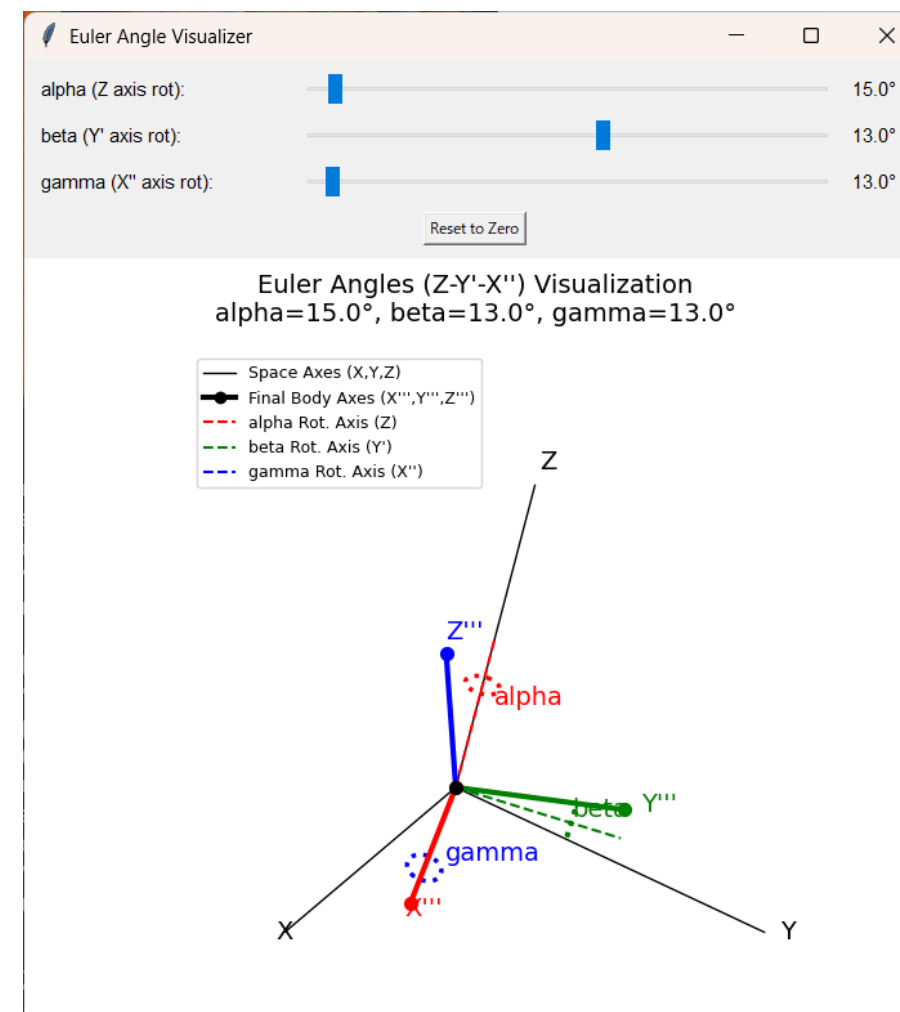
オイラー角の角度空間積分では

$$\int d\Omega = \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 8\pi^2$$

$$Z_R = \frac{8\pi^2}{\sigma} (2\pi k_B T)^{\frac{3}{2}} (I_\psi I_\theta I_\phi)^{\frac{1}{2}}$$

(非線形分子では対称性により σ が異なる)

オイラー角: euler_angle_tkinter.py



§ 5.3 正準変数による2原子分子気体の Z_R の導出

$$E_R = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) \quad (p_\theta, p_\phi: \text{正準運動量})$$

$$Z_R = \frac{1}{\sigma} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\phi \exp \left(-\frac{1}{2Ik_B T} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) \right)$$

注: 正準変数 $\theta, \phi, p_\theta, p_\phi$ で積分する場合は一般座標積分に測度 $\sin \theta$ が入らない。

代わりに、一般化運動量 p_ϕ のエネルギー項に $1/\sin \theta$ が入る

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{p_\theta^2}{2Ik_B T} \right) dp_\theta = \sqrt{2\pi Ik_B T}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{p_\phi^2}{2Ik_B T \sin^2 \theta} \right) dp_\phi = \sqrt{2\pi Ik_B T \sin^2 \theta}$$

$$Z_R = \frac{1}{\sigma} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sqrt{2\pi Ik_B T} \sqrt{2\pi Ik_B T \sin^2 \theta} = \frac{1}{\sigma} 2\pi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \cdot 2\pi Ik_B T$$

$$Z_R = \frac{8\pi^2}{\sigma} Ik_B T = 4\pi^2 Ik_B T \quad (2\text{原子分子は棒状なので}\sigma = 2)$$

理想気体のエネルギーの等分配則

2原子分子気体 (分子数 N):

$$Z_N = (V/v_\mu)^N (2\pi M/\beta)^{3N/2} (4\pi^2 \pi^3 I/\beta)^N$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = \frac{3N}{2} k_B T + N k_B T = \frac{5N}{2} k_B T:$$

エネルギー等分配則 (自由度 $5N =$ 並進 $3N +$ 回転 $2N$)

多原子分子気体:

$$Z_N = (V/\sigma v_\mu)^N (2\pi M/\beta)^{3N/2} (8\pi^2 (2\pi/\beta)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2})^N$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = \frac{3N}{2} k_B T + \frac{3N}{2} k_B T = 3N k_B T$$

エネルギー等分配則 (自由度 $6N =$ 並進 $3N +$ 回転 $3N$)

Helmholtzエネルギー: $F = -k_B T \ln Z_N$

圧力: $\langle p \rangle = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N = \frac{k_B T N}{V} \Rightarrow pV = N k_B T$: 理想気体の状態方程式

単原子分子理想気体の定積モル比熱

- 1モルの単原子理想気体

$$U = N_A \langle e \rangle = N_A \frac{3k_B T}{2} = \frac{3R}{2} T$$

内部エネルギーは温度のみに依存

- 定積モル熱容量 (比熱)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R \quad (3.55)$$

$R = 1.98 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ より、 $C_V = 2.97 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ (理論値) (3.56)

ex) ヘリウムガス $C_V = 3.02 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$

多原子分子気体の自由度と等分配則

N 原子分子の自由度 f

- ・ 1 原子あたり、 (x, y, z) の 3つの自由度
- ・ N 原子分子では 合計 $3N$ の自由度
 - ・ 分子の重心位置の自由度 (x, y, z) の 3つ
 - ・ 回転の自由度: 棒状分子では 2つ、他の分子では 3つ
 - ・ 他の自由度: 分子内振動の自由度 (棒状分子: $f_v = 3N - 5$, 他の分子: $3N - 6$)

エネルギー等分配則の拡張

- ・ 並進運動以外の運動の自由度にも $\frac{1}{2}k_B T$ ずつのエネルギーを分配

自由度 f の分子のエネルギー平均値 $\langle e \rangle = \frac{f}{2} k_B T$

ただし、分子内振動の自由度を除く

2原子分子 $: f = 3 + 2 = 5$

3原子棒状分子 (CO_2 など) $: f = 3 + 2 = 5$

3原子分子その他 (HO_2 など) $: f = 3 + 3 = 6$

多原子分子気体の熱容量比

エネルギー分配則の拡張

- 並進運動以外の運動の自由度にも $\frac{1}{2}k_B T$ ずつのエネルギーを分配
- 自由度 f の分子のエネルギー平均値 $\langle e \rangle = \frac{f}{2} k_B T$

1モル当たりの内部エネルギー $U = N\langle e \rangle = N_A \frac{f}{2} k_B T = \frac{fR}{2} T$

定積モル比熱 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{f}{2} R$ (3.58)

定圧モル比熱 $C_p = C_V + R = \frac{f+2}{2} R$ (3.59)
(マイヤーの関係式 $C_p - C_V = R$)

比熱比 $\gamma = C_p / C_V = \frac{f+2}{2} R / \frac{f}{2} R = \frac{f+2}{f}$ (3.60)

- 単原子分子 $f = 3$ $\gamma = 5/3$
- 2原子分子 (振動の自由度は無視して) $f = 3 + 2 = 5$ $\gamma = 7/5$
- 非棒状分子 (振動の自由度は無視して) $f = 3 + 3 = 6$ $\gamma = 4$

§ 5.8 イジング模型: 2準位モデル (古典論)

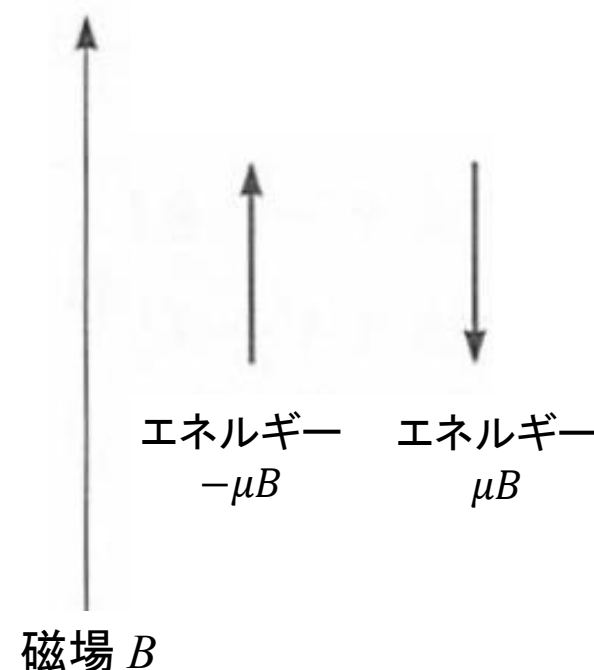
Ising model: 分極系の簡単化されたモデル 5-8図 磁場中のイジング・スピン

- ・ 結晶の格子点に古典的なスピンが存在
- ・ それぞれのスピンは独立
- ・ それぞれのスピンが $+\mu$ と $-\mu$ の磁気モーメントをもつ状態のいずれかをとる

磁場 H 中のスピン μ のエネルギー: $E = \mu B$

$$E_1 = -\mu B$$

$$E_2 = +\mu B$$



粒子数 $N=1$ 固定、温度 T での統計平均: 正準集合

$$E_1 \text{ をとる確率: } p_1 \propto \exp(-\beta E_1) = \exp(+\beta \mu B)$$

$$E_2 \text{ をとる確率: } p_2 \propto \exp(-\beta E_2) = \exp(-\beta \mu B)$$

$$E_i \text{ をとる確率: } p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\exp(-\beta E_1) + \exp(-\beta E_2)} = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} \quad (6.7)$$

§ 5.8 イジング模型: 2準位モデル (古典論)

$$E_i \text{ をとる確率: } p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\exp(-\beta E_1) + \exp(-\beta E_2)} = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} \quad (6.7)$$

$$\text{物性 } P \text{ の平均: } \langle P \rangle = \frac{\sum_i P_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} \quad (6.8)$$

スピン状態 $\pm\mu$ を取る確率 ($E_1 = -\mu B, E_2 = \mu B$)

$$P_{\pm} = \frac{e^{\pm\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} \quad (5.70)$$

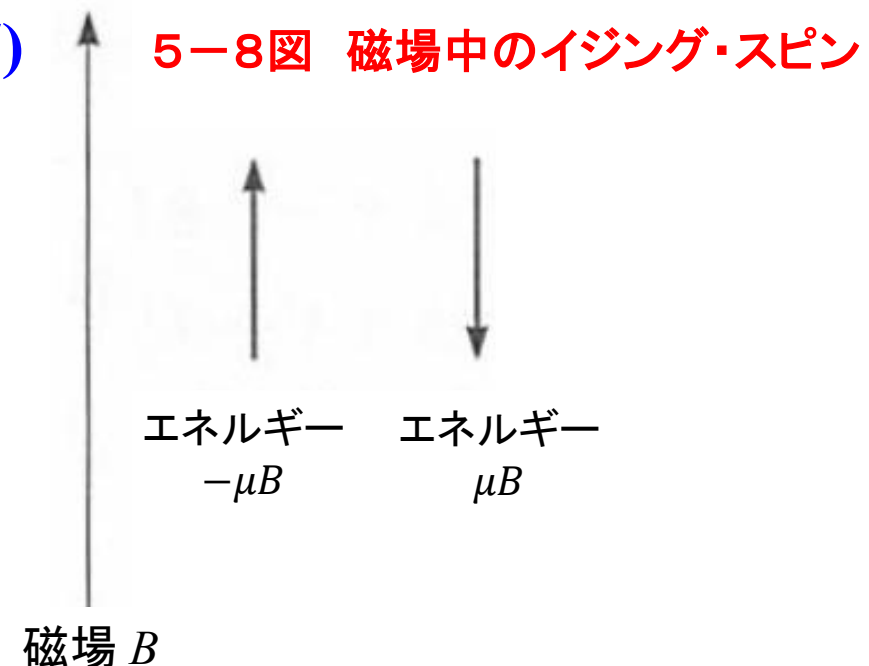
磁気モーメントの統計平均

$$\langle \mu \rangle = \frac{(+\mu)e^{\beta\mu B} + (-\mu)e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} = \mu \frac{\sinh(\beta\mu B)}{\cosh(\beta\mu B)} = \mu \cdot \tanh(\beta\mu B) \quad (5.72)$$

