

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 (位相空間)	(神谷)
第04回	10/12	古典統計力学の基礎 II (微視的状态の数、エルゴード仮説、Boltzmann分布、正準理論)	(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 2021/10/12

課題:

2つのエネルギー E_1, E_2 の状態を取れる N 個の粒子がある。系の全エネルギーが の場合において、 E_1, E_2 を取る粒子数の平均値 N_1, N_2 を求めよ。なお、異なる N_1, N_2 の配置が出現する確率は同じであるとする (等確率の原理)

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14日(木) 23:59:59

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

問題: 2変数 (x, y) について、 $g(x, y) = 0$ の制約条件のもとで $F(x, y)$ 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

簡単な例: $g(x, y) = x^2 + 2y^2 - 1 = 0$, $F(x, y) = x + y$ 。

$$L(x, y) = x + y - \lambda(x^2 + 2y^2 - 1)$$

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

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

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

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

Lagrangeの未定乗数法

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

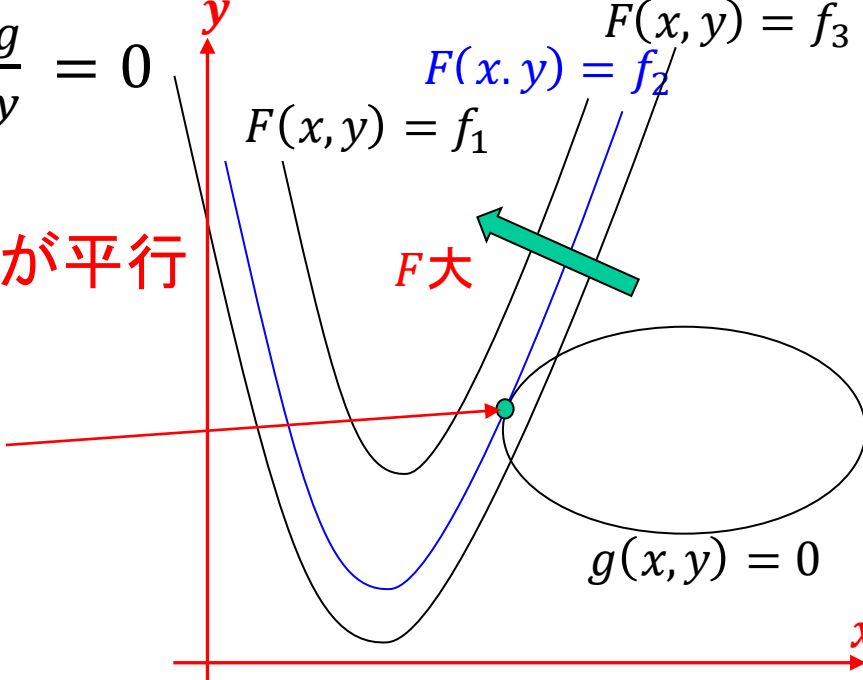
Lagrangeの未定乗数法:

- ・ 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: 一般

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

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。この式において λ を

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_n} \right) = 0 \quad (4)$$

を満たすようにとると、

$$\sum_{i=1}^{n-1} \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \right\} \delta x_i = 0 \quad (5)$$

と変形される。ここで、 δx_n が他の δx_i で表されれるとするならば、 $\delta x_1, \dots, \delta x_{n-1}$ は独立であるので、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) = 0 \quad (i = 1, \dots, n-1) \quad (6)$$

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。

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

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

- ・ 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

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

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

ハミルトニアン $H(x, p)$

ハミルトニアン:

