講義資料
http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/StatisticsC/index.html

統計力学(C)

フロンティア材料研究所　神谷利夫

元素戦略研究センター　　松石　聡

講義予定　火･金 16:15~17:55

第01回	10/1	熱力学の復習	(神谷)
第02回	10/5	気体分子運動論 Maxwell分布	(神谷)
第03回	10/8	Maxwell分布 古典統計力学の基礎 I (気体分子運動論とMaxwell-Boltzmann分布)	(神谷)
第04回	10/12	古典統計力学の基礎 II (微視的状態の数、エルゴード仮説、Boltzmann分布)	(神谷)
第05回	10/15	カノニカル分布とグランドカノニカル分布	(神谷)
第06回	10/19	量子統計力学の基礎 I (Pauliの排他律、Fermi-Dirac分布)	(神谷)
第07回	10/22	量子統計力学の基礎 II (Bose-Einstein分布)	(神谷)
第08回	10/26	復習	(神谷)
第09回	11/2	理想Bose気体、固体の比熱 (Einstein、Debyeの比熱式)	(松石)
第10回	11/5	光子と熱輻射	(松石)
第11回	11/9	理想Fermi気体、金属中の電子	(松石)
第12回	11/12	半導体中の電子、Fermi準位、ドーピング	(松石)
第13回	11/16	スピン系の磁化率	(松石)
第14回	11/19	復習	
第15回	11/26	試験	

課題 2021/10/8

課題:

Lagrangeの未定乗数法について調べ、
数行以内で説明せよ。
厳密な証明はしなくてもよい

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

提出期限: 10月10日(日) 23:59:59

課題 2021/10/5

課題:

統計分布関数はなぜエネルギーに関して
指数関数の形になっているのか、
数行以内で説明せよ

課題 2021/10/5　質問

分布関数は速度成分 v_x^2, v_y^2, v_z^2 の個別の成分ではなく、その大きさ v^2 のみの関数で、角度の情報は入っていない。すなわち

$$f(X) = P\left(v_x, v_y, v_z\right) = P(\boldsymbol{v}) = f(v^2)$$

が成り立つ。このようなベクトルのうちその大きさのみによって決まる関数の例として点電荷の周りの電位を表す式 $\phi(\boldsymbol{r}) = (1/4\pi\epsilon_o)r^{-1}$ などがある。

さらに等方性から各軸の確率は独立で $P\left(v_x, v_y, v_z\right) = P(v_x)P\left(v_y\right)P(v_z)$ となり以上から

$$f\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right) = g(v_x^2)g(v_x^2)g(v_x^2)$$

という関数方程式が成り立つ。そしてこの関数方程式は数学的に純粋に関数方程式

$$f(\xi + \eta + \zeta) = g(\xi)g(\eta)g(\zeta)$$

を解けばよく、そこから $f(x) = Ae^{-x}$ という解がでてくる。

講義を聞いていてこの箇所が講義中はついていけなくなってしまったのですが、このような解釈で合っていますか？

理解の仕方はOK

マクスウェルの仮定: 10/5の説明

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。
あとの都合があるので、変数を $v_x{}^2, v_y{}^2, v_z{}^2$ とする。

$$f(v_x, v_y, v_z) = g(v_x{}^2)g(v_y{}^2)g(v_z{}^2) \qquad (3.6)$$

最終的にfがv^2の関数で表されるはず

仮定2: x, y, z の3方向は特別ではなく、fは$v^2 = v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_z{}^2$のみに依存

$$f(v^2) = g(v_x{}^2)g(v_y{}^2)g(v_z{}^2) \qquad (3.7)$$

修正

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

$$\boldsymbol{f(v_x, v_y, v_z) = g(v_x)g'(v_y)g''(v_z)} \qquad \textbf{(3.6')}$$

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

$$\boldsymbol{g(v) = g'(v) = g''(v)} \qquad \textbf{(3.6'')}$$

仮定2: 回転対称性: 系を回転させても結果は変わらないので、
fは座標系の角度 (θ, φ) に依存せず、|v|だけの関数になる。
あとの都合があるので、変数を$v^2, v_x{}^2, v_y{}^2, v_z{}^2$とする。

$$\boldsymbol{f\left(v^2 = v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_z{}^2\right) = g\left(v_x{}^2\right)g\left(v_y{}^2\right)g\left(v_z{}^2\right)} \qquad \textbf{(3.7')}$$