$\beta\mu B \ll 1$ のときは

$$\langle \mu \rangle \sim \frac{1}{k_B T} \mu^2 B \quad \Leftrightarrow \quad \text{自由に回転できる極性気体分子:}$$

$$\frac{P}{N/V} \sim \frac{1}{3k_B T} p_0^2 E$$



§ 5.8 イジング模型: 2準位モデル

磁気モーメントの統計平均

$$\langle \mu \rangle = \mu \frac{\sinh(\beta \mu H)}{\cosh(\beta \mu H)} = \left(\mu \frac{e^{2\beta \mu H} - 1}{e^{2\beta \mu H} + 1} \right) \sim \frac{1}{k_B T} \mu^2 H \quad (\beta \mu H \ll 1)$$

全エネルギーの統計平均

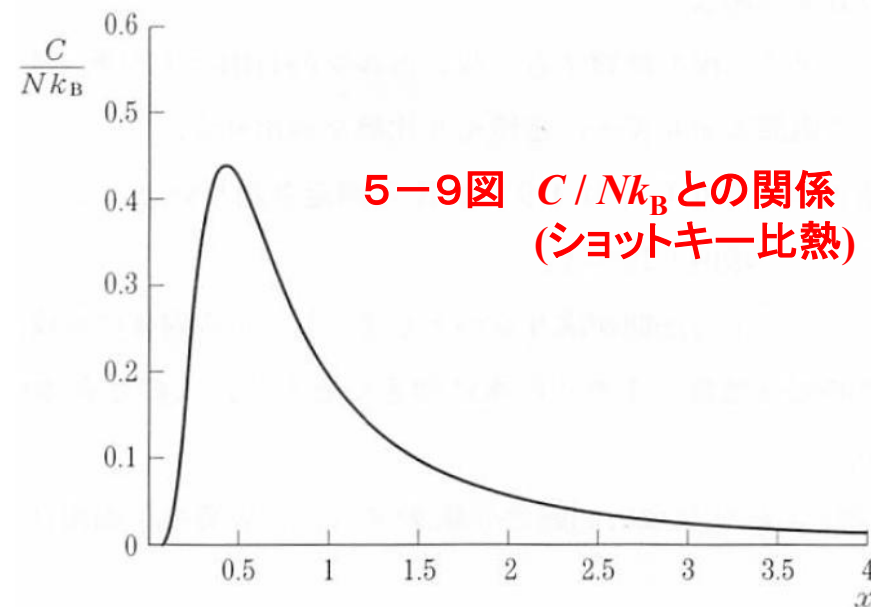
$$\langle E \rangle = \mu B \frac{e^{2\beta \mu B} - 1}{e^{2\beta \mu B} + 1} = \mu H \left(1 + \frac{-2}{e^{2\beta \mu B} + 1} \right)$$

定積比熱

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{4}{k_B T^2} \frac{e^{2\beta \mu B}}{(e^{2\beta \mu B} + 1)^2} (\mu B)^2 \quad \text{シュottキー比熱}$$

$T \Rightarrow 0$ で $C_V \Rightarrow 0$

エネルギーの等分配則が成立しない



古典統計力学: エネルギー等分配則の問題

エネルギー等分配則: **運動の自由度一つ当たり $\frac{1}{2}k_B T$**

気体でエネルギー分配則が成立する運動の自由度

○ 運動エネルギー

分子の重心の並進運動の自由度 3 ($\langle e_x \rangle$, $\langle e_y \rangle$, $\langle e_z \rangle$)

○ 分子の回転エネルギー

二原子分子

回転の自由度 2

(結合軸周りの回転は除く)

三原子以上の非棒状分子 回転の自由度 3

全自由度: 二原子分子では合計 6、三原子分子では 9 のはずだが、

残りの自由度は 分子振動だが、「等分配則」では無視されている
一方、固体中の原子振動は自由度として取り入れる

問題点:

- ・ **なぜ分子の振動だけ無視するのか？**
- ・ **低温の熱容量はデュロン・プティの法則に従わない**

量子統計力学

- Schrödinger方程式と固有状態
- 量子統計力学における等確率の原理
- 正準理論

熱容量の問題: 量子力学誕生のきっかけ

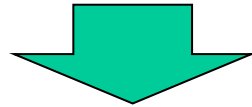
Newton力学と古典統計力学

- ・ 気体や固体の熱容量は、自由度ごとに $(1/2)k_B$: 等分配の法則
熱力学第三法則と矛盾

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT$$

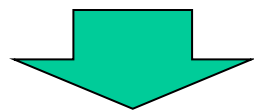
C_V が一定だと、 $T \rightarrow 0$ で $S \rightarrow \infty$ となってしまう

- ・ 固体の熱容量の実測: 低温で C_V は T^3 に比例して 0 になる



古典統計力学でも、エネルギー準位間隔 $\gg k_B T$ の場合は
 $T \rightarrow 0$ で $C_V \rightarrow 0$ になる

- ・ 二準位系 (Isingモデル)



量子力学では多くのエネルギー準位が離散化される

量子方程式

電子

: Schrödinger方程式

光子 (フォトン)

: Maxwellの方程式を量子化

格子振動 (フォノン)

: 波動方程式を量子化

Schrödinger方程式

古典的なハミルトニアン $H(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, t) = \sum_r \frac{1}{2m_i} |\mathbf{p}_i|^2 + V(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$

に量子力学の交換関係 $\hat{x}_i \hat{p}_{x,i} - \hat{p}_{x,i} \hat{x}_i = i\hbar$ などを代入して量子化する。

例えば $\hat{x}_i = x_i, \hat{p}_{x,i} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i}$ と置きかえる

$$H\Psi(\mathbf{r}_i) = E\Psi(\mathbf{r}_i) \quad \text{Schrödinger方程式 (固有方程式)}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_l \nabla_l^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$$

解は 固有値 と 固有関数として得られる:

固有状態 $\{E_i, \Psi_i(r_j)\}$

固有エネルギー (全エネルギー)

E_i

固有関数

(波動関数)

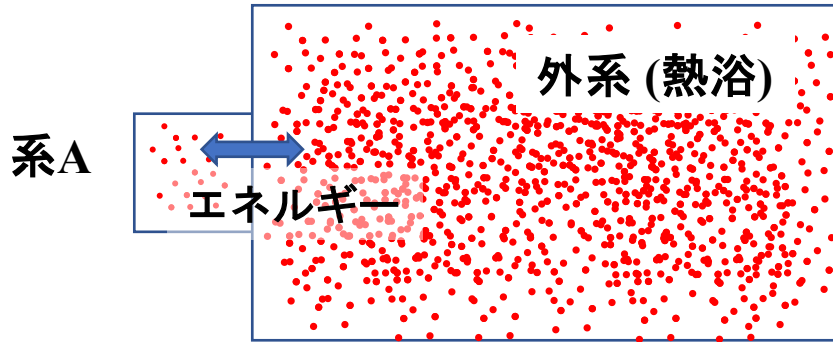
$\Psi_i(r_j)$

正準集団と小正準集団

正準集団: N, T 一定 (実際の多くの測定で使われる条件)

外系とエネルギーのやり取りがある

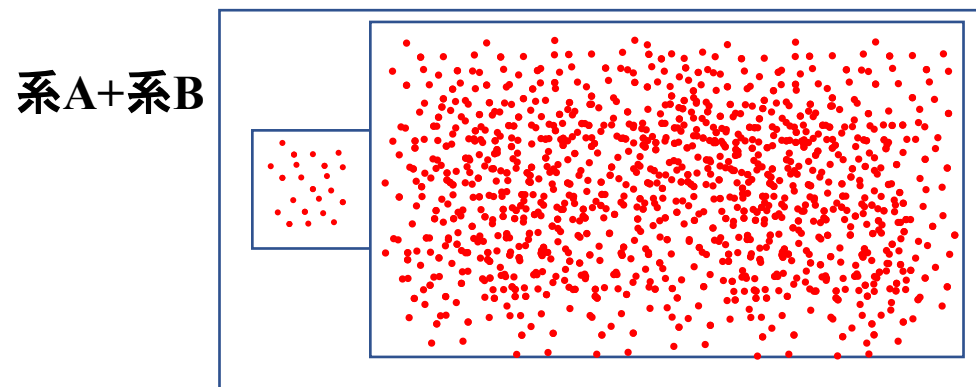
等確率の原理が使えない



系Aは大きな熱浴 (外系) に接触し、**エネルギーのやりとり**をする

小正準集団: N, E 一定 (温度は一定ではない)

等確率の原理が使える



系Aを他の系と組みあわせて**小正準集団**を作ると、等確率の原理が使える

量子統計: 等確率の原理と正準理論

等確率(等重率)の原理: 古典統計

- ・ 位相空間内の同じエネルギーの状態が出現する確率は、位相空間に占める体積に比例する

等確率(等重率)の原理: 量子統計

不確定性原理 ($\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$) があるため、微視的状态は位相空間では拡がりを持ち、古典統計力学の等確率の原理は使えない

量子統計力学の等確率の原理: すべての固有状態が等確率で出現する

等確率の原理を置き換えると、正準理論はそのまま量子統計にも使える:
ただし、 E_i は固有状態の固有エネルギー

正準分布 (N 一定、 T 一定、 E 可変):

$$M_i = \frac{M}{Z} \exp(-\beta E_i)$$

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$$

多粒子系の量子統計力学

- 多数の粒子がエネルギー準位を占める分布関数
- 粒子間の相互作用は無視する

⇒ 一つの準位をいくつかの粒子が占められるかが重要

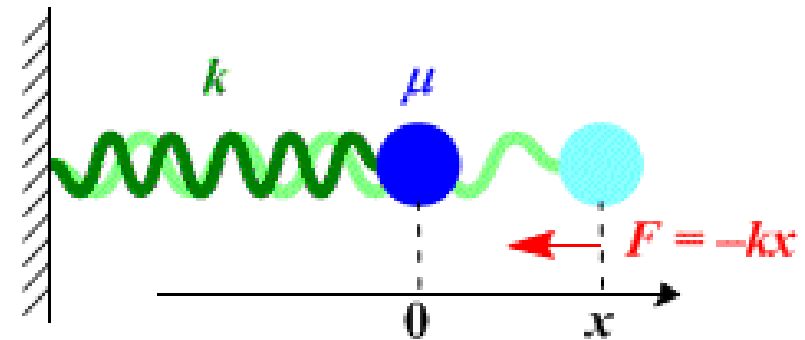
- スピンと量子統計
- ボース分布とフェルミ分布

量子統計力学: 正準分布による調和振動子

1次元調和振動子1つの系を考える

古典力学: $m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx$

$$\Rightarrow x = A^+ e^{i\omega t} + A^- e^{-i\omega t} \quad (\omega = \sqrt{k/m})$$



Schrödinger方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \psi = E\psi$$

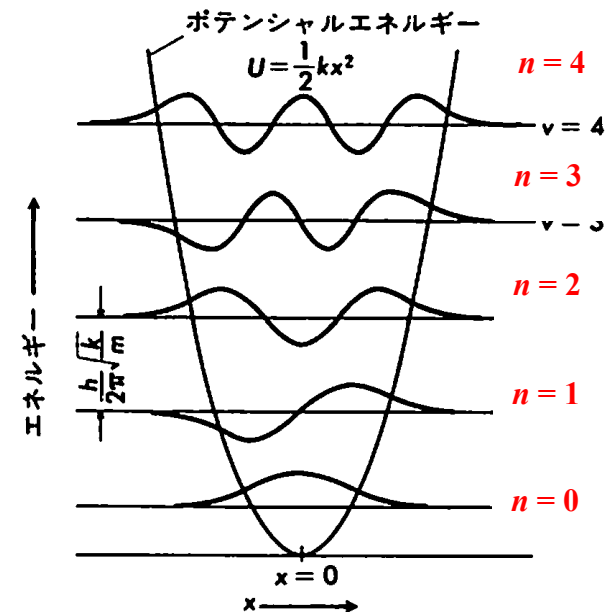
$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

1つの調和振動子が

独立な正準集団 (N, T 一定) を構成:

調和振動子系は正準分布に従う

調和振動子の波動関数



注意: 現在の一般的な解釈では、 $E_n = \hbar\omega(n + 1/2)$ の調和振動子系は
n個のフォノンで構成されており、“フォノンがBose-Einstein分布に従う”

量子統計力学: 正準分布による調和振動子

キッテル、固体物理学入門

- 1つの調和振動子を系と考える。
- この系は $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$ の状態をとれる。

$$\begin{aligned}\text{状態和 } Z &= \sum_s \exp \left[-\beta \hbar \omega \left(s + \frac{1}{2}\right) \right] = \exp \left(-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \sum_s x^s \quad (x = \exp(-\beta \hbar \omega)) \\ &= \exp \left(-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \frac{1}{1-x} = \exp \left(-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \frac{1}{1-\exp(-\beta \hbar \omega)}\end{aligned}$$