全エネルギーを座標、運動量の関数として表したもの

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

・ ハミルトンの正準運動方程式

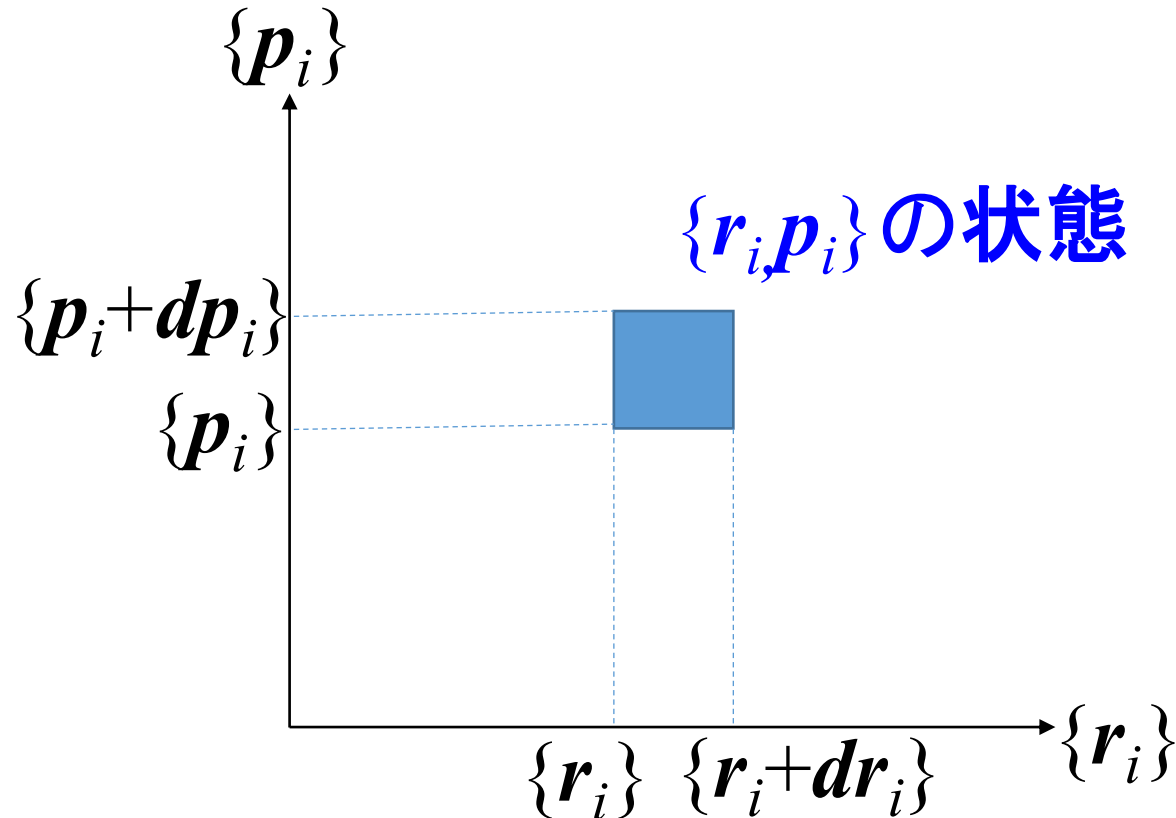
$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p}, \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} \quad (4.6)$$

- ・ 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

位相空間

系の状態を記述する微視的な変数 $\mathbf{X}$ は何か

経験的に、それぞれの粒子の座標、運動量 $\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i$
 $\{\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i\}$ を独立変数とする空間「位相空間」を考える