1. $f(\xi + \eta + \zeta) = g(\xi)g(\eta)g(\zeta)$ を $f(\xi + \eta + \zeta) \propto f(\xi)f(\eta)f(\zeta)$ に変換
2. $f''(\xi + \eta + \zeta) \propto f''(\xi)f(\eta)f(\zeta)$ に変換
3. $f''(0 + \eta + 0) \propto f''(0)f(\eta)f(0)$ に変換し、微分方程式にする

おまけ: $\boldsymbol{f'(0 + \eta + 0) \propto f'(0)f(\eta)f(0)}$ に変換したほうが簡単だけど・・

マクスウェル分布: まとめ

仮定2: 回転対称: 分布関数はv^2の関数$f(v^2)$

$v^2 = {v_x}^2 + {v_y}^2 + {v_z}^2$ 　　$f(v^2)$の変数は独立成分の和

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

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

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

「変数の和が関数の積になる」という条件から指数関数が出てくる → 一般化、抽象化: 正準理論

位置が$\boldsymbol{r}\sim\boldsymbol{r}+d\boldsymbol{r}$, 速度が$\boldsymbol{v}\sim\boldsymbol{v}+d\boldsymbol{v}$の分子の数は

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

$d\boldsymbol{r} = dxdydz$ ($d\boldsymbol{r}$: ベクトル$d\boldsymbol{r}$が作る平行六面体の体積)

$$d\boldsymbol{v} = dv_x dv_y dv_z \qquad (3.12)$$

以降、$f(v^2)$の代わりに$f(v)$とあらわす:

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

Aとαの決定: 数密度 (規格化条件)

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

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

より

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

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

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

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

から、数密度(単位体積当たりの分子数) ρ は次のようになる。

$$\boldsymbol{\rho = \frac{N}{V} = \mathbf{A}\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}}} \qquad \textbf{(3.15,16)}$$

$\Rightarrow$ **Aとα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$\boldsymbol{v}$を持つ分子数は

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

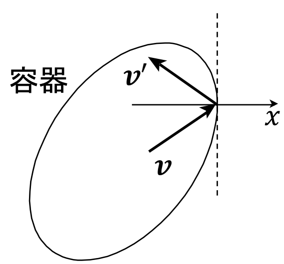
$$= A v_x dS \exp(-\alpha v^2)\, d\boldsymbol{v} \qquad (3.17)$$

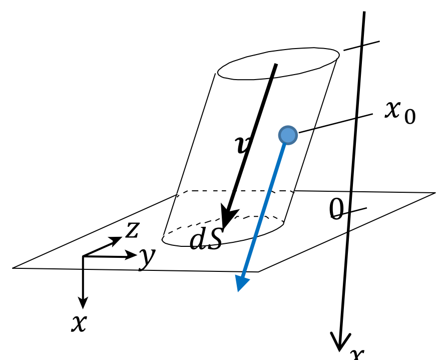
- 弾性衝突

$$v_x' = -v_x$$

$$v_y' = v_y$$

$$v_z' = v_x$$





- 分子一個が壁に当たって弾性衝突する際の運動量変化

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

Aとαの決定: 圧力

単位時間における全運動量の変化

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

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

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

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

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

を使うと

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

$\rho = A(\pi/\alpha)^{3/2}$ (3.15)から、

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

マクスウェルの速度分布則(1)

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

に 1モルの状態方程式

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

を代入。

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

$\rho = N_A/V$ より

$$\frac{mN_A}{2\alpha V} = \frac{RT}{V} \quad \Rightarrow \boldsymbol{\alpha = \frac{mN_A}{2RT} = \frac{m}{2k_B T}} \tag{3.25, 27}$$

(N_A: アボガドロ数、k_B: ボルツマン定数)

マクスウェルの速度分布則(2)