エネルギーの平均

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega - \ln(1 - \exp(-\beta \hbar \omega)) \right] \\ &= \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega \exp(-\beta \hbar \omega)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} = \frac{\hbar \omega}{2} + \hbar \omega \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1}\end{aligned}$$

エネルギー $\hbar\omega$ を持つフォノンのPlanck分布

エネルギー $\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$ を持つ調和振動子系は、
エネルギー $\hbar\omega$ をもつフォノンの集まりとして解釈できる

調和振動子の量子統計力学の取り扱い

現在の量子力学の解釈:

1つの調和振動子: $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right) \Rightarrow$ エネルギー $\hbar\omega$ のフォトンが n 個あると考える (零点エネルギーは無視)

調和振動子の解

量子数 n の状態を取る

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$$

基底状態

$n = 3$ —

$n = 2$ —

$n = 1$ —

$n = 0$ ●—

第一励起状態

$n = 3$ —

$n = 2$ —

$n = 1$ ●—

$n = 0$ —

正準分布 (E_i) に従う

$$f(E_i) = Z^{-1} \exp(-\beta E_i)$$

調和振動子をフォノンの集まりとみる

量子数 n はフォノンの数

フォノンのエネルギー $e = \hbar\omega$

基底状態

$n = 3$ ----

$n = 2$ ----

$n = 1$ ----

$n = 0$ ●---

第一励起状態

$n = 3$ ----

$n = 2$ ----

$n = 1$ ●---

$n = 0$ ----

フォノン ($e = \hbar\omega$) は
大正準分布に従う



Planck分布

$$f(\hbar\omega) = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

Schrödinger方程式

$$H\Psi(\mathbf{r}_i) = E\Psi(\mathbf{r}_i) \quad \text{全電子Schrödinger方程式 (固有方程式)}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_l \nabla_l^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$$

解は 固有値 と 固有関数として得られる:

固有状態 $\{E_i, \Psi_i(r_j)\}$

固有エネルギー (全エネルギー) E_i

固有関数 (全波動関数) $\Psi_i(r_j)$

多粒子系の量子力学的取り扱い

正確な方法: 全粒子に対する量子方程式を解き、
全粒子系の波動関数 $\Psi_i(\{\mathbf{r}_i\})$ とエネルギー固有値 E_i を扱う

例: 電子の場合 $H\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) \Rightarrow E_i, \Psi_i(\{\mathbf{r}_i\})$
 E_i は系全体の固有エネルギー

全粒子方程式を解くのは難しい

$\Rightarrow \Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\varphi_N(\mathbf{r}_N)$ として変数分離

一粒子方程式: $h_i\varphi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}_i)$

解: 一粒子エネルギー準位 ε_i 一粒子波動関数 $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$

\Rightarrow どの ε_i にいくつの粒子を配置するかが全粒子系の状態に対応
分布関数は $f(\varepsilon_i) = Z^{-1} \exp(-\beta\varepsilon_i)$ とは変わってくる

多粒子系の量子力学的取り扱い: 多電子原子の例

例: Li原子 (3電子系)

全電子Schrödinger方程式

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

E は系の全エネルギー

正確な E_i を
求めるのは難しい

一電子Schrödinger方程式 $h_i\varphi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}_i)$

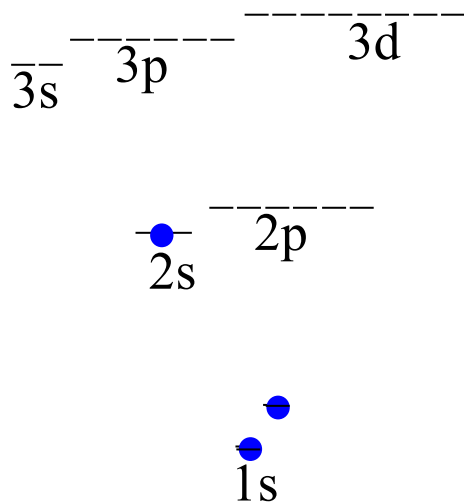
ε はエネルギー準位 (一電子エネルギー)

一電子準位 ε_i による分布: $f(\varepsilon_i)$?

・ 電子配置、電子数、全エネルギーの制約条件

全電子方程式の解

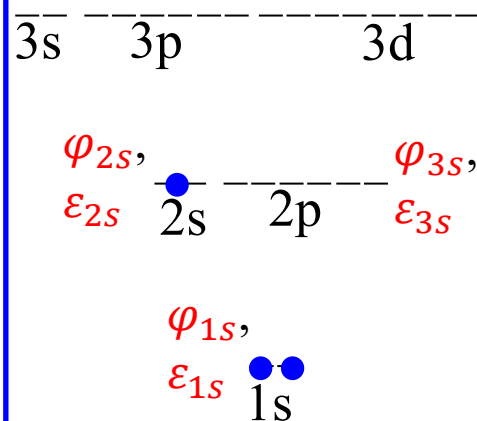
$$\Psi(1,2,3), E_i$$



E_i に関する分布:
正準分布
 $Z^{-1} \exp(-\beta E_i)$

一電子方程式の解

$$\varphi(r_i), \varepsilon_i$$



ε_i に関する分布:
Fermi-Dirac分布
Bose-Einstein分布
(Planck分布)

§ 7.1 スピンと量子統計

量子力学の「物理的状态 (固有状态 $\{E_i, \Psi_i(r_j)\})$ 」は
「**良い量子数**」で規定され、**エネルギー固有値** E_n を持つ

良い量子数の例:

	量子数	エネルギー固有値
自由並進運動	p_x, p_y, p_z (k_x, k_y, k_z)	$E = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_x^2 + \mathbf{p}_y^2 + \mathbf{p}_z^2)$
調和振動子	n	$E = \hbar\omega \left(\mathbf{n} + \frac{1}{2} \right)$
3次元井戸型 ポテンシャル	n_x, n_z, n_y	$E = \frac{\hbar\pi^2}{2mL^2} (\mathbf{n}_x^2 + \mathbf{n}_y^2 + \mathbf{n}_z^2)$
水素原子	n, l, m (, \mathbf{s})	$E = \frac{me^4}{8h^2\hbar\epsilon_0^2} \frac{1}{\mathbf{n}^2}$

スピン量子数 s : 粒子の内部自由度 (相対論的量子力学で出てくる)

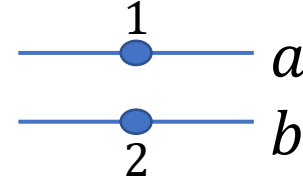
粒子の交換に対する波動関数の対称性

2つの粒子 $p = 1, 2$ が状態 $i = a, b$ をとれる場合を考える

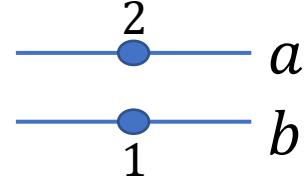
粒子 p が状態 i を取る場合の
一粒子波動関数: $\varphi_i(p)$

2つの粒子の状態 $\psi(1, 2)$

$\varphi_a(1)\varphi_b(2)$



$\varphi_b(1)\varphi_a(2)$



全波動関数 $\psi(1,2)$ は 粒子1と粒子2の
一電子波動関数の積で表される

$$\psi(1, 2) = \varphi_a(1) \varphi_b(2)$$

粒子の交換に対する波動関数の対称性

同種の粒子は区別できない:

粒子1と2の交換を行っても物理的状态は同じ

$\psi(1, 2) = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$ について、粒子1と2の交換を行う:

$P\psi(1, 2) = \psi(2, 1) = \varphi_a(2)\varphi_b(1)$ (P は1と2を交換する演算子)

量子力学の要請: ψ は直接観測できないが、 $|\psi|^2$ は観測される物理量

=> 交換 P により観測可能な物理的状态は変わらない

$$|P\psi(1, 2)|^2 = |\psi(1, 2)|^2$$

=> $\psi(2, 1) = +\psi(1, 2)$: 対称な波動関数

$\psi(2, 1) = -\psi(1, 2)$: 反対称な波動関数

粒子の交換に対する波動関数の対称性: 反対称な場合

粒子の交換に対して**反対称な波動関数**

$$\psi(1,2) = \varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)$$

確認: 1 と 2 を交換: $\psi(2,1) = \varphi_a(2)\varphi_b(1) - \varphi_a(1)\varphi_b(2) = -\psi(1,2)$

1 と 2 が同じ状態を占める場合 ($a = b$):

$$\psi(1,2) = \varphi_a(1)\varphi_a(2) - \varphi_a(2)\varphi_a(1) = 0$$

あらゆる場所で波動関数が 0: 物理的にあり得ない

一つの状態を2個以上の粒子が占めることはできない: フェルミ粒子

粒子の交換に対する波動関数の対称性: 対称な場合

粒子の交換に対して**対称な波動関数**

$$\psi(1,2) = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)$$

確認: 1 と 2 を交換: $\psi(2,1) = \varphi_a(2)\varphi_b(1) + \varphi_a(1)\varphi_b(2) = \psi(1,2)$

1 と 2 が同じ状態を占める場合 ($a = b$):

$$\psi(1,2) = \varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_a(2)\varphi_a(1) = 2\varphi_a(1)\varphi_a(2)$$

$2\varphi_a(1)\varphi_a(2) \neq 0$ になる位置がある: 物理的意味を持つ

一つの状態を何個の粒子でも占めることができる: ボース粒子

ボース粒子とフェルミ粒子

波動関数の対称性は スピン量子数で決まっている (相対論的量子論)

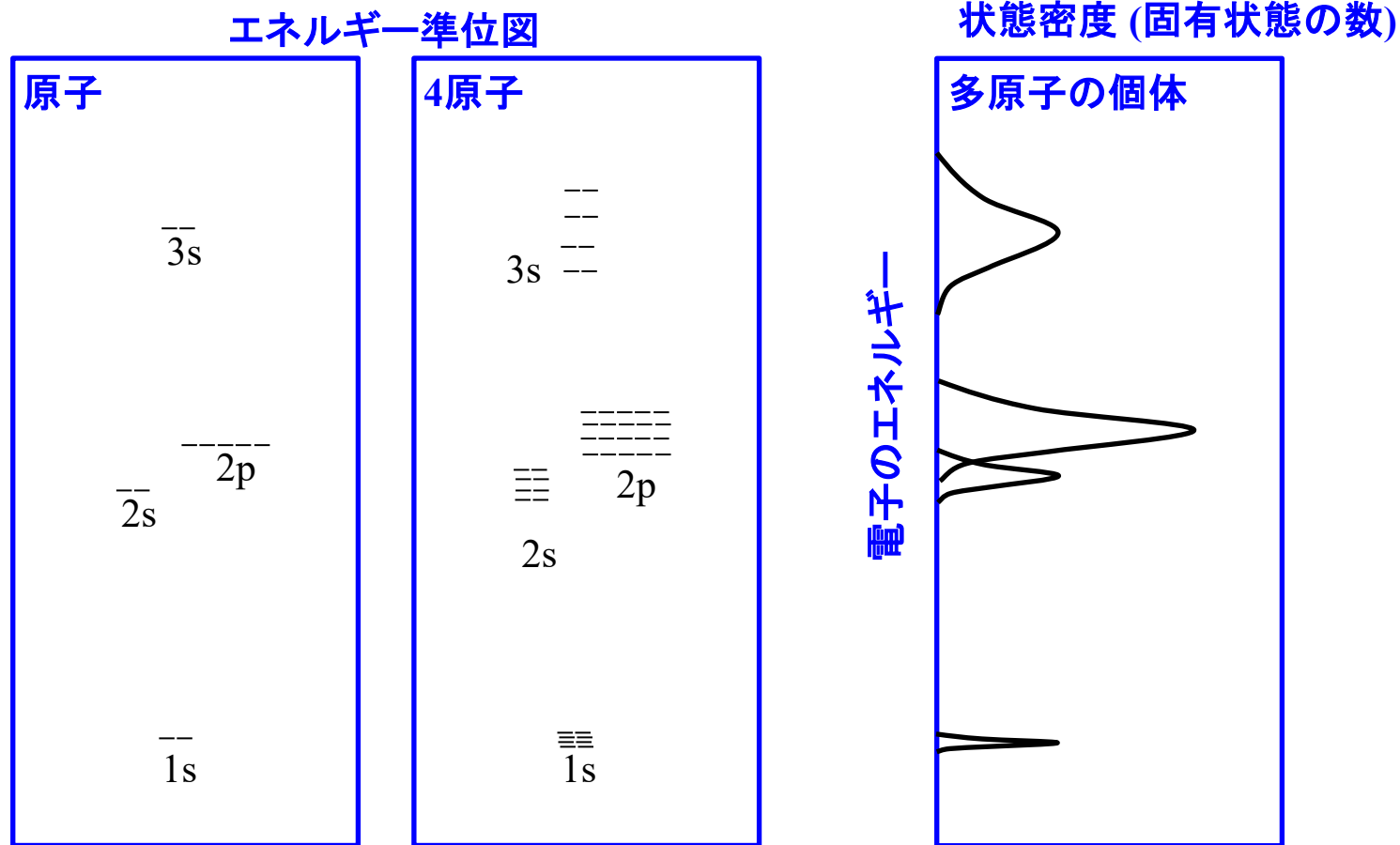
- ・ スピン量子数が整数 : 波動関数は粒子の交換に対して対称
- ・ スピン量子数が半整数: 波動関数は粒子の交換に対して反対称