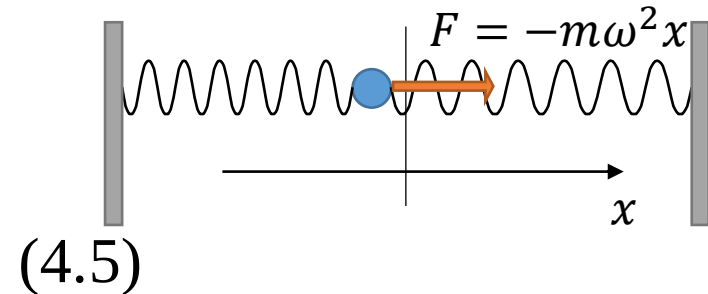


- ・ 力学的状態は位相空間の一点で表される
- ・ 位相空間全体がすべての力学的状態を網羅する

位相空間: 1次元調和振動子の例

ハミルトニアン

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



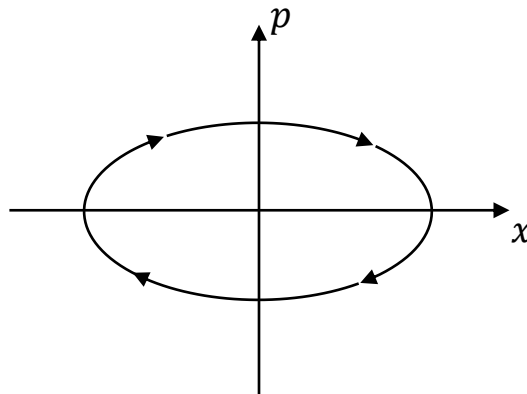
運動方程式

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

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

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

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



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

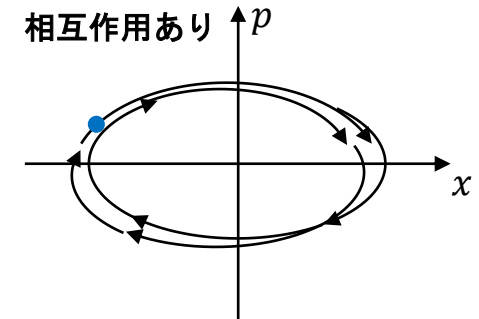
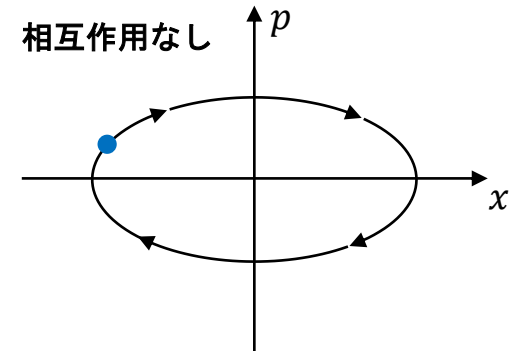
- 個々の粒子が独立の場合(e が一定)

各振動子は一定の楕円(等エネルギー面)上を描く

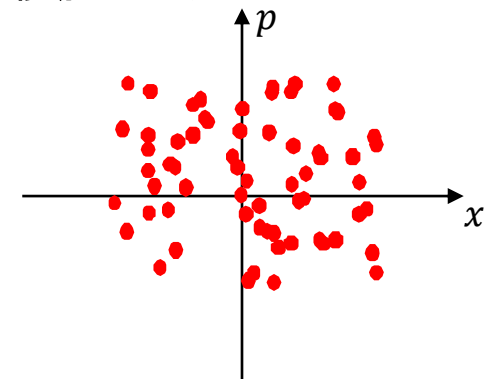
$$\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} = \text{一定}$$

- 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



多数の振動子は、初期値の違いにより
 μ 空間のいろいろな点を取り、
移動していく



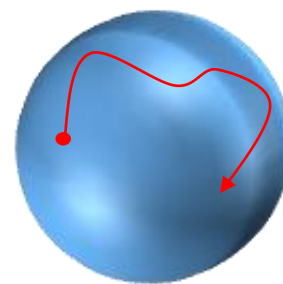
Γ 空間 (全粒子の位相空間)

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



Γ 空間上の超球面

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

小正準集団

- 小正準集団

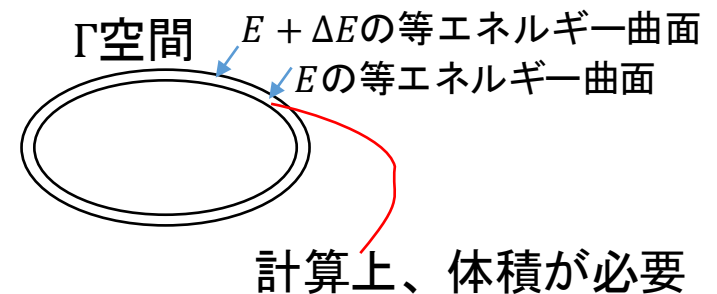
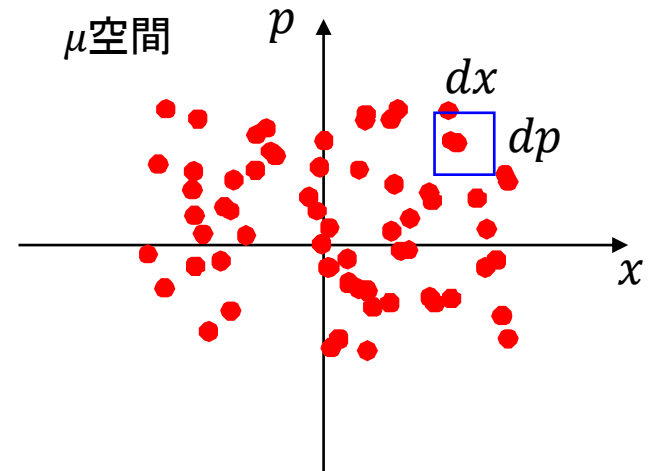
エネルギー一定 E 、粒子数一定 N
 $\Rightarrow$ 孤立系