- $\alpha = \dfrac{m}{2k_BT}$ (3.27) を $\rho = A\left(\dfrac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}}$ (3.15) に代入

$$\boldsymbol{A} = \rho\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{-\frac{3}{2}} = \boldsymbol{\rho}\left(\frac{\boldsymbol{m}}{\boldsymbol{2\pi k_BT}}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{3.28}$$

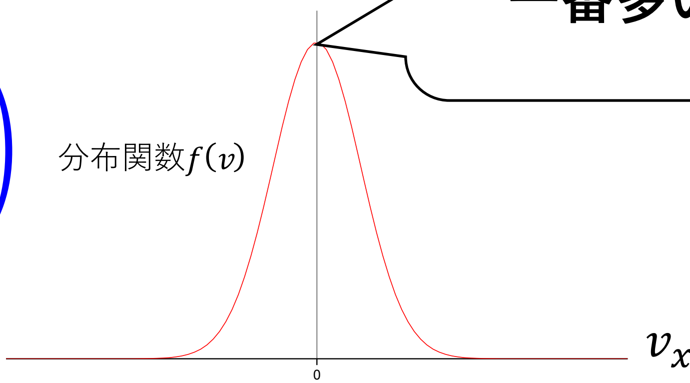
- $f(v)d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{v} = A\exp(-\alpha v^2)\, d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{v}$ (3.11) に代入

$$f(v)d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{v} = \rho\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right) d\boldsymbol{r}d\boldsymbol{v} \tag{3.29}$$

マクスウェルの速度分布関数

$$f(v) = \rho\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_BT}\right)$$

速度0の分子が一番多い?



ボルツマン定数・ボルツマン因子

物理定数：

$R = 8.31\ \mathrm{J/mol\cdot K}$ $\qquad N_A = 6.02 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$

$k_B = \dfrac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J/K}$

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

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

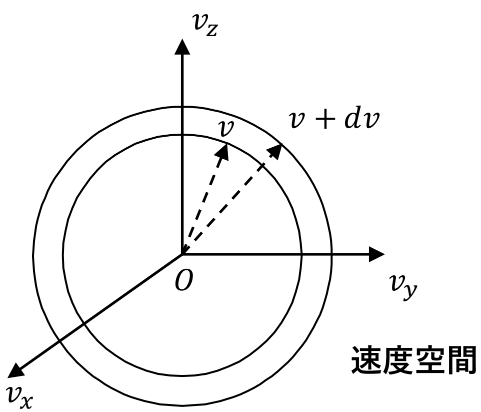
ボルツマン因子

今後、以下の記号を多用する

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

$$\boldsymbol{e} = \frac{\boldsymbol{mv^2}}{\mathbf{2}} \left(= \frac{\boldsymbol{mv^2}}{\mathbf{2}} + \boldsymbol{U}\right) \tag{3.32}$$

速度分布



- 速度が$\boldsymbol{v}$から$\boldsymbol{v}+d\boldsymbol{v}$の間にある単位体積あたりの分子数

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

=> $v_x, v_y, v_z = 0$ に最大確率

- 速度空間内で速度が $v = |\boldsymbol{v}|$ から $|v| + d|v|$にある微小体積

$$d\boldsymbol{v}_{v\sim v+dv} = \frac{4\pi(v+dv)^3}{3} - \frac{4\pi v^3}{3} = \frac{4\pi\left(v^3+3v^2dv+3vdv^2+dv^3-v^3\right)}{3}$$