	ボース粒子	フェルミ粒子
スピン量子数	整数	半整数
全波動関数の対称性	対称	反対称
同じ状態 i を占めることができる粒子数 n_i	$n_i = 0, 1, 2, \dots$	$n_i = 0, 1$
統計	Bose-Einstein統計	Fermi-Dirac統計
分布関数	Bose-Einstein分布関数	Fermi-Dirac分布関数
粒子の例	^4He などの原子核 フォノン、光子、重力子 マグノン	^1H , ^3He などの原子核、 電子、中性子、ミューオン

多粒子系の電子が取れる電子準位: 状態密度

原子が集まると化学結合を作り、エネルギー準位が分裂する。

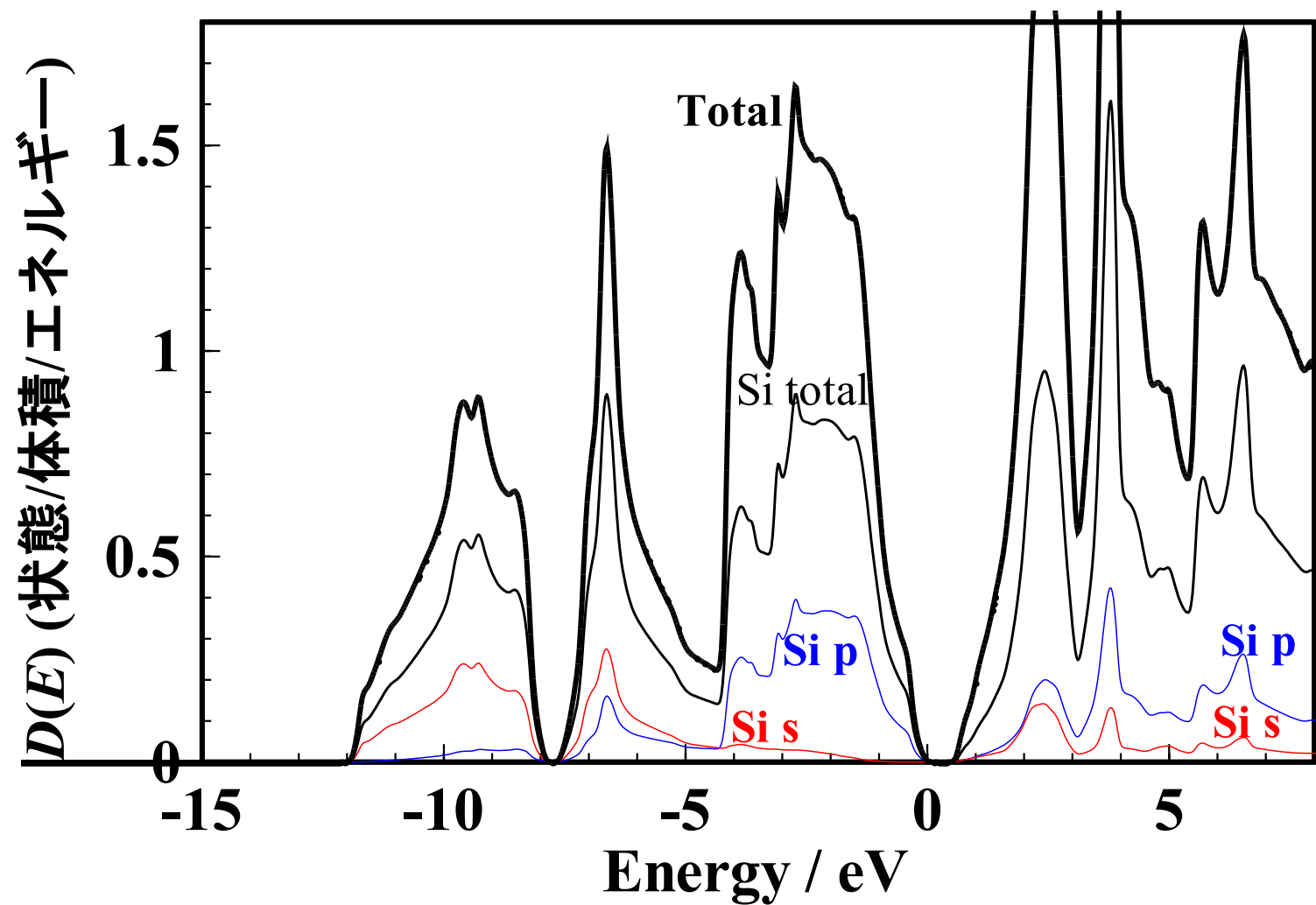
=> N個の原子が結合を作ると、1つのエネルギー準位がN個に分裂し、バンドを作る



状態密度 $D(E)$ (縮重度):

$E \sim E + dE$ の範囲で電子がとることのできる状態数

実際の固体中の状態密度: Si



状態密度:
状態数の体積密度の
エネルギー密度

$\sim 10^{23} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$

の状態が含まれる

§ 7.2 ボース分布とフェルミ分布

仮定：他の電子の配置が一電子状態に影響を与えない：電子相関が弱い

全エネルギーが一電子エネルギーの和で近似できる：相互作用が無視できる

$$\text{全粒子数} : N = \sum_i n_i \quad (7.8)$$

$$\text{全エネルギー} : E = \sum_i e_i n_i \quad (7.9)$$

- 1 粒子状態のエネルギー準位がほぼ同じグループに分ける
(古典統計力学での細胞に相当)
 - i : グループ番号

- 配置数 W が最大になる g_i, n_i

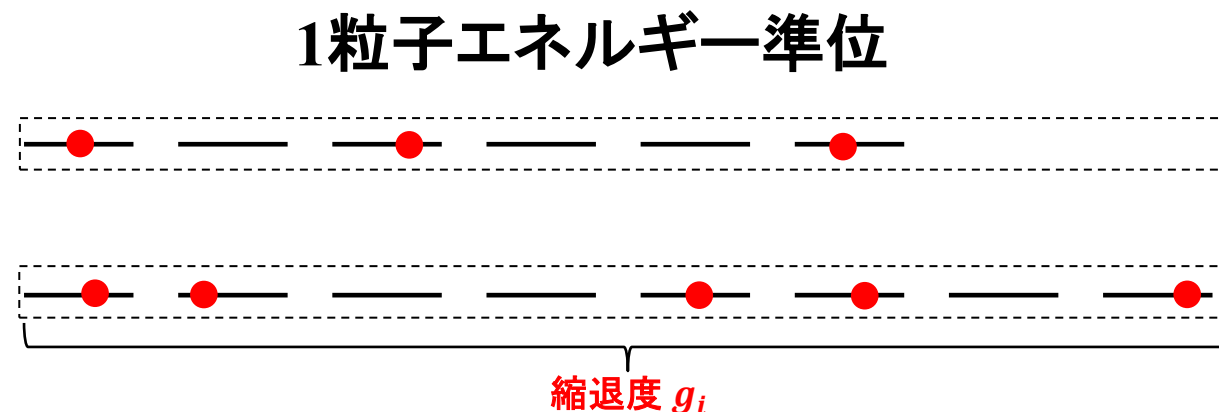
制約条件

$$N = \sum_i n_i \quad (7.14a)$$

$$E = \sum_i e_i n_i \quad (7.14b)$$

グループ2,
 $e_2, g_2 = 6,$
 $n_2 = 3$

グループ1,
 $e_1, g_1 = 8,$
 $n_1 = 5$



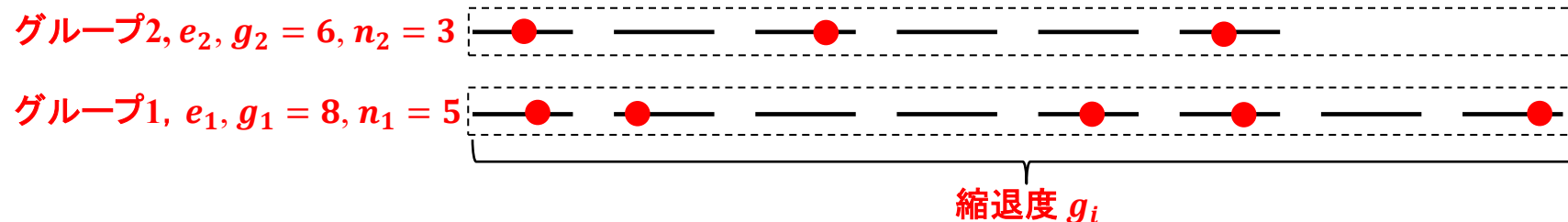
e_i : エネルギー

g_i : 状態数 (縮重度)

n_i : 粒子数

Fermi-Dirac統計

N 個の粒子が作る状態のグループ $i = 1, 2, \dots$ (縮重度 g_i) を考える。
異なる状態のそれぞれに 0 個あるいは 1 個の粒子が入れる



g_i 個の状態のうち、 n_i 個の電子をせいぜい一つずつ入れる

=> グループ i 内の配置数: g_i 個から n_i 個を選ぶ

$$W_i = g_i C_{n_i} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (7.10)$$

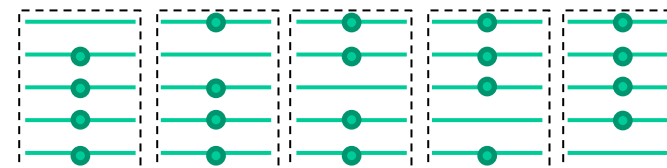
全グループの配置数: $W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (7.11)$

$$\ln W = \sum_i \ln \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

$$= \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i)] \quad (7.22)$$

Stirlingの公式: $\ln g_i! \sim g_i(\ln g_i - 1)$

グループ内の配置
 $g_i = 5, n_i = 4$ の場合



$$W = \frac{5!}{4!(5 - 4)!} = \frac{5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1} = 5$$

Fermi-Dirac統計

$$\text{全グループの配置数: } W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (7.11)$$

$$\ln W = \sum_i \ln \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} = \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i)] \quad (7.22)$$

全エネルギー E 、全粒子数 N の制約を未定乗数法に入れて最大配置数の分布をとる:

$$\text{全粒子数} \quad N = \sum_i n_i$$

$$\text{全エネルギー} \quad E = \sum_i n_i e_i$$

$$L = \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i)] - \alpha(\sum_i n_i - N) - \beta(\sum_i n_i e_i - E)$$

$$\frac{\partial}{\partial n_i} L = -\ln n_i - 1 + \ln(g_i - n_i) + 1 - \alpha - \beta e_i = \ln \frac{(g_i - n_i)}{n_i} - \alpha - \beta e_i = 0$$

$$\frac{g_i}{n_i} - 1 = \exp(\alpha + \beta e_i)$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta e_i} + 1}$$

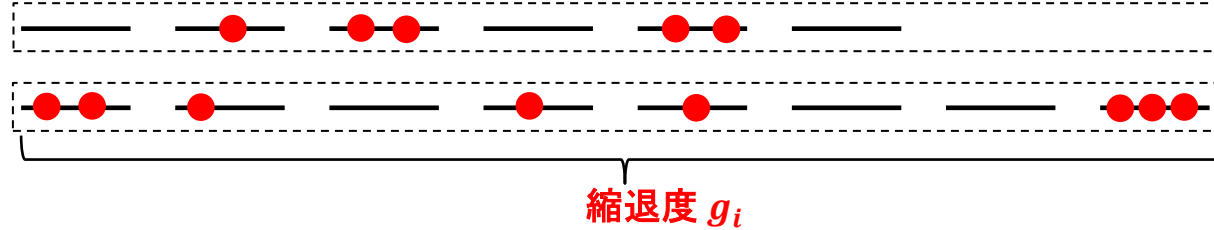
$$(7.26) \quad \text{Fermi-Dirac分布 (Fermi分布)}$$

Bose-Einstein統計

N 個の粒子が作る準位のグループ $i = 1, 2, \dots$ (縮重度 g_i) を考える。
準位のそれぞれに 0 個以上の粒子が入れる

グループ2, $e_2, g_2 = 6, n_2 = 5$

グループ1, $e_1, g_1 = 8, n_1 = 9$



g_i 個の準位 k に粒子を複数配置し、合計粒子数が n_i に等しい (束縛条件)

グループ i 内の配置数: 合計粒子数 n_i $W_i = \sum_{k=0}^{g_i} \sum_{n_k=0}^{\infty} \delta_{\sum n_k, n_i} 1$

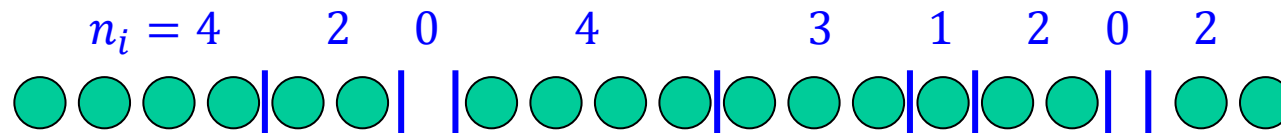
重複組み合わせを使って数える: グループ内の配置数

g_i 個の準位に n_i 個を配置する (同じ準位に複数配置できる)

