

講義資料

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/StatisticsC/index.html>

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

講義予定 MAT.C203 火・金 15:25~17:05

授業 10月2日(月)~11月27日(月) 10月31日(火) 金曜の授業を行う。

10月27日(金), 28日(土), 30日(月) 工大祭(準備・片付け含む)のため授業休み 11月22日(水)、11月28日(火)~12月45日(月) 期末試験・補講

第01回 10/4 熱力学の復習 (神谷)

第02回 10/8 熱力学の復習、気体分子運動論 Maxwell分布 (神谷)

第03回 10/11 Maxwell分布、古典統計力学の基礎 I (位相空間) (神谷)

休講 10/15

第04回 10/18 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) (神谷)

第05回 10/22 正準理論、量子統計力学における等確率の原理 (神谷)

第06回 10/25 (~~Zoom~~) 大正準理論、量子統計力学の基礎 (神谷)

第07回 10/29 量子統計力学の基礎、古典統計力学の応用と問題 (神谷)

第08回 11/1 統計分布の復習 (伊澤)

授業休み 11/5 (工大祭準備)

第09回 11/8 固体の比熱 (伊澤)

第10回 11/12 理想Bose気体、光子と熱輻射 (伊澤)

第11回 11/15 理想Fermi期待、金属中の電子 (伊澤)

休講 11/19

第12回 11/22 半導体中の電子、Fermi準位、ドーピング (伊澤)

第13回 11/26 相転移+復習 (伊澤)

第14回 12/3 試験

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \pi^{1/2} \quad \Gamma(1) = I_0(1) = 0! = 1 \quad \Gamma(2) = I_1(1) = 1! = 1 \quad \Gamma(3) = I_2(1) = 2! = 2$$

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

Gauss関数の積分

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

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

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

課題 2024/10/8

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

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

- ・空間の対称性、独立性から導出される
- ・数学的には、独立変数の和が関数の積になる関数は指数関数だけだから

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

=> 同様の考え方は正準理論でも出てくる

回答に関する解説 2024/10/8

回答: 連続型確率分布が**無記憶性**を持つ場合、指数関数型に限られる

解説: 参考: <https://www.met-sp.jp/characterization-of-exponential-distribution-via-memorylessness/>

無記憶性の数学的表現: X を確率変数、 $s, t > 0$ とするとき、

$$P(X > s + t | X > t) = P(X > t)$$

を満たすときに、無記憶性を持つという。

$P(A)$ は事象 A が起こる確率 $P(B|A)$ は、事象 A が起こった場合に事象 B が起こる条件付確率。

つまり、時刻 t 以降のある時の確率 $P(X > t)$ が、それよりも未来の確率 $P(X > s + t | X > t)$ に等しい

この場合、

$$P(X > s + t) = P(X > t)P(X > s), \quad f(x + y) = f(x)f(y)$$

が導出される $\Rightarrow f(x)$ は指数関数に限られる

注意: 統計力学の対象は無記憶性をもつか?

- ・ 因果律を考えれば、過去の履歴を反映するので無記憶性を満たさない
- ・ 統計力学ではアンサンブル平均を議論しているので無記憶性が現れる

質問 2024/10/8

Q: 統計分布関数が指数関数型になる件について、中心極限定理で説明できるか？

中心極限定理: ある集団から n 個の標本をとったとき、標本の**平均値 μ の分布は正規分布 $\propto \exp[-(\mu - \langle \mu \rangle)^2 / 2\sigma^2]$** に収束する ($\langle \mu \rangle$ 、 σ は母集団の平均と標準偏差に収束する)

例: 財布に入っている1円玉の数は正規分布にはならない
(正規分布では負値がでる) が、標本の平均値は標本数が多くなると
正規分布に近づく

A: 統計分布関数はエネルギーに関して指数関数になるので、
中心極限定理から説明することはできない。
(ただし、速度を確率変数としてみると正規分布になっている)

$$f(v) = A \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = A \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T}\right)$$

この場合も、**標本の E および v の平均値は中心極限定理に従う**

質問 2024/10/8

Q: 今年はコンピューターを使った研究がノーベル物理学賞、化学賞を受賞した。
材料を考える際にはコンピューター、AI とどのように、どこまで関わっていけばいいか。

A: 研究でコンピューターを使うケースを次の3つに分類する

- (i) 業務のデジタル化 (Word, Excel, PowerPoint)
- (ii) シミュレーション (量子計算、結晶構造解析、スペクトル解析など)
- (iii) データ解析 (最小二乗法、機械学習、(AI: 人工知能))
 - (ii)と組み合わせて、Materials Informaticsなどが材料開発用途に研究されている
1例がアルファフォールド (2024ノーベル化学賞)
 - 人工知能: 大規模言語モデル (ChatGPT etc) は多用途に利用できる (検索、プログラム開発)
 - 回帰モデル (最小二乗法の高度版) を使って予測
(ニューラルネットワークは回帰モデルの一つ、2024ノーベル物理学賞)
 - 自動運転、製造プロセスの自動化 (瀬祭 など)