- 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 $dx dp$

- エネルギー e はほぼ一定
- n/N : 一つの振動子の状態が $dx dp$ に見出される確率



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

=> エルゴード仮説

§ 4.3 エルゴード仮説と等確率 (等重率) の原理

物理状態 (ハミルトニアン) は、粒子の座標 r_i と運動量 p_i の関数である:

物理的状态は、すべての粒子 ($i = 1, 2, \dots, N$) の (r_i, p_i) を変数とする

$6N$ 次元空間 $(r_1, r_2, \dots, r_N, p_1, p_2, \dots, p_N)$ の一点であらわされる: 位相空間 (Γ 空間 = $\{\mu$ 空間 $\}_i$)

観測している物理量:

多数の粒子系における、長い時間の平均

統計力学で計算する物理量:

多数の粒子を含む多くの系の平均

【重要】長い時間平均 = 多くの系の平均 でなければいけない

古典統計力学では、以下の仮定 (公理) が必要条件 (量子統計力学ではもっと単純になる)

エルゴード仮説

十分長い時間の運動により、位相空間における軌跡は

すべての等エネルギー状態近傍を一様の確率で通過する

等確率 (等重率) の原理

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: Newtonの運動方程式に従うと位相空間の体積は時間変化で保存される)

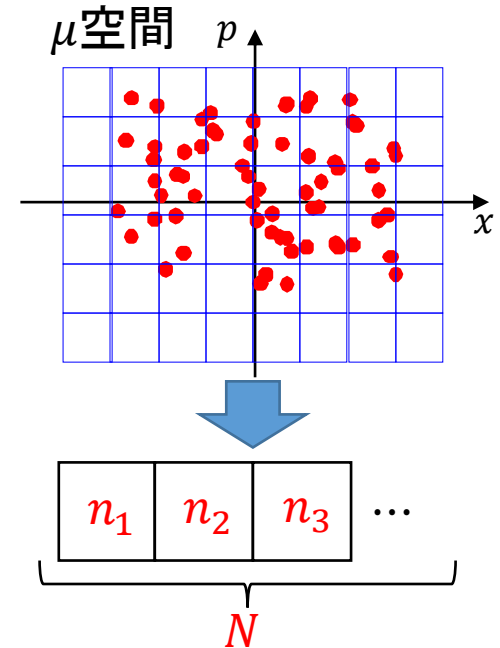
参考文献: 東京大学工学教程 基礎系物理学 統計力学 宮下、今田著 (丸善出版2019年)

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

N 個の粒子の配置数: 調和振動子を例に

- ・ 1個の粒子が複数の状態を作り、その1つの状態を取る。
- ・ N 個の振動子を表す点を同一の μ 空間に表示
- ・ μ 空間を一定の体積 a の細胞に分割する



配置数(微視的状态の数) W :

N 個の振動子のうち, 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: $N!$
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

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

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

$\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$ の組を与える体積 $= W a^M$: 出現する確率に比例

W が最大の状態が、最も観測にかかると考える

W を最大にする n_i の組み合わせは?

最大確率の分布

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

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

$$\begin{aligned} \ln W &\cong N(\ln N - 1) - \sum_i n_i(\ln n_i - 1) \\ &= N \ln N - N - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i \end{aligned}$$

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

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
 $1 + \ln n_i = 0$ が必要条件になるが $\cdots (n_i = e^{-1})$
- ・ 実際には n_i のすべてが独立なわけではない。
 N は一定、すなわち

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

を満たす必要がある

最大確率の分布: 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、

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

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。

$$F = N(\ln N - 1) - \sum_i n_i (\ln n_i - 1) - \alpha \left(\sum_i n_i - N \right) - \beta \left(\sum_i e_i n_i - E \right)$$

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

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

分配関数 (状態和)

$$n_i = \exp(-\alpha - \beta e_i) = \frac{N}{f} \exp(-\beta e_i) \quad (4.22, 24)$$

β と f は

$$\sum_i n_i = N \quad (4.16)$$

$$\sum_i e_i n_i = E \quad (4.19)$$

から決める

$$f = \sum_i \exp(-\beta e_i): \text{分配関数 (状態和)} \quad (4.25)$$

$$E = \langle e_i \rangle = \frac{N}{f} \sum_i e_i \exp(-\beta e_i) \quad (4.26)$$