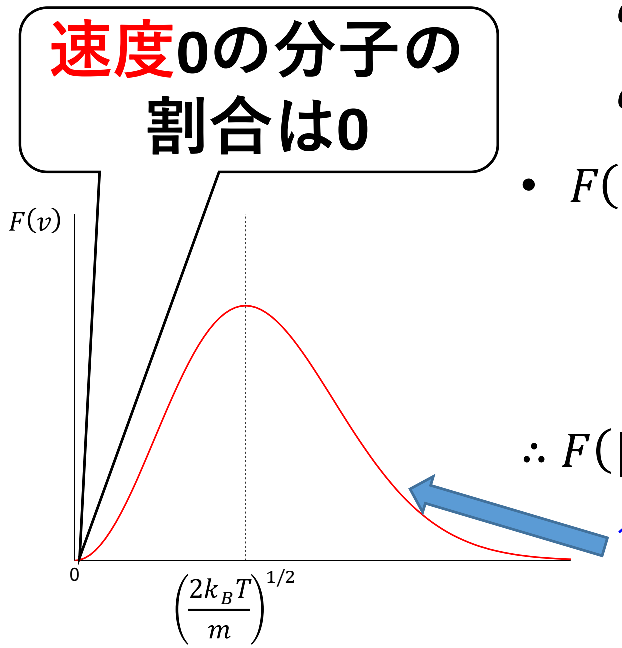
$$d\boldsymbol{v}_{v\sim v+dv} \cong 4\pi v^2 d|v|$$

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

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

$\therefore F(|v|)$のうち、$|v|$に依存する部分:

$$v_2 \exp(-Bv^2) \qquad B = \frac{m}{2k_B T}$$



$$\boldsymbol{F'(v) = \left(2v - 2Bv^3\right)\exp\left(-Bv^2\right) = 0}$$

$\Rightarrow \quad \boldsymbol{v = B^{-1/2} = (2k_BT/m)^{1/2}}$で$\boldsymbol{F(v)}$は最大

各種の平均値

注: 分布関数は$\boldsymbol{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ の関数でもある

- 速度空間中で速度が$\boldsymbol{v}$~$\boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}$ の範囲にある分子数(3.29)を$\boldsymbol{r}$で積分

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

$$= V\rho\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)\, d\boldsymbol{v} \;= N\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)\, d\boldsymbol{v} \qquad (3.34)$$

- ある分子が速度空間内の$\boldsymbol{v}$~$\boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}$の範囲に見出される確率$p(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v}$

(3.34)をNで割る

$$p(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)\, d\boldsymbol{v} \qquad (3.35)$$

- $\boldsymbol{v}$に関する関数$g(\boldsymbol{v})$の平均値

$$\langle g(\boldsymbol{v})\rangle = \int g(\boldsymbol{v})\, p(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v} \qquad (3.36)$$

各種の平均値:$\langle v^p \rangle$

- v^pの平均値

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

$v^p \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$が速度空間内で球対称な場合　$\Rightarrow$　$d\boldsymbol{v} = 4\pi v^2 dv$

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

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

$$\langle v^p \rangle = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^\infty \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{\frac{p}{2}+1} x^{\frac{p}{2}+1} e^{-x} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{1/2} \frac{x^{-1/2}}{2} dx$$

$$= \pi^{-3/2} \left(\frac{m}{2k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 2\pi \int_0^\infty \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{\frac{p}{2}+3/2} x^{\frac{p}{2}+1/2} e^{-x} dx$$

$$= \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{\frac{p}{2}} \int_0^\infty x^{\frac{p+1}{2}} e^{-x} dx \tag{3.38}$$

各種の平均値: Γ関数

$$\langle v^p \rangle = \frac{\mathbf{2}}{\boldsymbol{\pi}^{\mathbf{1/2}}}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{\frac{p}{2}} \int_0^\infty x^{\frac{p+1}{2}} e^{-x} dx = \frac{\mathbf{2}}{\boldsymbol{\pi}^{\mathbf{1/2}}}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{\frac{p}{2}} \int_0^\infty x^{s-1} e^{-x} dx = \frac{\mathbf{2}}{\boldsymbol{\pi}^{\mathbf{1/2}}}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{\frac{p}{2}} \Gamma(s)$$

$$s = \frac{p+3}{2}$$

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

$$\Gamma(s+1) = s\Gamma(s)$$

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

$$\Gamma(1/2) = \pi^{1/2}$$

＊ 階乗(n!)の実数バージョン

$$\Gamma(1) = 0! = 1$$

$$\Gamma(2) = 1! = 1$$

$$\Gamma(3) = 2! = 2 \cdot 1 = 2$$

$$\Gamma(4) = 3! = 3 \cdot 2 \cdot 1 = 6$$

$$\Gamma\left(\frac{7}{2}\right) = \Gamma\left(\frac{5}{2} + 1\right) = \frac{5}{2}\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2}\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2}\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \pi^{\frac{1}{2}}$$

$$= 3.3233 \ldots$$

各種の平均値: <v^p>

$s = \frac{p+3}{2}$

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

- $p = 1$

$$\langle v \rangle = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \Gamma(2) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.42}$$