**これからの研究者は、実験主体であっても、シミュレーションや
データ解析を利用できることは必須。**

これらを正しく使うためには、基本的な知識が必要

質問 2024/10/8

興味のある人は見てください: http://conf.msl.titech.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html
「智慧とデータが拓くエレクトロニクス新材料開発拠点」

- ・ チュートリアル資料・録画: 量子計算、データ解析、ChatGPTを使ったpythonプログラム作成
- ・ 解析プログラム

など

- [Top page](#)
- [共通ファイル・単位など](#)
[神谷・片瀬研共通単位表](#)
- [標準ディレクトリ構成](#)
- [Launcherプログラミング](#)
- ▶ [tkProg python ライブラリ:](#)
[tklib](#)
- [データ読み込みplugin仕様](#)
[plug-inリスト](#)
[tklib.tkfilter](#)
- [plotly-Dash-Flaskメモ](#)
- [pythonでGPIO制御メモ](#)
- [Excel=>python移植支援](#)
- [SILVACO ATLAS tips](#)
- ▶ [python Tips](#)
- ▶ [python 高度な内容](#)
- [小物プログラム集](#)
- ▶ [プログラミングメモ](#)
- ▶ [Linuxサーバ設定](#)
- ▶ [神谷・片瀬研メモ](#)
- ▶ [講義資料](#)
- [D2MatE拠点限定ページ](#)
- [更新履歴](#)

[智慧とデータが拓くエレクトロニクス新材料開発拠点](#) **公開・非公開プログラム情報** (Data Driven Materials Research Institute for Electronics)

質問、要望、バグ報告などの連絡先: 神谷 利夫 tkamiya@msl.tech.ac.jp
東京工業大学 [国際先駆研究センター](#) [元素戦略MDX研究センター](#) 教授

News (ユーザ)

- **New!** 2024/10/03 9:55 [小物プログラム集](#)ページを公開しました。プログラム作成のご参考に利用していただければと思います。
- **New!** 2024/08/28 10:33 一般向けパッケージ (暫定版) を更新しました。
[tkProgパッケージ種類 一覧・入手先](#) からダウンロードしてください。
 - search Materials Project機能の追加。
左メニューにマニュアルページへのリンクがあります。Materials Project API Keyの取得が必要です
 - VASP+pydefectを用いた欠陥計算の後処理支援機能。VASP/pydefectの追加
 - その他
- 2024/07/22 11:14 [チュートリアル: 欠陥の第一原理計算](#) の講義資料を更新しました
- 2024/07/19 9:28 [チュートリアル: 欠陥の第一原理計算](#) の講義資料、録画を公開しました
- 2024/05/17 17:29 [チュートリアル: 第一原理計算で何がわかるか](#) の録画を公開しました
- 2024/05/17 16:50 5/17講義資料を更新しました。[チュートリアル: 第一原理計算で何がわかるか](#)
- 2024/05/12 14:30 [チュートリアル: 実空間像から理解するバンド理論](#) の録画を公開しました
- 2024/03/15 10:14 Excelの複雑な数式をpythonに移植する[支援プログラム](#)を更新しました
- 2024/01/24 17:14 2024/1/24 [チュートリアル: 学生と教員のためのpythonとChatGPT活用法](#) の講義資料を最終版に更新しました

質問 2024/10/8

Q: 自分の説明は統計分布関数と速度またはエネルギーを表す関数の区別がついていないように感じました。

A: 統計力学では、速度やエネルギーを含む物性は、統計分布関数 $f(X)$ を用いて期待値として計算されるので、正しく理解していると思います

$$\langle v \rangle = \sum v f(X) / \sum f(X) \quad \langle E \rangle = \sum E f(X) / \sum f(X)$$

Q: 熱力学のおすすめの参考書

- ・ 熱力学、阿竹徹編著、丸善: 東工大応用セラミックス研究所 名誉教授。学生向け、記述は正確
- ・ 熱力学、益川敏英監修、宮下誠二著、東京図書: 生協購買部で販売中
- ・ 熱力学、田崎晴明著、培風館: 副題「現代的な視点から」
- ・ 熱力学の基礎 全2巻、清水明、東京大学出版会:
熱力学研究者向け、理論体系について厳密な議論から始まる

質問 2024/10/8

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 $f(v^2)$

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

$f(v^2)$ 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。

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

「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:

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

変数を v^2 から v にすると
右辺は $A \exp(-\alpha v^2) dv dr$
とならないのか。

変数を変換したわけではないので関数形は変えていない
変数の表現を変えただけ (数学的には正しくない書き方)