(4.25)の両辺を β で微分

$$\frac{d(\ln f)}{d\beta} = \frac{df/d\beta}{f} = -\frac{\sum e_i \exp(-\beta e_i)}{\sum \exp(-\beta e_i)} = -\frac{E}{N} \quad (4.38)$$

$$E = -N \frac{d(\ln f)}{d\beta}: \text{分配関数の微分から物理量を計算できる}$$

Maxwell-Boltzmann分布

※ ほとんど独立な粒子 (全エネルギーが個々の粒子のエネルギーの和になる) の場合について導出された: 近似系

=> 調和振動子に限らない: $e_i = \frac{p_i^2}{2m} + U(r_i)$

粒子が i 番目の細胞の状態をとる (エネルギー e_i をもつ) 確率

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{1}{f} \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) \quad (4.29)$$

Maxwell-Boltzmann分布

$\exp(-\beta e_i)$: Boltzmann因子

=> 正準理論によって

任意の相互作用のある系に一般化される

熱力学関数: Helmholtzエネルギー

- Gibbs-Helmholtzの式

$$U = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_V \quad (2.30)$$

$$\Rightarrow U = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{F}{T} \right) \Rightarrow d \left(\frac{F}{T} \right) = -U \frac{dT}{T^2} \quad (4.39)$$

$$\beta = 1/k_B T \quad \Rightarrow \quad d\beta = -(1/k_B T^2) dT \quad \text{から}$$

$$E = -N \frac{d(\ln f)}{d\beta} = N k_B T^2 \frac{d(\ln f)}{dT}$$

$$d(-N k_B \ln f) = -E (dT/T^2) \quad (4.40)$$

系全体のエネルギー = 内部エネルギー ($E = U$) $\Rightarrow$ (4.39)(4.40)を比較

$$\frac{F}{T} = -N k_B \ln f \quad (4.41)$$

$$\Rightarrow F = -N k_B T \ln f \quad (4.42)$$

分配関数からHelmholtzエネルギーを計算できる

物性の計算手順

分配関数 f を計算

1. 分配関数の微分値として物性を計算

$$\text{例: } E = -N \frac{d(\ln f)}{d\beta}$$

2. ヘルムホルツエネルギー $F = -Nk_B T \ln f$ を計算

3. 他の自由エネルギー、熱力学関数を計算

4. 熱力学関数 (の微分) から物性を計算

§ 4.7 Boltzmannの原理

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

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

$$\Rightarrow \ln W = N \ln f + \frac{\sum_i e_i}{k_B T} = -\frac{F}{k_B T} + \frac{E}{k_B T}$$

熱力学の式 $F = E - TS$ との対応から

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

エントロピー最大の法則 = 最も場合の数 W の多いマクロ状態が現れる

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

単原子分子理想気体のHelmholtzエネルギー

1分子の運動エネルギー: $e = \frac{p^2}{2m}$

1分子の分配関数: $f = \sum_i \exp(-\beta e_i) = \int \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dx dy dz dp_x dp_y dp_z$

$$f = V(2\pi mk_B T)^{3/2}$$

N分子の場合 $f^N = V^N (2\pi mk_B T)^{3N/2}$

Helmholtzエネルギー: n モルの場合 ($Nk_B = nR$)

$$F = -k_B T \ln f^N = -nRT \ln(V(2\pi mk_B T)^{3/2}) = -nRT \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln(2\pi mk_B T) \right]$$

$$\Rightarrow p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = nRT \frac{\partial \ln V}{\partial V} = \frac{nRT}{V} \quad (\text{状態方程式})$$

単原子分子理想気体のエネルギー—平均値

$$f = \int \exp(-\beta e) dr dp = V \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$

$$\begin{aligned} \langle e \rangle &= \frac{\int e \exp(-\beta e) dr dp}{\int \exp(-\beta e) dr dp} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln f \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \right] = \frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{3}{2\beta} \end{aligned}$$

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

1自由度あたりの運動エネルギーの平均値

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

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

単原子分子理想気体のエントロピー

Helmholtzエネルギー: n モルの場合($Nk_B = nR$)

$$F = -k_B T \ln f^N = -nRT \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) \right]$$

