

講義資料

<http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/?page=statistics>

統計力学 (C)

元素戦略MDX研究センター

神谷利夫

物質理工学院材料系

久保田 雄太

第1回第1部 熱力学と統計力学

熱力学: 巨視変数のみを使って状態を理解する

微視的変数 (Microscopic variables):

原子、電子などの座標、運動量、電子配置

巨視的変数 (Macroscopic variables):

温度 T 、圧力 P 、体積 V 、物質質量 n_i 、エントロピー S (熱量 Q)
(他に電場 E , 磁場 B などもあるが、扱わない)

自由エネルギー: 平衡状態、状態変化 (反応)、物性を決定

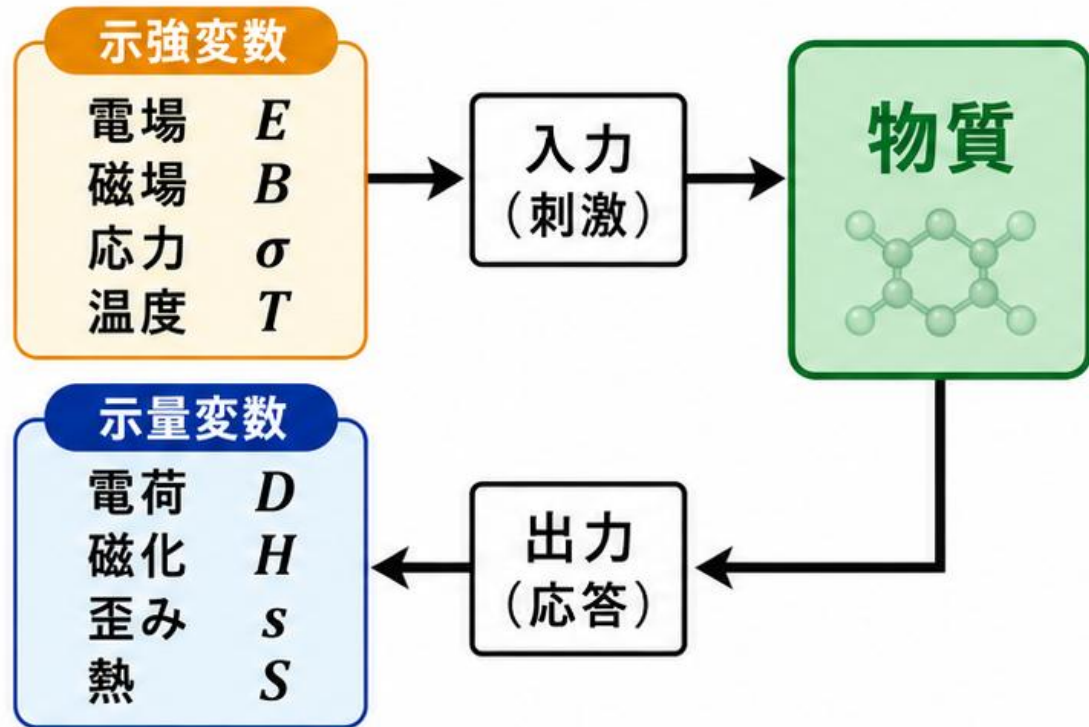
なぜ熱力学がわかりにくいか

- 抽象的 (S , G ってなに?)
- 平衡状態と非平衡状態をどうやって区別する?
- 偏微分の嵐 $\Rightarrow$ 偏微分の関係式を解く
- 計算の限界:
物性値の表が与えられないと何も計算できない

どうやって物性を計算するか

基本：自由エネルギーがわかれば、平衡状態の物性が計算できる

物性とは何か？ 「入力」を「出力」に変換する係数



物性：熱力学的エネルギーの微分

$$G = U - TS + \sigma \cdot s + E \cdot D + B \cdot H$$

$$D_k = \frac{\partial G}{\partial E_k} = \sum_j \epsilon_{kj} E_j + \sum_{i,j} d_{kij} \sigma_{ij}$$

$$\epsilon_{kj} = \frac{\partial G}{\partial E_k \partial E_j}$$



ポイント：全エネルギー G を外場 (E, B, σ, T) に関して微分することで、電荷 D 、磁化 H 、歪み s 、熱 S などの物性応答を予測できる！

熱力学ポテンシャル

- ・ 内部エネルギー U : $V, U(Q)$ 一定 (定積・定エネルギー (断熱系))
- ・ エンタルピー $H = U + PV$: P, Q 一定 (定圧・定エネルギー)
- ・ Helmholtzエネルギー $F = U - TS$: V, T 一定 (定積・定温)
- ・ Gibbsエネルギー $G = U + PV - TS$: P, T 一定 (定圧・定温)

熱力学の問題:

現実の物質の熱力学ポテンシャルを
計算する方法が与えられていない

統計力学: 微視理論から状態を理解する

統計力学の役割

1. 自由エネルギー U, H, F, G を微視理論で表現する
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

巨視変数・状態量を微視理論で計算する例

$$U = \sum \frac{1}{2} m_i v_i^2 + \sum_{i < j} U_{i,j}(\mathbf{r}_{ij}):$$

原子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギー、
電子のエネルギー の総和

統計力学: 微視理論から状態を理解する

問題点

- $N_A \sim 10^{23}$ 個の粒子の方程式を正確に解くことはできない
=> 統計的取り扱いが必須
- そもそも T とは何か、 P はどのように計算するか

第2回以降の講義で説明する