課題 2024/10/11

課題1 : Lagrangeの未定乗数法について調べ、
数行以内で説明せよ。

厳密な証明はしなくてもよい

課題2 : 質問があれば書いてください

提出方法 : T2SCHOLAR

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13日(日) 23:59:59

§ 1 熱力学第一法則: 復習

- 温度と熱
- 状態量と状態方程式
- 内部エネルギー
- 熱力学第一法則

§ 2 熱力学第二法則: 復習

- 可逆過程と不可逆過程
- エントロピー
- 自由エネルギー
- 平衡の条件
- 化学ポテンシャル

【重要】熱力学における公理：熱力学三法則

- **熱力学第零法則**: $T_A = T_B$ であり $T_C = T_A$ であれば、 $T_C = T_B$
2つの系 A, B が熱平衡にあり、第三の系 C がこのうちのいずれかと熱平衡にあれば、もう一つの系とも熱平衡にある
- **熱力学第一法則 (エネルギー保存の法則)**
一般の系: $\Delta U = Q + W$
系に生じるエネルギー変化 ΔU は 系外とやり取りする熱 Q か仕事 W だけ
孤立系 : $\Delta U = 0$ (系外との Q, W のやり取りがない)
孤立系において全エネルギー (内部エネルギー) は一定に保たれる
- **熱力学第二法則 (エントロピー増大の法則)**
孤立系において自発変化が起こると、
系のエントロピーはそれにより増大する: $\Delta S > 0$
- **熱力学第三法則 (エントロピーには原点がある)**
絶対温度が 0 K に近づくと、系の絶対エントロピーもゼロに近づく。
 - 完全結晶状態 (基底状態が縮退していない) である物質について
 - 熱力学三法則の中ではもっとも妥当性が怪しい。

【重要】熱力学的平衡の三条件

2つの系間で以下の平衡が成立していること

1. 熱的平衡 (温度が同じ)
2. 力学的平衡 (圧力が同じ)
3. 化学的平衡 (各粒子の化学ポテンシャルが同じ)

【重要】まとめ：自由エネルギー

自由エネルギー：

- 平衡状態を決める ($\Delta G = 0$)
- 状態変化の方向を決める ($\Delta G < 0$)
- $-\Delta G$ は外系へ行える最大仕事を与える
- 状態変数の束縛条件により、異なる自由エネルギーが対応する

V, Q 一定 (定積・断熱)	: 内部エネルギー	U
P, Q 一定 (定圧・断熱)	: エンタルピー	$H = U + PV$
V, T 一定 (定積・定温)	: Helmholtzエネルギー	$F = U - TS$
P, T 一定 (定圧・定温)	: Gibbsエネルギー	$G = U + PV - TS$
P, T, μ 一定 (定圧・定温・ N 可変) など	: ゼロポテンシャル	$G^* = G + \mu N$

- どの自由エネルギーを使っても、問題は解ける (Legendre変換)。
対象の問題を解きやすい自由エネルギーを選べばいい。

第2回 § 3 気体分子運動論

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

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

$dr = dx dy dz$ (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 $f(r, v)$ 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

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

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

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

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

から、

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

Aと α の決定: 圧力

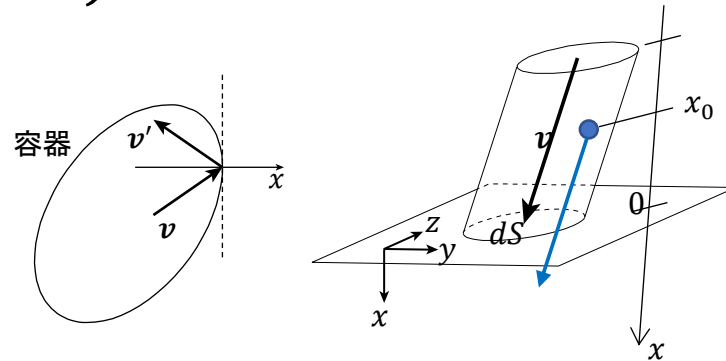
- 面直速度 v_x をもつ分子が単位時間中に壁に衝突する条件

- 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

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

- 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

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

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

を使うと

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

$\frac{N}{V} = A(\pi/\alpha)^{3/2}$ (3.15)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 1モルの状態方程式

$$pV = RT \quad (3.23)$$

を代入。

$$\frac{N_A}{V} \frac{m}{2\alpha} = \frac{RT}{V} \quad (3.24)$$

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

(N_A : アボガドロ数、 k_B : ボルツマン定数)

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

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

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

マクスウェルの速度分布関数

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

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

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: N 粒子系で

- ある粒子が $\{r, v\}$ の状態を取る確率
(N がかかっているので、正確には期待値)