$\Rightarrow n_i$ 個の粒子を並べ、 g_i 個のグループに分ける。

$\Rightarrow n_i$ 個の粒子と $(g_i - 1)$ 個の仕切りを並べることと等価

$g_i = 9$ 仕切りの数 $g_i - 1 = 8$



$$W_i = g_i H_{n_i} = {}_{n_i+g_i-1}C_{n_i} = \frac{(g_i+n_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!} \xrightarrow{g_i, n_i \gg 1} W = \prod_i \frac{(g_i+n_i)!}{n_i! g_i!} \quad (7.13)$$

Bose-Einstein統計

全体の配置数 $W = \prod_i \frac{(g_i + n_i)!}{n_i! g_i!}$

$$\begin{aligned}\ln W &= \sum_i [\ln(g_i + n_i)! - \ln n_i! - \ln g_i!] \\ &= \sum_i [(g_i + n_i) \ln(g_i + n_i) - n_i \ln n_i - g_i \ln g_i]\end{aligned}\quad (7.15)$$

制約条件 全粒子数一定 $N = \sum n_i$ (7.14a)

全エネルギー一定 $E = \sum e_i n_i$

$$L = \sum_i [(g_i + n_i) \ln(g_i + n_i) - n_i \ln n_i - g_i \ln g_i] - \alpha(\sum_i n_i - N) - \beta(\sum_i n_i e_i - E)$$

$$\frac{\partial}{\partial n_i} L = \ln(g_i + n_i) + 1 - \ln n_i - 1 - \alpha - \beta e_i = \ln \frac{(g_i + n_i)}{n_i} - \alpha - \beta e_i = 0$$

$$\frac{g_i}{n_i} + 1 = \exp(\alpha + \beta e_i)$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta e_i} - 1}$$

$$(7.20) \quad \text{Bose-Einstein分布 (Bose分布)}$$

α, β の物理的な意味

古典統計の場合と同じ論理展開

- フェルミ分布の場合

$$\ln W = \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i)] \quad (7.22)$$

$n_i \rightarrow n_i + \delta n_i$ の変分を取る

$$d(\ln W) = \sum_i \{\ln(g_i - n_i) - \ln n_i\} \delta n_i = \sum_i \ln \frac{g_i - n_i}{n_i} \delta n_i \quad (7.28)$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta e_i} + 1} \Rightarrow \ln \frac{g_i - n_i}{n_i} = \alpha + \beta e_i$$

$$d(\ln W) = \sum_i (\alpha + \beta e_i) dn_i \quad (7.29)$$

$\sum_i dn_i$: 全粒子数の変化 dN

$\sum_i e_i dn_i$: 全エネルギーの変化 dE

$$d(\ln W) = \alpha dN + \beta dE \quad (7.30)$$

α, β の物理的な意味

$$d(\ln W) = \alpha dN + \beta dE$$

$$dE = \frac{1}{\beta} d(\ln W) - \frac{\alpha}{\beta} dN \quad (7.32)$$

$$\text{熱力学第一法則} \quad dU = -pdV + TdS + \mu dN \quad (7.31)$$

$V = \text{一定}$ で、(7.31) と (7.32)を比較

$$TdS = \frac{1}{\beta} d(\ln W) \Rightarrow S = \frac{1}{\beta T} \ln W \quad (7.33)$$

Boltzmannの原理を適用: $S = k_B \ln W \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$

$$\mu = -\frac{\alpha}{\beta} \Rightarrow \alpha = -\beta\mu \quad (7.34)$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu)} + 1}$$

Planck分布

Bose-Einstein分布 (Bose分布)

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu)} - 1} \quad (7.20)$$

光子のように、Bose粒子の**全粒子数が一定でない場合**

$N = \sum_i n_i$ の制約条件が外れる $\Rightarrow \alpha(\mu)$ の項が消える

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta e_i} - 1} \quad (7.21)$$

Planck分布

Fermi-Dirac分布関数

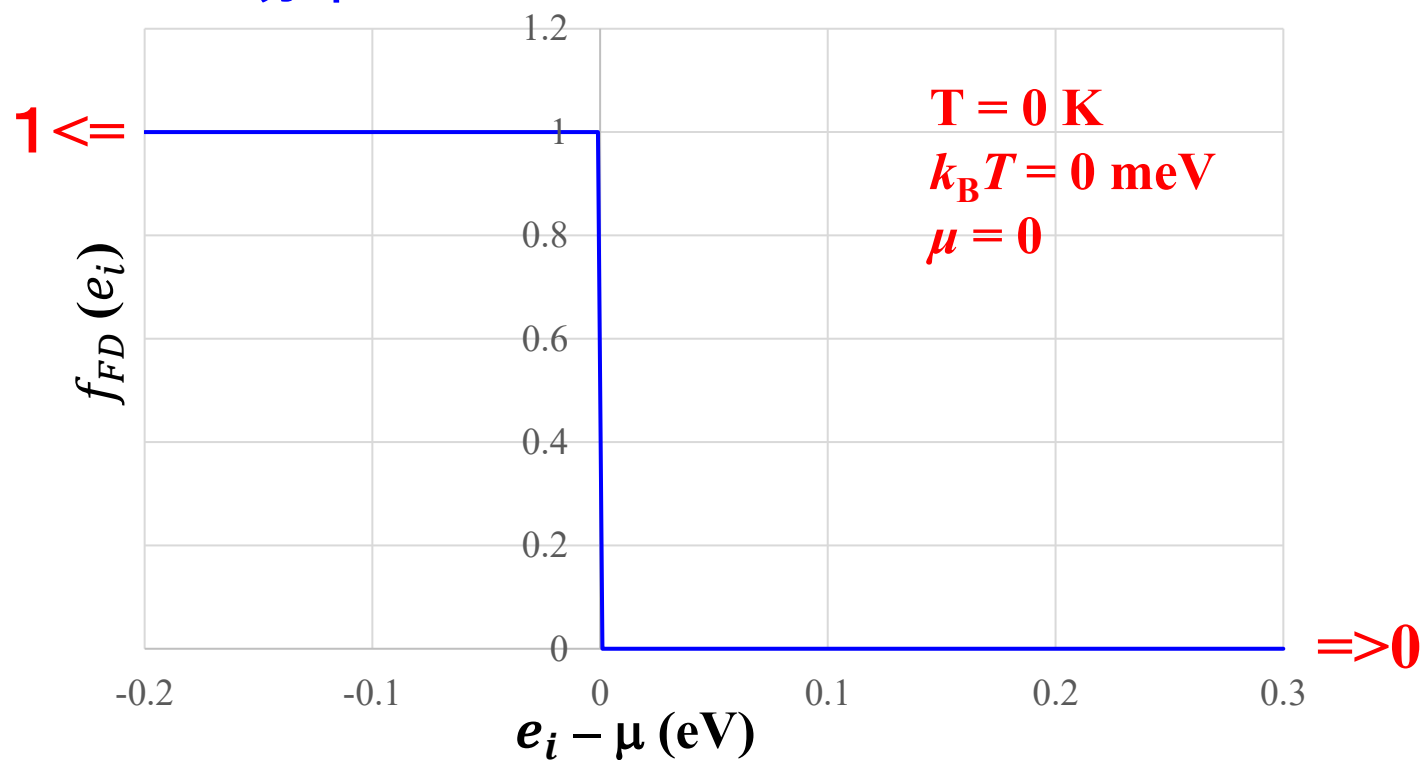
Fermi-Dirac分布: $f_{FD}(e_i) = \frac{1}{\exp[(e_i - \mu)/k_B T] + 1}$

T = 0 K のとき:

- $e_i < \mu$ で $f_{FD}(e_i) = 1$: $e_i < \mu$ の準位はすべて被占有
- $e_i > \mu$ で $f_{FD}(e_i) = 0$: $e_i > \mu$ の準位はすべて非占有

μ は絶対零度における最高被占有準位

Fermi-Dirac分布

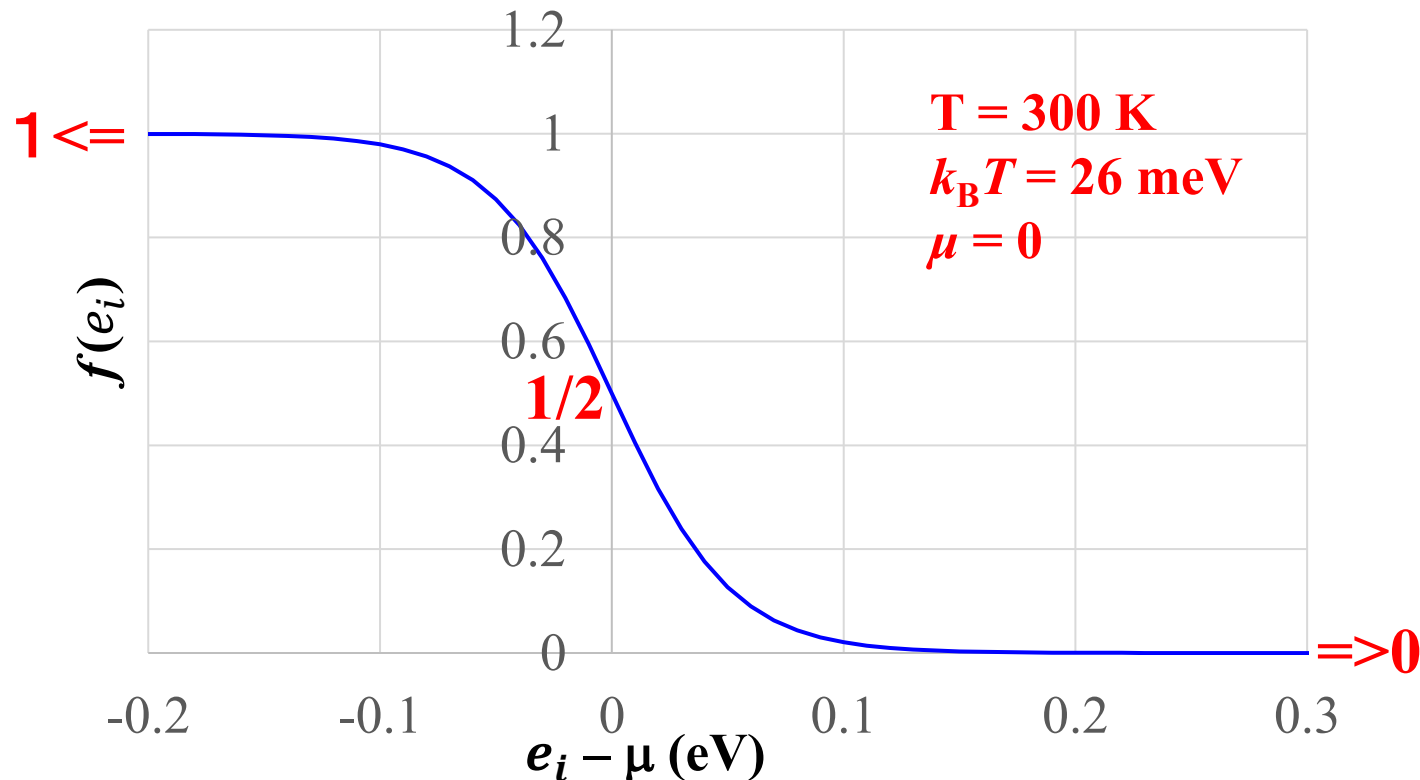


Fermi-Dirac分布関数

Fermi-Dirac分布: $f_{FD}(e_i) = \frac{1}{\exp[(e_i - \mu)/k_B T] + 1}$

- $e_i = \mu$ で $f_{FD}(e_i) = 1/2$
 - $e_i - \mu \Rightarrow -\infty$ で $f_{FD}(e_i) = 1$: 絶対 0 K において、 $e_i < \mu$ の準位はすべて被占有
 - $e_i - \mu \Rightarrow +\infty$ で $f_{FD}(e_i) = 0$: 絶対 0 K において、 $e_i > \mu$ の準位はすべて非占有
- $-3k_B T < e_i - \mu \leq 0$: 占有率が1より小さい

$0 \leq e_i - \mu < 3k_B T$: $e_i - \mu \leq 0$ で減った占有率分、占有率が1より大きい: 熱励起



古典近似 (Boltzmann近似)

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu)} \pm 1} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

符号が +: Fermi-Dirac分布

符号が -: Bose-Einstein分布

$$\beta(e_i - \mu) = \frac{e_i - \mu}{k_B T} \gg 1 \text{ の場合: } e^{\beta(e_i - \mu)} \gg 1$$