- $p = 2$

$$\langle v^2 \rangle = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \Gamma(5/2) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right) \frac{3}{4} \pi^{\frac{1}{2}} = \frac{3k_B T}{m} \tag{3.45}$$

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

運動エネルギーと等分配則

分子の速度の2乗の平均値

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

運動エネルギーの平均値

$$\langle e \rangle = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3k_B T}{2} \qquad (3.46)$$

$$= \frac{3k_B T}{2} = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2} = m \frac{\langle {v_x}^2 \rangle + \langle {v_y}^2 \rangle + \langle {v_z}^2 \rangle}{2}$$

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

エネルギー等分配則

$$\left\langle \frac{m{v_x}^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{m{v_y}^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{m{v_z}^2}{2} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \qquad (3.49)$$

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

熱速度

- 平衡分布における速度の二乗の平均の平方根

$$\frac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

$$v_t = \sqrt{\langle v^2\rangle} = \left(\frac{3k_BT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (3.50)$$

例題1) 27℃におけるヘリウム原子の熱速度は何m/sか。

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{4.00\times10^{3}\ [kg/mol]}{6.02\times10^{23}[/mol]} = 6.64 \times 10^{-27}\mathrm{kg}$$

$$v_t = \left(\frac{3\cdot1.38\times10^{-23}[\mathrm{J/K}]\cdot300\,[\mathrm{K}]}{6.64\times10^{-23}[\mathrm{kg}]}\right)^{1/2} = 1.37\times10^{3}\ \mathrm{m/s}$$

例題2) $\langle v\rangle$のv_tに対する比$\langle v\rangle/v_t$を求めよ。

$$\langle v\rangle = \frac{2}{\pi^{1/2}}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\langle v\rangle/v_t = \frac{2}{\pi^{1/2}}\left(\frac{2k_BT}{m}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{3k_BT}{m}\right)^{-\frac{1}{2}} = \frac{2}{\pi^{1/2}}(2/3)^{\frac{1}{2}} = 0.921318\ldots$$

理想気体の内部エネルギー

理想気体:振動・回転の内部自由度は無いものとする(1原子分子)

- 気体全体の力学的エネルギー: 各分子の運動エネルギーの和

$$E = e^{(1)} + e^{(2)} + \cdots + e^{(N)} \qquad (3.51)$$

$e^{(j)}$: j番目の分子の運動エネルギー

- 気体の内部エネルギー

$$U = \langle E \rangle = \langle e^{(1)} \rangle + \langle e^{(2)} \rangle + \cdots + \langle e^{(N)} \rangle \qquad (3.52)$$

- $\langle e^{(j)} \rangle$はすべての分子について同じ$\langle e \rangle = \frac{3k_BT}{2}$ (等分配則)
- 1モルの理想気体

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

内部エネルギーは温度のみに依存

- 定積モル比熱

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

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

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

比熱比

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$\frac{1}{2}k_BT$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　$\langle e\rangle = \frac{f}{2}k_BT$

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

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)

$f = 3*2-1 = 5$　$\gamma = 7/5$

古典統計力学: エネルギー等分配則の限界

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)

三原子以上の分子 回転の自由度 3

自由度: 一原子当たり 3

二原子分子では合計 6、三原子分子では 9 のはず？？？

=> 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

なぜ分子振動だけ無視するのか？

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

N個の分子から構成される理想気体の力学的エネルギー

・**分子間の相互作用を無視**するので、
個々の分子のエネルギーの和になる

$$E = e^{(1)} + e^{(2)} + \cdots + e^{(N)} \qquad (4.1)$$

- 個々の分子の力学的エネルギー

$$e = \frac{mv^2}{2}$$

- 変数を v から p (運動量)へ

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

Maxwell分布: 理想気体。
分子間の衝突(分子間のエネルギーのやり取り)がない

=> (4.1) が成立する一般の粒子の集団 (粒子間のエネルギーのやり取りがある) へ拡張

現在の保存則の考え方

ネーターの定理 (1915):