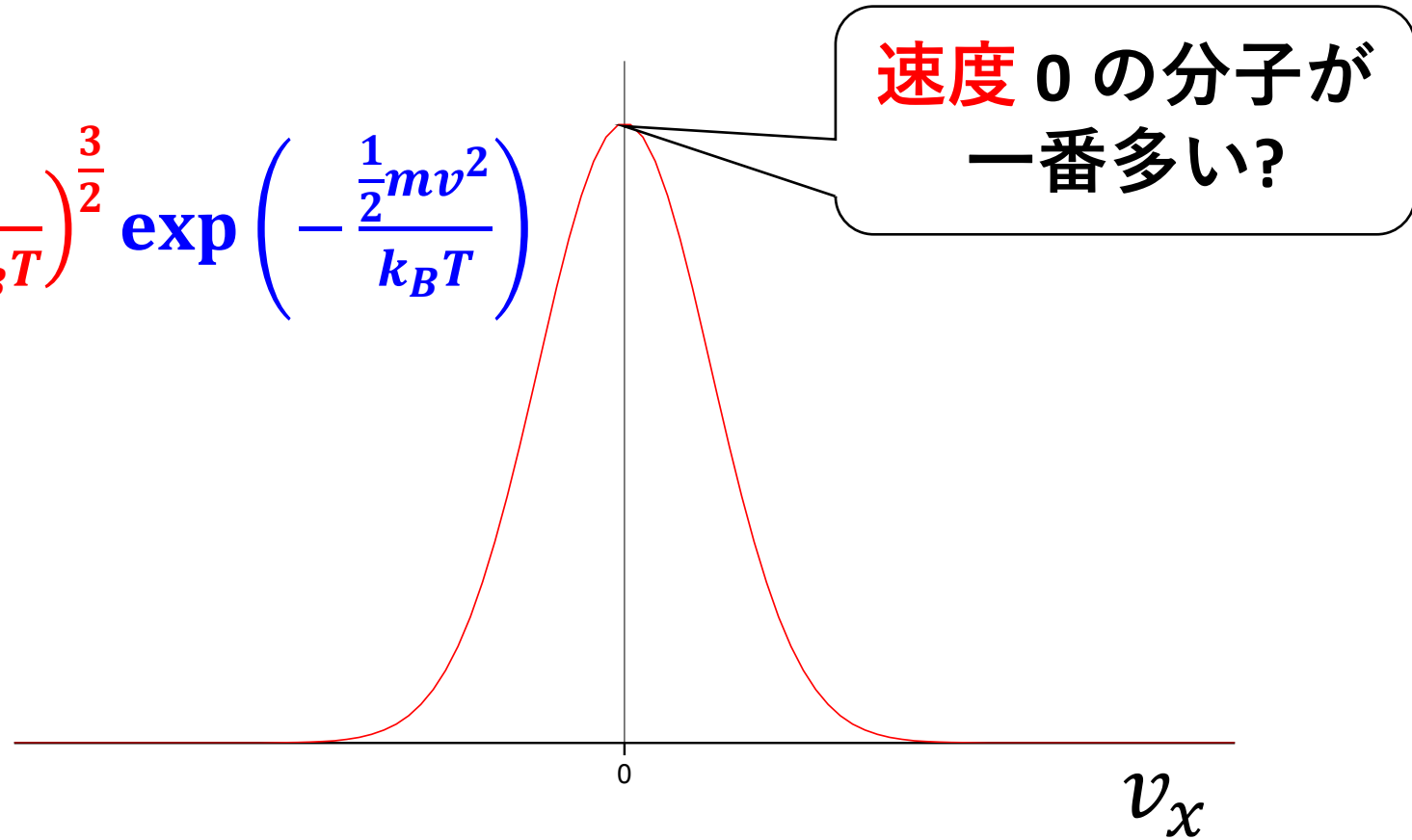
$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{m v^2}{k_B T} \right), \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = N$$

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

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

Maxwellの速度分布関数: 速度 0 の粒子が一番多い?

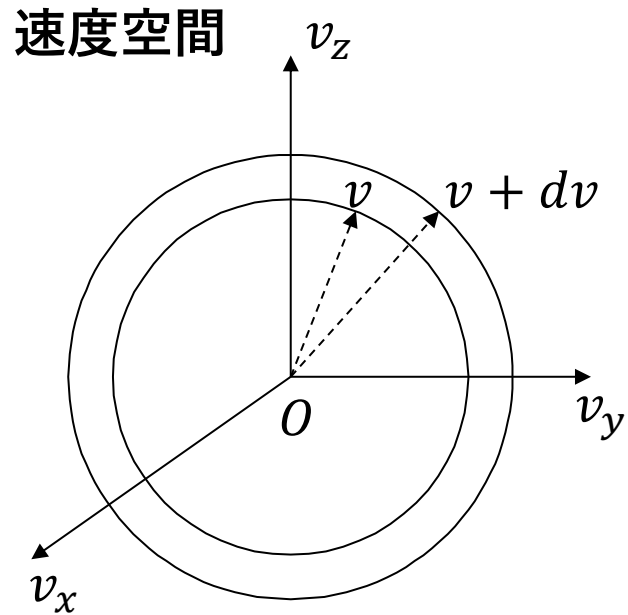
$$f(v) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T} \right)$$