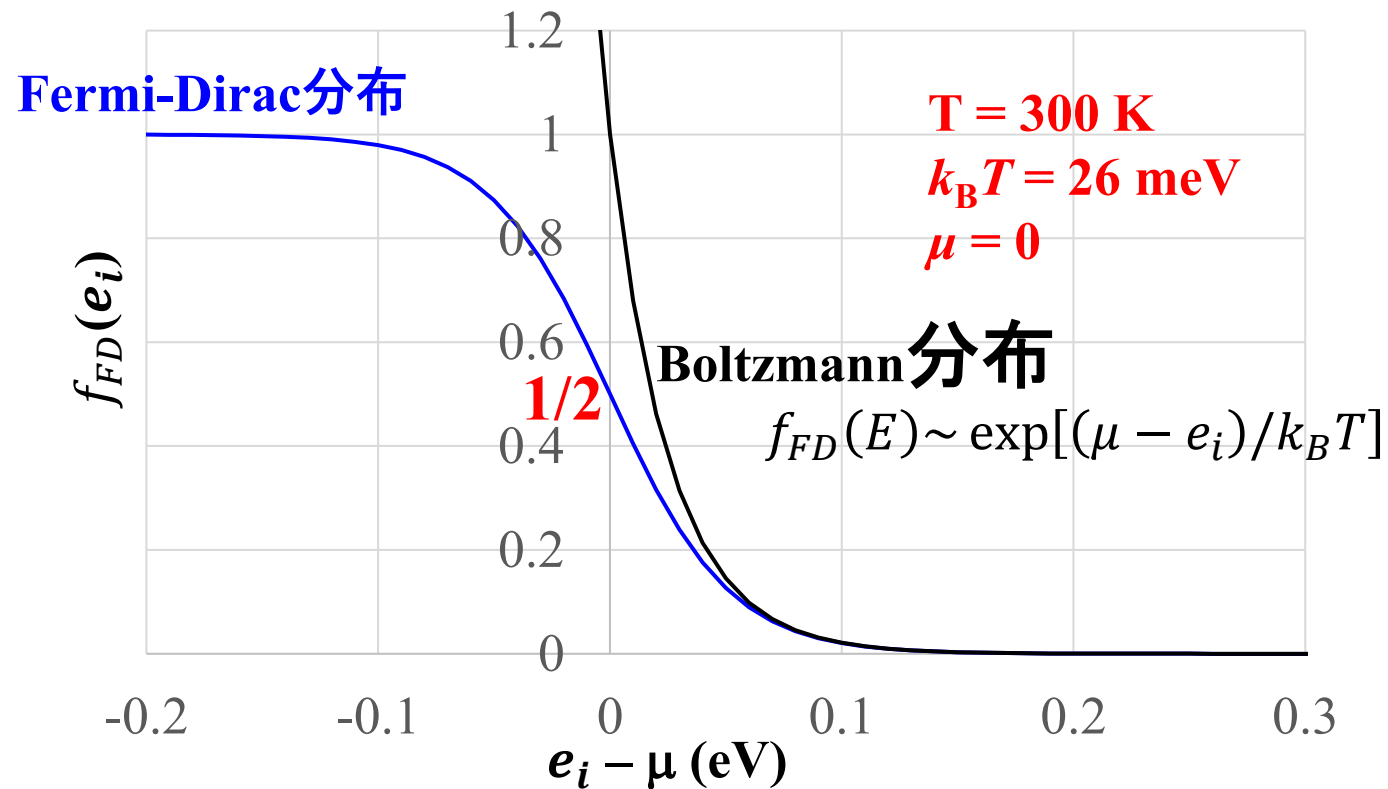
$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu)} \pm 1} \sim e^{-\beta(e_i - \mu)} = \frac{1}{Z} e^{-\beta e_i} \quad \text{Boltzmann分布}$$

古典近似 (Boltzmann近似)

$$\frac{e_i - \mu}{k_B T} > 3 \text{ で良い近似になる } (e^3 \sim 20 \gg 1)$$

古典近似: Fermi-Dirac分布

Fermi-Dirac分布: $f_{FD}(E) = \frac{1}{\exp[(e_i - \mu)/k_B T] + 1}$

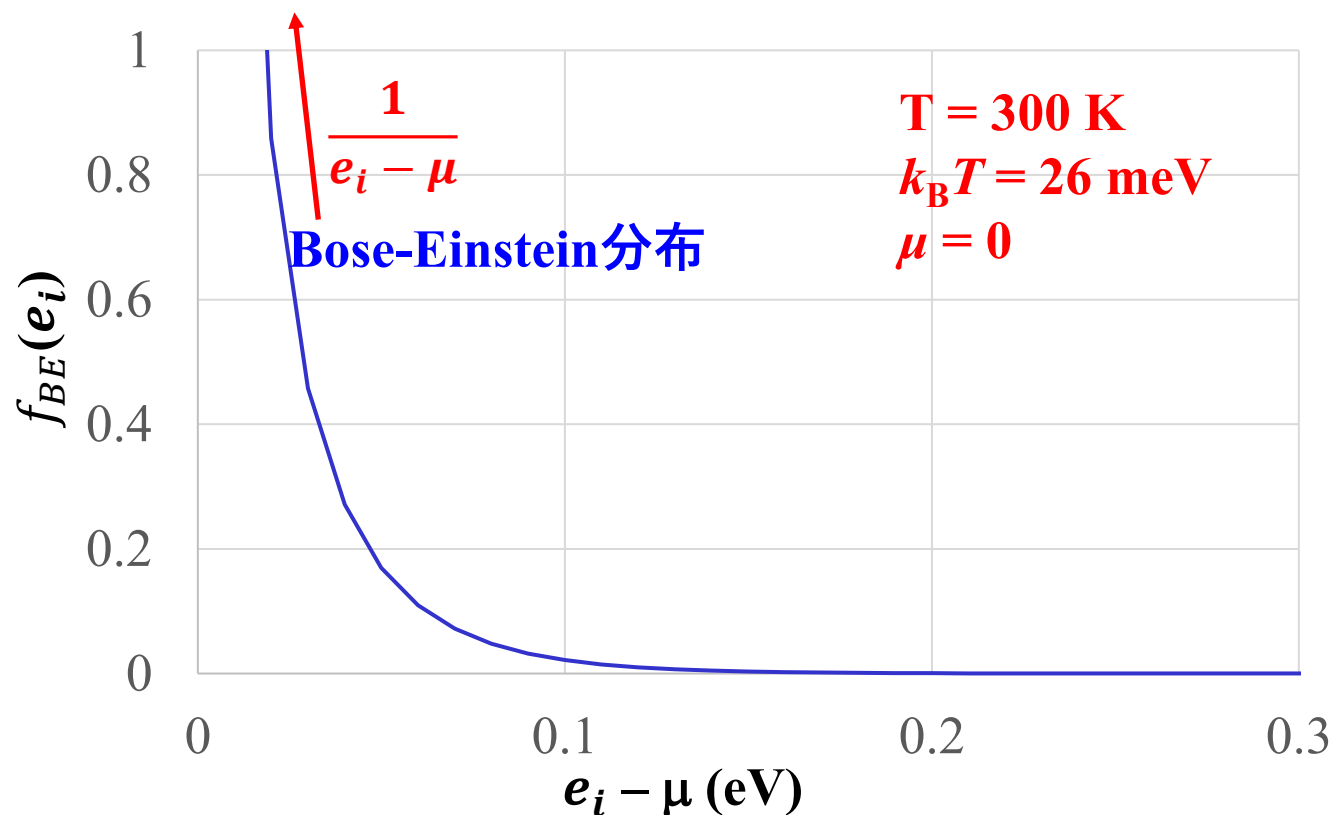


Bose-Einstein分布関数

Bose-Einstein分布:

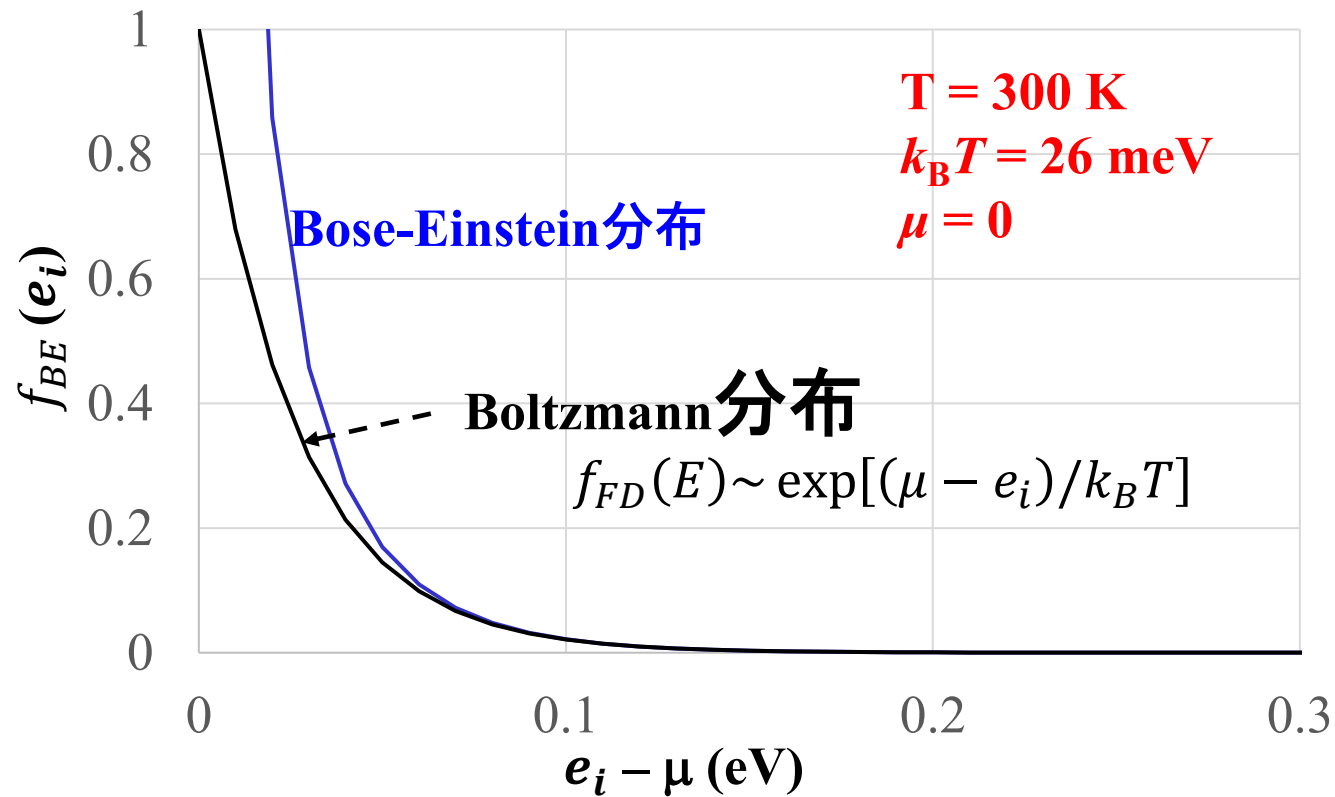
$$f_{BE}(e_i) = \frac{1}{\exp[(e_i - \mu)/k_B T] - 1}$$

- $e_i \rightarrow \mu$ で $(e_i - \mu)^{-1}$ に従って発散
- $f(e_i) \geq 0$ でなければいけないので、BE統計は、 $e_i \geq \mu$ のみで意味がある



古典近似: Bose-Einstein分布

Bose-Einstein分布: $f_{BE}(e_i) = \frac{1}{\exp[(e_i - \mu)/k_B T] - 1}$



量子統計分布関数: まとめ

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu)} \mp 1}$$

符号 $-$: Bose-Einstein分布

符号 $-$, $\mu=0$: Planck分布

符号 $+$: Fermi-Dirac分布

$e^{\beta(e_i - \mu)} \gg 1$: Boltzmann分布

$$\frac{n_i}{g_i} = e^{-\beta(e_i - \mu)}$$

化学ポテンシャル μ の決め方

μ : 化学ポテンシャル (電子を扱う場合はフェルミエネルギー E_F)

全粒子数 N の条件から決められる

$$N = \sum_i f(E_i) = \int D(E) f(E) dE$$

Boltzmann分布の場合 (FD/BE分布の古典近似):

$$N = \sum_i \exp\left(\frac{\mu - e_i}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \sum_i \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) Z \quad Z: \text{分配関数}$$

$$\exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = \frac{N}{Z}$$

$$f(e_i) = \exp\left(\frac{\mu - e_i}{k_B T}\right) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right)$$