系に連続的な対称性がある場合はそれに対応する保存則が存在する

=> 少しわかりやすく

「全エネルギー関数*」に微分可能な対称性がある場合は
それに対応する保存則が存在する

* 正確にはラグランジアン $L(t, p_i, x_i)$ = *運動エネルギー – ポテンシャルエネルギー*

- 時間に関する並進対称性 : エネルギー保存則
- 空間に関する並進対称性 : 運動量保存則
- 回転に関する対称性 : 角運動量保存則
- 波動関数の位相に関する対称性 : 粒子数 ($|\psi|^2$) 保存則
- ゲージ対称性 : 電荷保存則

現代素粒子物理学

1. 実験結果から要請される対称性をもつラグランジアンを作る
2. ラグランジアンをLegendre変換してハミルトニアンを作る
3. ハミルトニアンから導出される結果が
   他の実験結果を説明できるかどうかを検証する

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 => 力学の再構築

・最小作用の原理

＝＞ 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 $(q_1, q_2, \ldots, q_f)$ と速度 $(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \ldots, \dot{q}_f)$ の関数

・一般化座標: $q_1, q_2, \ldots, q_f$ (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: $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \ldots, \dot{q}_f$

・一般化運動量: $p_j = \dfrac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}$ (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)

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

体系全体のもつ力学的エネルギー

デカルト座標でのラグランジ方程式

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

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

デカルト座標

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

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

$$m\frac{d}{dt}\dot{x} + \frac{\partial}{\partial x}V(x) = 0$$

Newtonの運動方程式

デカルト座標でのハミルトン方程式

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

$H = T + V$

ハミルトンの運動方程式 $$\frac{\partial q_r}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p_r} \qquad \frac{\partial p_r}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial q_r}$$

デカルト座標

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

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

解析力学: 調和振動子の例

［例題］ 質点のx座標を一般座標とみなし，1次元調和振動子のラグランジアン，ハミルトニアンを求めよ．

- 運動エネルギー

$$K = \frac{p^2}{2m} = \frac{(m\dot{x})^2}{2m} = \frac{m\dot{x}^2}{2}$$

- 位置エネルギー

$$U = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$$

- 一般化座標

$$q_1 = x$$

- ラグランジアン

$$L(q_1, \dot{q}_1) = K - U = \frac{m\dot{q_1}^2}{2} - \frac{m\omega^2 q_1{}^2}{2}$$

$*$ Lはq_1と$\dot{q}_1$の独立変数

- 一般化運動量

$$p_1 = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_1} = m\dot{q}_1 = m\dot{x}$$

- ハミルトニアン

$$H = \sum_j p_j \dot{q}_j - L$$

$$= p_1 \dot{q}_1 - \frac{m\dot{q_1}^2}{2} + \frac{m\omega^2 q_1{}^2}{2}$$

$$= \frac{m\dot{q_1}^2}{2} + \frac{m\omega^2 q_1{}^2}{2}$$

$$= \frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}$$

極座標での運動エネルギー

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

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

$$z = r\sin\theta$$

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

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

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

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

極座標でのラグランジ方程式

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

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

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

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

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

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

遠心力

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

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

極座標でのハミルトン方程式

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

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

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

$$\frac{\partial q_r}{\partial t} = \frac{p_r}{m}$$

$$\frac{\partial p_r}{\partial t} = m\frac{\partial^2 r}{\partial t^2} = -\frac{1}{2m}\frac{{p_\phi}^2}{r^3\cos^2\theta} - \frac{1}{2m}\frac{{p_\theta}^2}{r^3} - \frac{\partial V}{\partial r}$$

$$\frac{\partial q_\theta}{\partial t} = \frac{p_\theta}{mr^2}$$

$$\frac{\partial q_\phi}{\partial t} = \frac{p_\theta}{mr^2\cos^2\theta}$$

など