v_x 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



- 速度が v から $v + dv$ の間にある単位体積あたりの分子数

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

$\Rightarrow v_x, v_y, v_z = 0$ に最大確率

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

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

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

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

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

$|v|$ の速度分布

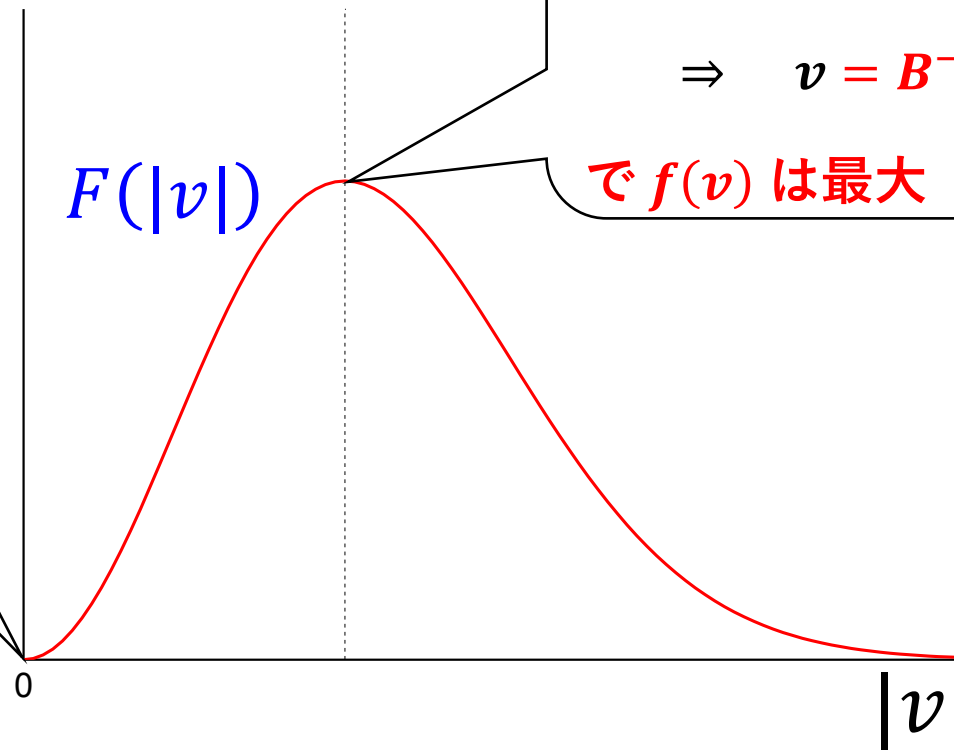
$$F(|v|)d|v| = 4\pi\rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) d|v|$$

$$F'(v) \propto (2v - 2Bv^3) \exp(-Bv^2) = 0$$

$$\Rightarrow v = B^{-1/2} = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2}$$

で $f(v)$ は最大

速度0の分子の割合は0



§ 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
- 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 0 で一様 \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

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:

- ・ 均一なポテンシャル中の理想気体
- ・ 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)

=> 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**
- ・ ポテンシャル $U(\mathbf{r})$ 中の理想気体