Fermi-Dirac分布、Bose-Einstein分布の場合:

$$N = \sum_i \frac{1}{\exp[(e_i - \mu)/k_B T] \pm 1}$$

を解く。一般にはコンピュータで数値計算により求める

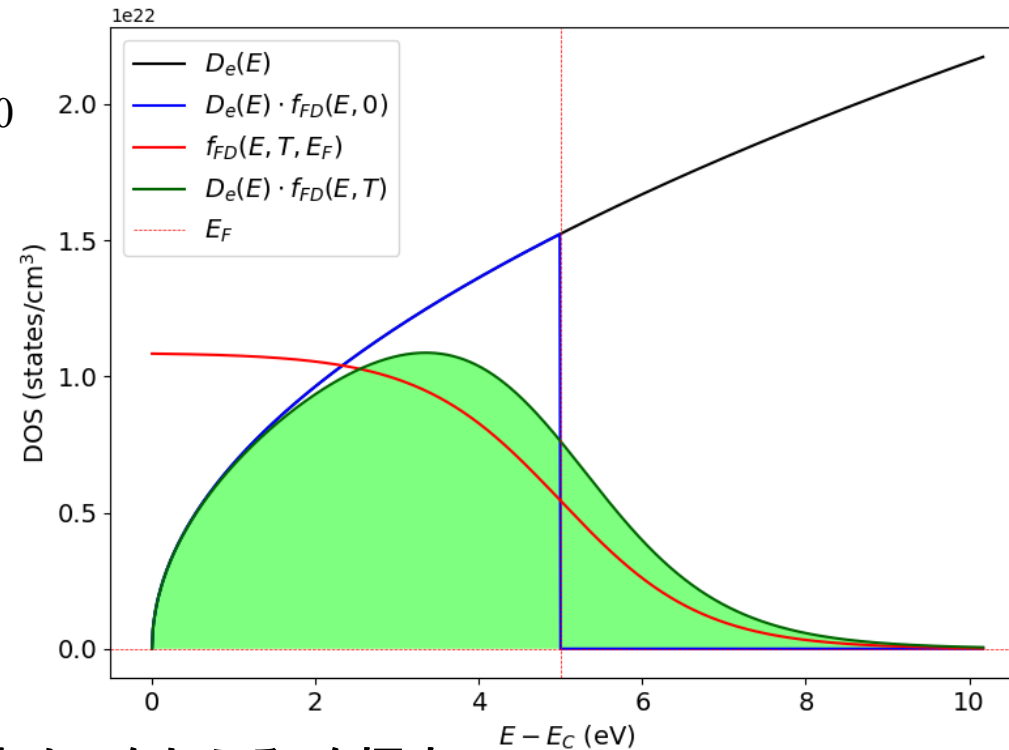
金属の電子密度の計算: プログラム

プログラム: EF-N-metal.py

実行方法: `python EF-N-metal.py 10000 5.0`

温度 10,000K、 $E_F = 5.0$ eV

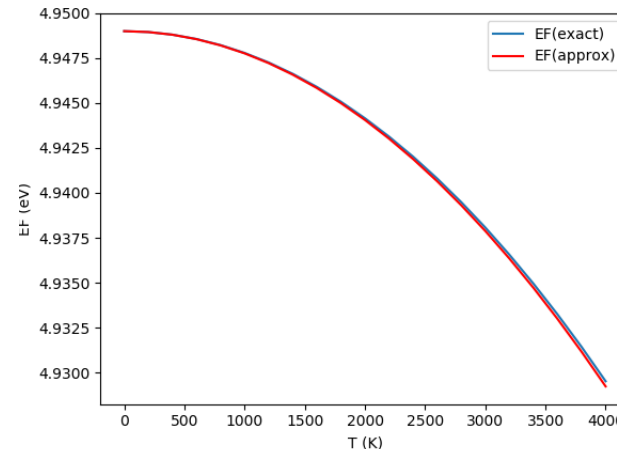
$$D(e) = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{e}$$
$$N = \int_0^\infty D(e) \frac{1}{\exp(\beta(e - \mu)) + 1} de \quad (8.32)$$



μ の計算 μ を変えながら、与えられたNを与える μ を探す

プログラム: EF-T-metal.py

実行法: `python ef-t-metal.py`



統計分布関数

正準分布 (Boltzmann分布): 一般化された統計分布

$$f_{MB}(E_i) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{E_i - \mu}{k_B T}\right)$$

大正準分布:

$$f(E_{i,N}, N) = \exp\left(\frac{N\mu_N - E_{i,N}}{k_B T}\right)$$

Fermi-Dirac分布: スピンが半整数(波動関数が粒子の交換で反対称)の粒子

$$f_{FD}(e_i) = \frac{1}{\exp[(e_i - \mu)/k_B T] + 1} \quad (\text{電子})$$

Bose-Einstein分布: スピンが整数(波動関数が粒子の交換で対称)の粒子

$$f_{BE}(e_i) = \frac{1}{\exp[(e_i - \mu)/k_B T] - 1} \quad ({}^4\text{He}, \text{スピンのない原子核})$$

Planck分布: スピンが整数、波動関数が対称の粒子 で、粒子数が保存されない

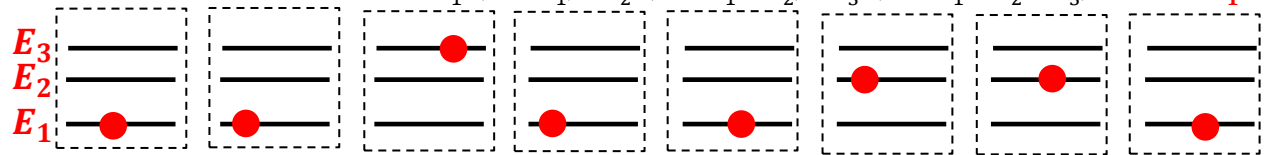
$$f_{PL}(e_i) = \frac{1}{\exp[e_i/k_B T] - 1} \quad (\text{光子、フォノン})$$

各種統計における粒子の可能な配置

Boltzmann統計、正準統計 => 試験によく出る。Isingモデルなど。

1個の粒子が複数の状態を作る系が**正準集団**を構成し、そのどれか1つの状態を取る。

N_i のうち取りうる準位は $N_1+N_2+\dots+N_{i-1}$ だけ減少。全粒子数の条件は未定乗数法で入る。

$$W = W_1 W_2 W_3 \dots = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!} \frac{(N-N_1-N_2)!}{N_3!(N-N_1-N_2-N_3)!} \dots = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$


各粒子が独立な正準集団
(左端の箱の電子は他の箱の状態をとれない)

Fermi-Dirac統計

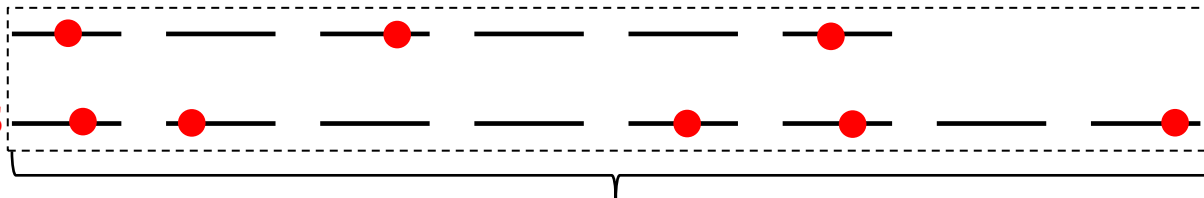
N 個の粒子が作る状態が**正準集団**を構成し、のそれぞれの状態に0個あるいは1個の粒子が入れる。

$N_1, N_2, N_3 \dots$ に制約条件は入れる必要はない。全粒子数の条件は未定乗数法で入る。

$$W = W_1 W_2 W_3 \dots = \frac{g_1!}{N_1!(g_1-N_1)!} \frac{g_2!}{N_2!(g_2-N_2)!} \frac{g_3!}{N_3!(g_3-N_3)!} \dots = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i-N_i)!}$$

グループ2, $E_2, g_2 = 6, n_2 = 3$

グループ1, $E_1, g_1 = 8, n_1 = 5$



**全準位、全粒子で
1つの正準集団**

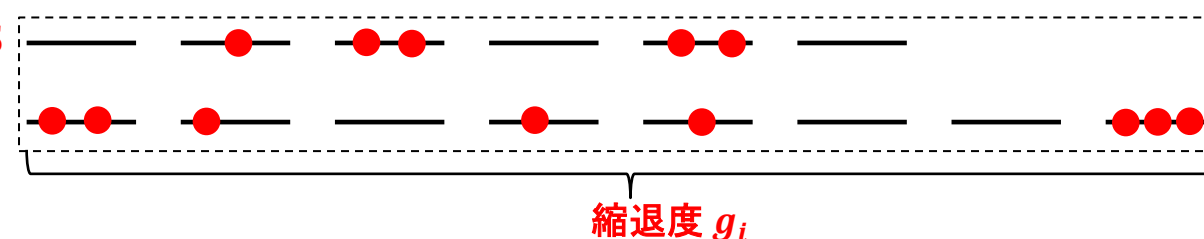
Bose-Einstein統計

N 個の粒子が作る状態が**正準集団**を構成し、それぞれの状態に0個以上の粒子が入れる

$$W = W_1 W_2 W_3 \dots = \frac{(g_1+N_1-1)!}{N_1!(g_1-1)!} \frac{(g_2+N_2-1)!}{N_2!(g_2-1)!} \frac{(g_3+N_3-1)!}{N_3!(g_3-1)!} \dots = \prod_i \frac{(g_i+N_i-1)!}{N_i!(g_i-1)!}$$

グループ2, $E_2, g_2 = 6, n_2 = 5$

グループ1, $E_1, g_1 = 8, n_1 = 9$



**全準位、全粒子で
1つの正準集団**

分布関数から物理量を求める方法

1. 分布関数を選ぶ: $f(e; \mu)$

(系の全エネルギー E_i を使う場合は正準分布、

1粒子近似を使う場合はFD/BE分布、古典近似する場合はBoltzmann分布)

2. 各状態のエネルギーを求める (正準分布を使う場合は系の全エネルギー E_i 、1粒子近似を使う場合は e_i)

3. 全粒子数の制約条件 $\Rightarrow \mu$ を決定: $N = \sum_i f(e_i) = \frac{1}{h^3} \int f(e_i; \mu) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$

4. 統計平均として物理量 P を導出

$$P = \sum_i P_i f(e_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$$

平均エネルギーの例: $E = \sum_i e_i f(e_i) = \int e(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$

4'. 分配関数の微分として物理量を導出

平均エネルギー $E = -N \frac{d \ln Z}{d(1/k_B T)}$

(平均) 分極 $\langle \mu \rangle \quad \frac{dZ}{dB} = \frac{1}{k_B T} \sum \mu_i \exp(+\mu_i B / k_B T) = \frac{1}{k_B T} \langle \mu \rangle$

4''. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

Helmholtzエネルギー $F = -Nk_B T \ln Z$

体積弾性率 $B_V : F = F_0 + \frac{1}{2} B_V \left(\frac{V}{V_0} \right)^2 \Rightarrow B_V = \frac{d^2 F}{d(V/V_0)^2}$

誘電率 $\varepsilon : F = F_0 + \frac{1}{2} \varepsilon E^2 \Rightarrow \varepsilon = \frac{d^2 F}{dE^2}$

大正準集団

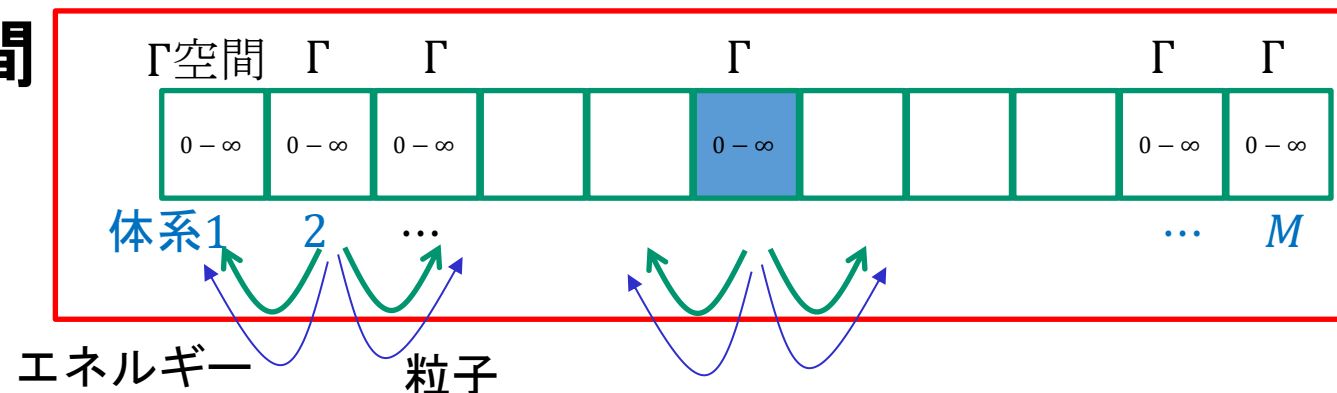
§ 6.3, 7.4 大正準集団の統計

小正準集団 : N, E 一定 \Rightarrow 等確率の原理

正準集団 : N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

大正準集団 : μ, T 一定 (外系とエネルギー、粒子のやり取りがある)