エントロピー: $F = U - TS = \frac{3}{2} Nk_B T - TS$

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

注意: 今までの議論は、分子が区別できるとして W を計算した。

分子が区別できない場合は分子の入れ替え $N!$ だけ f^N を重複して数えているので修正が必要
=> 後で説明 (修正 Boltzmann 分布)

Gibbsのパラドックス

川勝年洋、統計力学

W : N 個の粒子のうち、状態1に n_1 個が、状態2に n_2 個、 $\dots$, 状態 i に n_i 個が入る場合の数

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

とすると、エントロピー $S = k_B \ln W$ が示量性量にならなくなる。

理想気体のHelmholtzエネルギー: $F = -Nk_B T \left[\ln \left\{ V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right\} \right] = U - TS = \frac{3}{2} Nk_B T - TS$

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

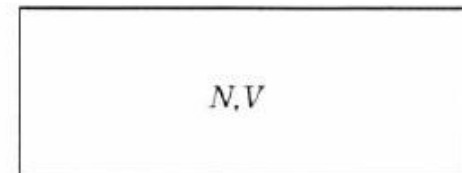
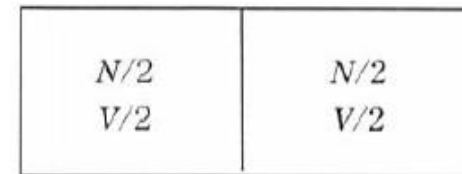
ある粒子 $N/2$ 個ずつが体積 $V/2$ の部屋に入れられ、仕切りがある場合を考える。

各粒子が占める体積は $V/2$ なので

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

仕切りを取ると、 N 個の粒子が V の体積をとるので、

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



となる。部屋にあった粒子が同じ種類であれば全エネルギーは変わらないはずだが、(4.12)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Maxwell-Boltzmann分布)

分配関数 $f^N = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3N/2}$

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

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

問題点: $W = \frac{N!}{n_1! \cdots n_i!}$ は、各粒子を区別できるとして計算している

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) の状態を別の状態を考えている

解決 (仮定): 同じ種類の原子や分子を区別することはできない
 W や f^N を $N!$ で割る必要がある

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

§ 5.1 古典分配関数の修正 (修正Maxwell-Boltzmann分布)

粒子を区別できる場合:

$$\text{分配関数 } f^N = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

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

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

粒子を区別できない場合: f^N を $N!$ で割る必要がある

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

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

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

$V \Rightarrow V/N$ と示性性量に修正され、

S は示量性量となっている (N に比例)

修正Maxwell-Boltzmann分布

川勝年洋、統計力学

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

N 個の分子が体積 V の2つの箱に仕切られた状態では

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

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、それぞれの分子が体積 $2V$ を満たす

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

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、

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

と、**エントロピーは変わらない**。

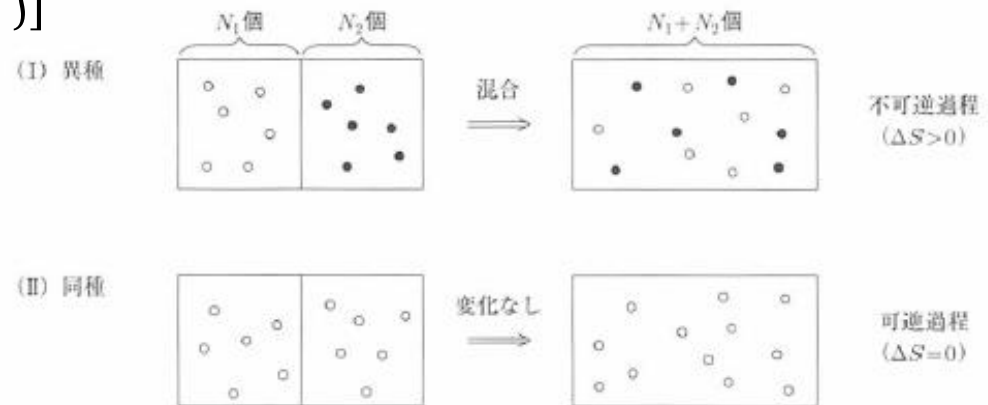


図 3.14 2 種の気体の混合過程

(a) 異種の場合にはそれぞれの気体が拡散し非可逆過程になるが、(b) 同種の場合には巨視的な変化は生じない。