系の全エネルギー: 個々の分子のエネルギーの和になる

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

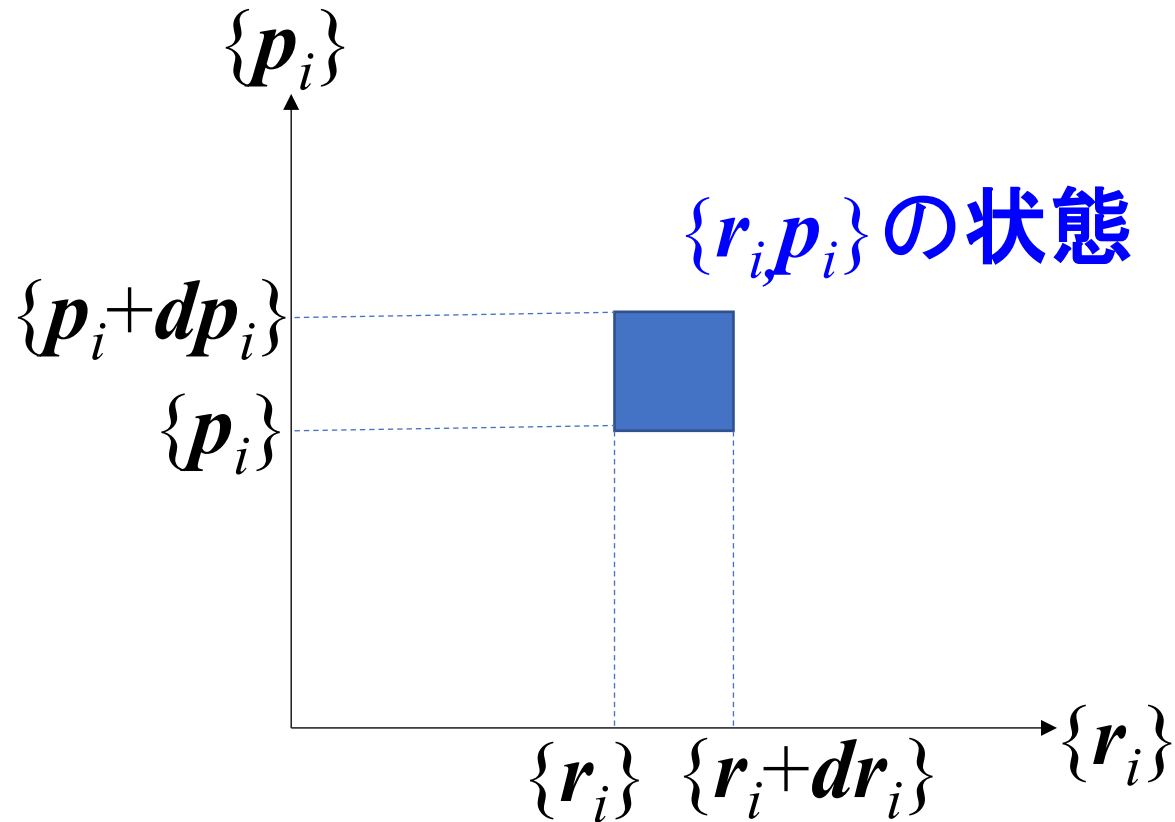
個々の分子のエネルギー: $e = \frac{mv^2}{2} + U(r)$

- ・ 変数を v から p (運動量) へ

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

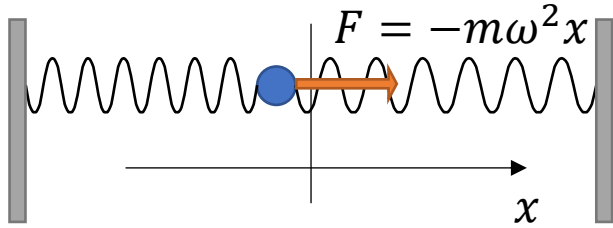
位相空間: $\{r_i, p_i\}$ を座標とする $6N$ 次元空間

$\{r_i, p_i\}$ 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
- ・ 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: 1次元調和振動子の例



ハミルトニアン

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

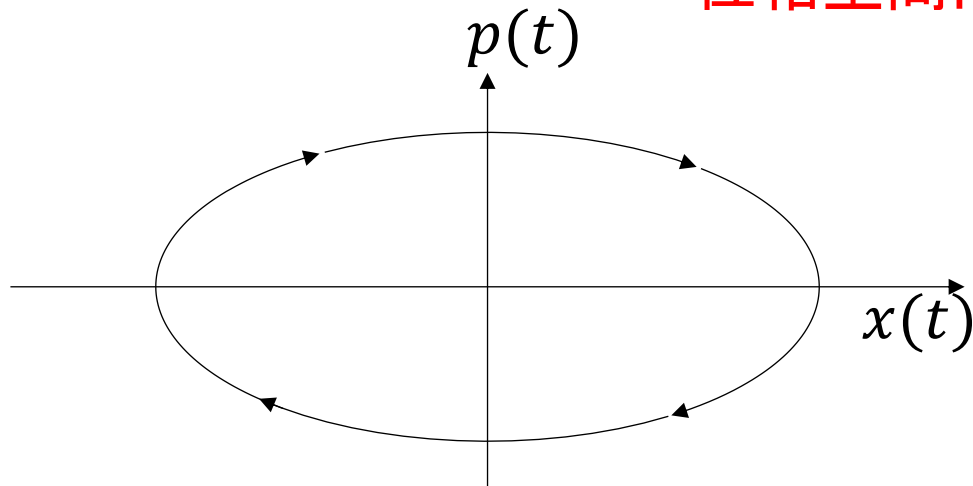
運動方程式

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

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

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

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
 $\Rightarrow \dot{x}, \dot{p}$ を独立に扱うことでアンサンブルを構成することを正当化

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)