Γ_0 空間



細胞 i

粒子数が N の時エネルギー $E_{N,i}$

この状態を取る体系の数 $M_{N,i}$

Γ_0 空間中での体積 v_{Γ_0}

M 個の系のうち、 N, i の状態を占める系の数が $M_{N,i}$ である配置数

$$W = \frac{M!}{\prod_{N,i} M_{N,i}!} \quad (6.21)$$

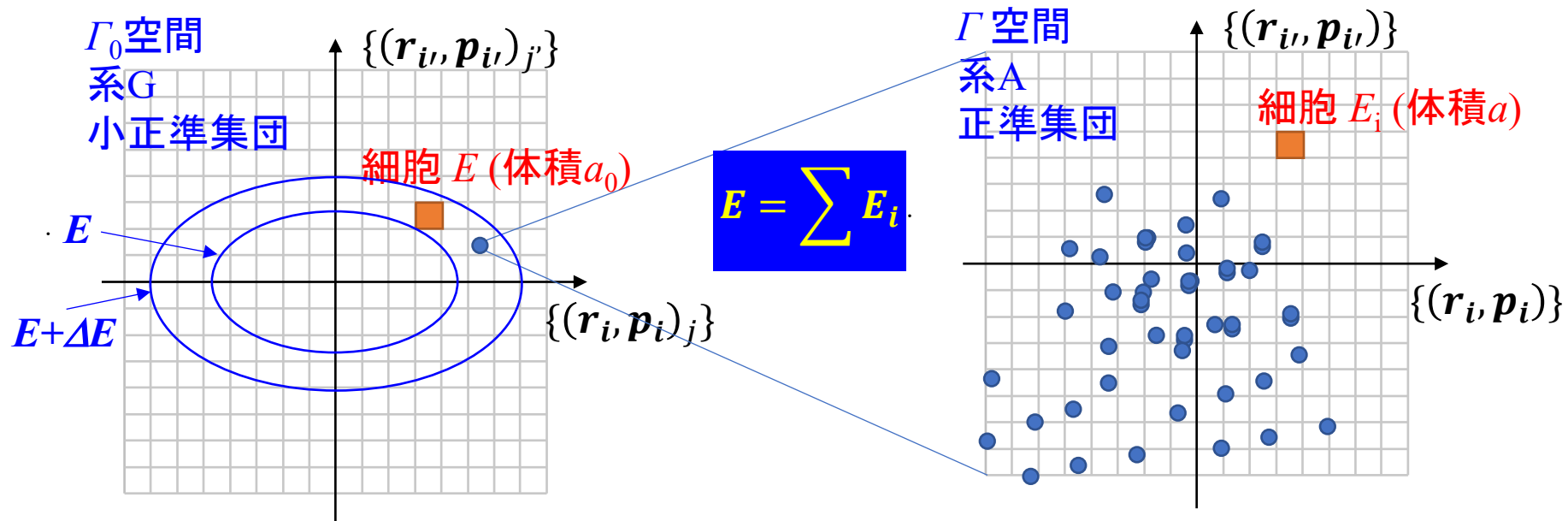
大正準集団: 正準集団を集めて小正準集団を作る

異なるエネルギーを持つ集団の出現確率は分からない

⇒ 異なる状態の系A (エネルギーが変われる) を集めて小正準集団 系G を作る

Γ_0 空間: M 個の状態の異なる系A $\{(r_i, p_i)_j, i = 1, 2, \dots, N\}, j = 1, 2, \dots, M$ を集める。

M 個の系の状態は Γ_0 空間の1点で指定でき, Γ 空間中の M 個の点に対応する



⇒ Γ 空間中の細胞 i に M_i 個の系Aが配置された状態の配置数 W

⇒ Γ_0 空間中の異なる点に対応する: 同じ配置(状態)の全体積は $v_{\Gamma_0} W$

等確率の原理: Γ_0 空間が小正準集団であれば、出現確率は $v_{\Gamma_0} W$ に比例

⇒ 最大配置数の状態が観測される状態

Γ_0 空間での最大確率の分布

制約条件

- 系の数一定 $\quad \quad \quad : \sum_{N,i} M_{N,i} = M$ (6.22)

- 全エネルギー一定: $\sum_{N,i} E_i M_{N,i} = E_0$ (6.23)

- 全粒子数一定 $\quad \quad \quad : \sum_{N,i} N M_{N,i} = N_0$ (6.24)

のもと、

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln \frac{M!}{\prod_{N,i} M_{N,i}!} = \ln M! - \ln \prod_{N,i} M_{N,i}! \\ &= \ln M! - \sum_{N,i} \ln M_{N,i}! \\ &= M(\ln M - 1) - \sum_{N,i} M_{N,i}(\ln M_{N,i} - 1) \end{aligned}$$

を最大化

大正準分布

ラグランジュの未定乗数法:

$$L(M_{1,1}, \dots, M_{N,i}, \dots, \alpha, \beta, \gamma) = M(\ln M - 1) - \sum_{N,i} M_{N,i}(\ln M_{N,i} - 1) \\ - \alpha(\sum_{N,i} M_{N,i} - M) - \beta(\sum_{N,i} E_{N,i} M_{N,i} - E_0) - \gamma(\sum_{N,i} N M_{N,i} - N_0)$$

$$\frac{\partial L}{\partial M_{N,i}} = -\frac{\partial}{\partial M_{N,i}} (M_{N,i} \ln M_{N,i} - M_{N,i}) - \alpha \frac{\partial}{\partial M_{N,i}} M_{N,i} - \beta \frac{\partial}{\partial M_{N,i}} E_{N,i} M_{N,i} - \gamma \frac{\partial}{\partial M_{N,i}} N M_{N,i} = 0$$

$$\times -\ln M_{N,i} + 1 - 1 - \alpha - \beta E_{N,i} - \gamma N = 0$$

$$\Rightarrow \ln M_{N,i} = -\alpha - \beta E_{N,i} - \gamma N$$

$$M_{N,i} = \exp(-\alpha - \beta E_{N,i} - \gamma N) = \exp(-\alpha) \exp(-\gamma N) \exp(-\beta E_{N,i})$$

$$\exp(-\alpha) = \frac{M}{Z_G}$$

$\exp(-\gamma) = \lambda$ と置き、

$$M_{N,i} = \frac{M}{Z_G} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) \quad (6.25)$$

大正準分布

系が粒子数 N 、エネルギー $E_{N,i}$ の状態を占める確率

$$\frac{M_{N,i}}{M} = \frac{1}{Z_G} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) = \frac{\lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})} \quad (6.27)$$

大正準分布

$$\sum_{N,i} M_{N,i} = M \quad (6.22)$$

$$\Rightarrow \sum_{N,i} \frac{M}{Z_G} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) = M$$

$$\text{大分配関数: } Z_G = \sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) \quad (6.26)$$

λ の意味: 化学ポテンシャル

$Z_G = \sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})$: 大分配関数

Boltzmann分布の導入と同様、 $\beta = \frac{1}{k_B T}$

・ 体積一定, $\beta \rightarrow \beta + d\beta$, $\lambda \rightarrow \lambda + d\lambda$

$$d(\ln Z_G) = \frac{1}{Z_G} dZ_G = \frac{-\sum_{N,i} E_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) d\beta + \sum_{N,i} N \lambda^{N-1} \exp(-\beta E_{N,i}) d\lambda}{Z_G}$$

$$p_{N,i} = \frac{M_{N,i}}{M} = \frac{\lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})} \quad (6.27)$$

から、エネルギーの平均値: $\langle E \rangle = \sum_{N,i} E_{N,i} p_{N,i} = \frac{\sum_{N,i} E_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}$

粒子数の平均値: $\langle N \rangle = \sum_{N,i} N p_{N,i} = \frac{\sum_{N,i} N \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}$

$$d(\ln Z_G) = -\langle E \rangle d\beta + \langle N \rangle \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (6.28)$$

λ の意味: 活量と化学ポテンシャル

$$d(\ln Z_G) = \langle N \rangle \frac{d\lambda}{\lambda} - \langle E \rangle d\beta \quad (6.28)$$

ギブス—デュエムの関係式 $d\left(\frac{pV}{T}\right) = Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) + \frac{U}{T^2}dT + \frac{p}{T}dV$ (2.53)

μ : 化学ポテンシャル

体積一定の時

$$d\left(\frac{pV}{k_B T}\right) = Nd\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) + \frac{U}{k_B T^2}dT \quad (6.29)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \Rightarrow d\beta = -\frac{1}{k_B T^2}dT \text{ から}$$

$$d(\ln Z_G) = \langle N \rangle \frac{d\lambda}{\lambda} - \langle E \rangle d\beta \quad (6.28)$$

$$= \langle N \rangle d(\ln \lambda) + \frac{\langle E \rangle}{k_B T^2}dT \quad (6.30)$$

(6.29)と(6.30)を比較

$$\ln \lambda = \frac{\mu}{k_B T} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad \text{活量 (溶液)、フガシティ (気体)} \quad (6.31)$$

$$\frac{pV}{T} = k_B \ln Z_G \quad \Rightarrow \quad pV = k_B T \ln Z_G \quad (6.32)$$

大正準分布・大分配関数: まとめ

$$\lambda = \exp(\beta\mu)$$

大正準分布 温度 T 一定、エネルギーと粒子数が変化する系の平衡分布

$$\begin{aligned} p_{N,i} &= \frac{M_{N,i}}{M} = \frac{\lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{Z_G} = \frac{\exp \beta(N\mu_{N,i} - E_{N,i})}{Z_G} \\ &= \frac{\exp\left(\frac{N\mu_{N,i} - E_{N,i}}{k_B T}\right)}{Z_G} \end{aligned} \quad (6.33)$$

大分配関数

$$Z_G = \sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) = \sum_{N,i} \exp\left(-\frac{N\mu_{N,i} - E_{N,i}}{k_B T}\right) \quad (6.34)$$

グランドポテンシャル Ω (熱力学ポテンシャル)

$$d(\ln Z_G) = -\langle E \rangle d\beta + \langle N \rangle \frac{d\lambda}{\lambda}$$

$$Z_G = \exp[-\beta\Omega(V, T, \mu)] \quad (6.42)$$

$\Omega(V, T, \mu) = -k_B T \ln Z_G$: グランドポテンシャル

$pV = k_B T \ln Z_G$ (6.32) に (6.42) を代入

$$pV = k_B T [-\beta\Omega(V, T, \mu)] \quad \Rightarrow \quad \Omega = -pV \quad (6.43)$$

$$d\Omega = -pdV - Vdp \quad (6.44)$$

ギブスーデュエムの関係 $Nd\mu + SdT - Vdp = 0$ と (6.44) から

$$d\Omega = -pdV - Nd\mu - SdT$$

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} \quad (6.45)$$

$$p = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad (6.46)$$

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad (6.47)$$

小正準集団、正準集団大正準集団

小正準集団: (微視的状态が異なるすべての) N, E が同じ粒子系の集まり

- 等確率の原理が適用できる
- $p_i = 1/W$ (if E_i in $[E, E + \Delta E]$) : 出現確率は一定
- $S = k_B \ln W$

正準集団 : N が同じだが、 E が異なる粒子系の集まり

- $p(E_i) = \exp(-E_i/k_B T) / Z$: 出現確率は E の関数
- $F = -k_B T \ln Z$

大正準集団: N, E が異なる粒子系の集まり

- $p(E_{i,N}, N) = \exp([N\mu_{i,N} - E_{i,N}]/k_B T) / Z_G$: 出現確率は N, E の関数
- $\Omega(V, T, \mu) = -pV = -k_B T \ln Z_G$

§ 8.1 大正準分布から量子統計を導出

大正準理論から再度導出してみる:

大分配関数 $Z_G = \sum_{\{n_i\}} \exp(\beta \sum_i (n_i \mu_{ni} - E_{n_i,i}))$
 (和記号の $\{n_i\}$ は、すべての独立な n_i の組を取る)

粒子間の相互作用を無視する

- $n_i \mu_{ni} = n_i \mu$ (1粒子当たり化学ポテンシャルは粒子数に依存しない)
- $E_{n_i,i} = n_i e_i$ (状態iの全エネルギーは各粒子のエネルギーの和)

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp(\beta n_i (\mu - e_i)) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \prod_i \exp(\beta n_i (\mu - e_i)) \\ &= \sum_{n_1} \exp(\beta n_1 (\mu - e_1)) \sum_{n_2} \exp(\beta n_2 (\mu - e_2)) \cdots \\ &= \prod_i \sum_{n_i} \exp(-\beta n_i (e_i - \mu)) \end{aligned}$$

§ 8.1 大正準分布から量子統計を導出

大分配関数 $Z_G = \prod_i \sum_{n_i} \exp(-\beta n_i (e_i - \mu))$

状態 i を占める占有数 n_i の平均 f_i

$$f_i = \langle n_i \rangle = \sum_{\{n_i\}} n_i \exp(\beta \sum_i n_i (\mu - e_i)) / Z_G$$

Fermi統計: $n_i = 0, 1$ で和を取る

$$Z_G = \prod_i \sum_{n_i=0}^1 \exp(-\beta n_i (e_i - \mu)) = \prod_i (1 + \exp(-\beta(e_i - \mu)))$$

$$f_i = -\frac{\partial}{\beta \partial e_i} \ln Z_G = \frac{\exp(-\beta(e_i - \mu))}{1 + \exp(-\beta(e_i - \mu))} = \frac{1}{\exp(\beta(e_i - \mu)) + 1}$$

Bose統計: $n_i = 0, 1, \dots$ で和を取る

$$Z_G = \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp(-\beta n_i (e_i - \mu)) = \prod_i \frac{1}{1 - \exp(-\beta(e_i - \mu))}$$

$$f_i = -\frac{\partial}{\beta \partial e_i} \ln Z_G = \frac{\partial}{\beta \partial e_i} \left\{ \sum_i [1 - e^{-\beta(e_i - \mu)}] \right\} = \frac{1}{\exp(\beta(e_i - \mu)) - 1}$$