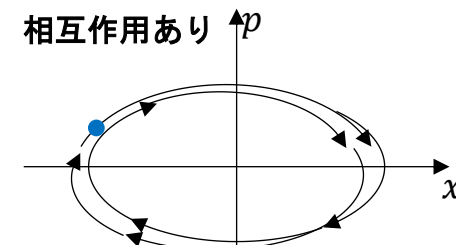
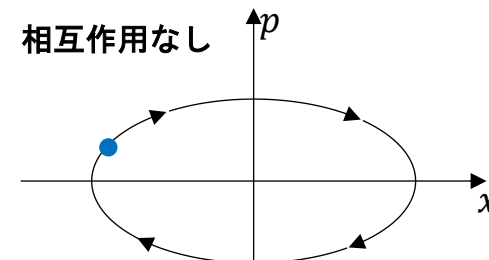
各振動子は一定の楕円(等エネルギー面)上を描く

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

- 他の粒子と相互作用がある場合 (e が変化)

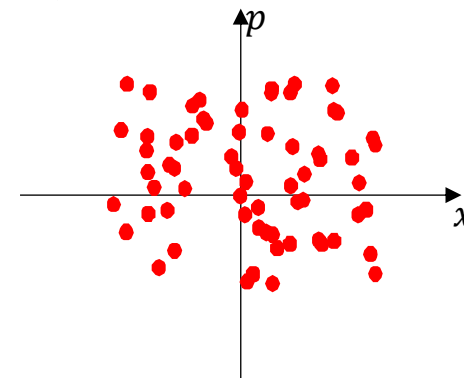
各振動子は楕円から崩れた軌道上を運動

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



注: 軌跡が交わって見えるのは、他の粒子の運動を表示していないため

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

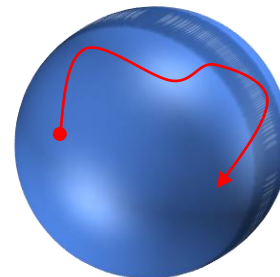
$(x^{(1)}, y^{(1)}, z^{(1)}, \dots, x^{(N)}, y^{(N)}, z^{(N)},$

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

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 $E \sim E + \Delta E$

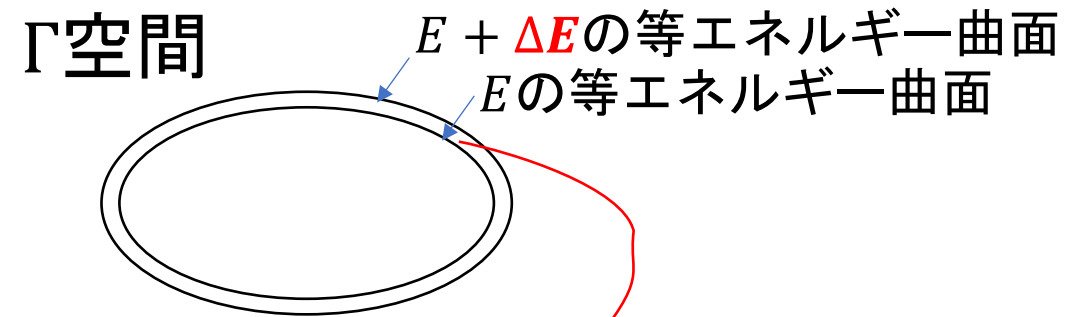
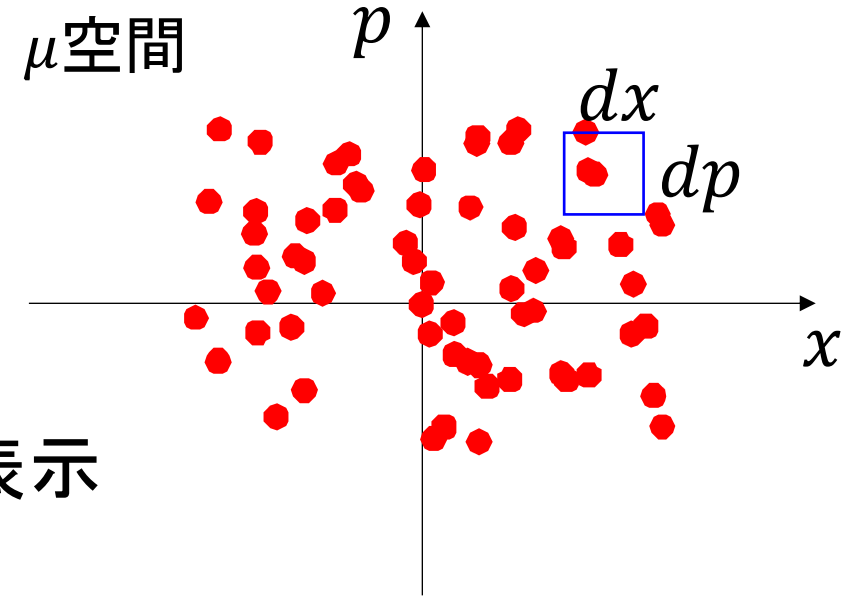
 - ΔE は E に比べて十分に小さい

- 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

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

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樣の確率で通過する

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

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 a 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

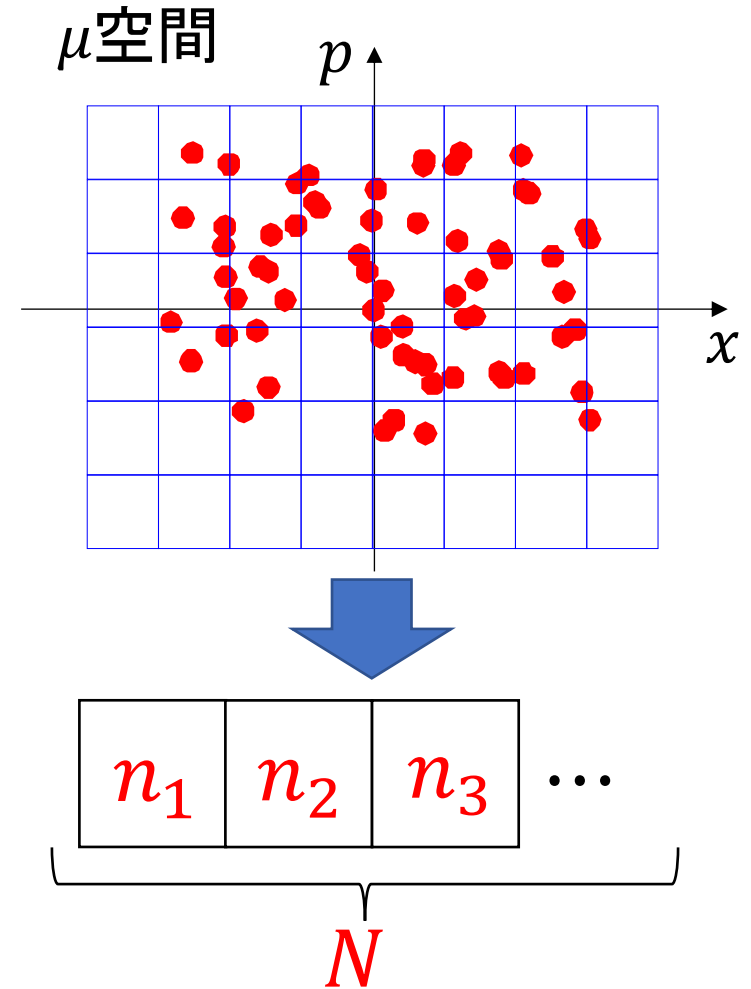
$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_i!} \quad (4.12)$$

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

$\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$ 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

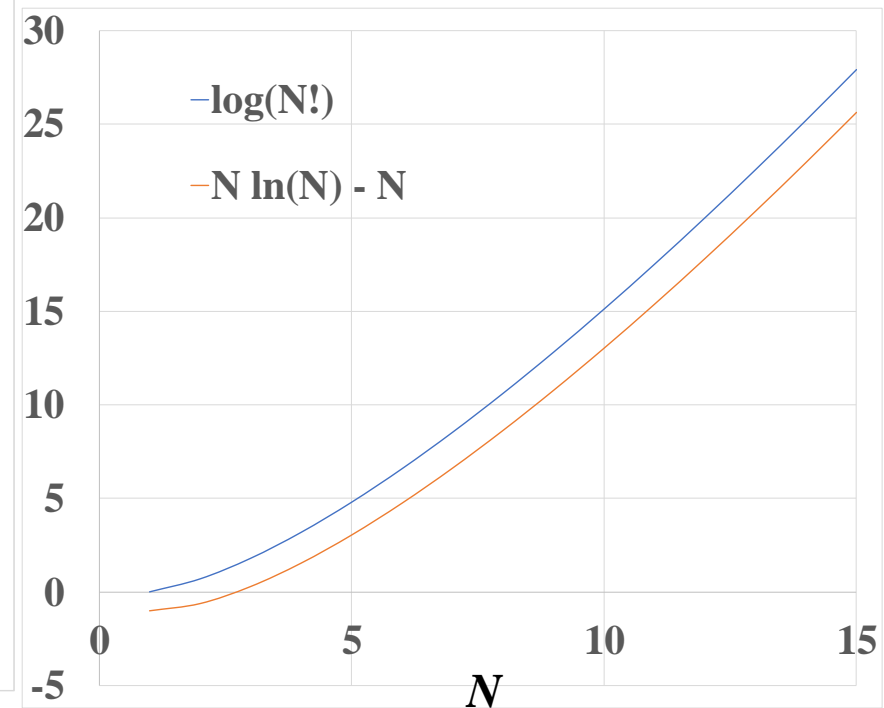
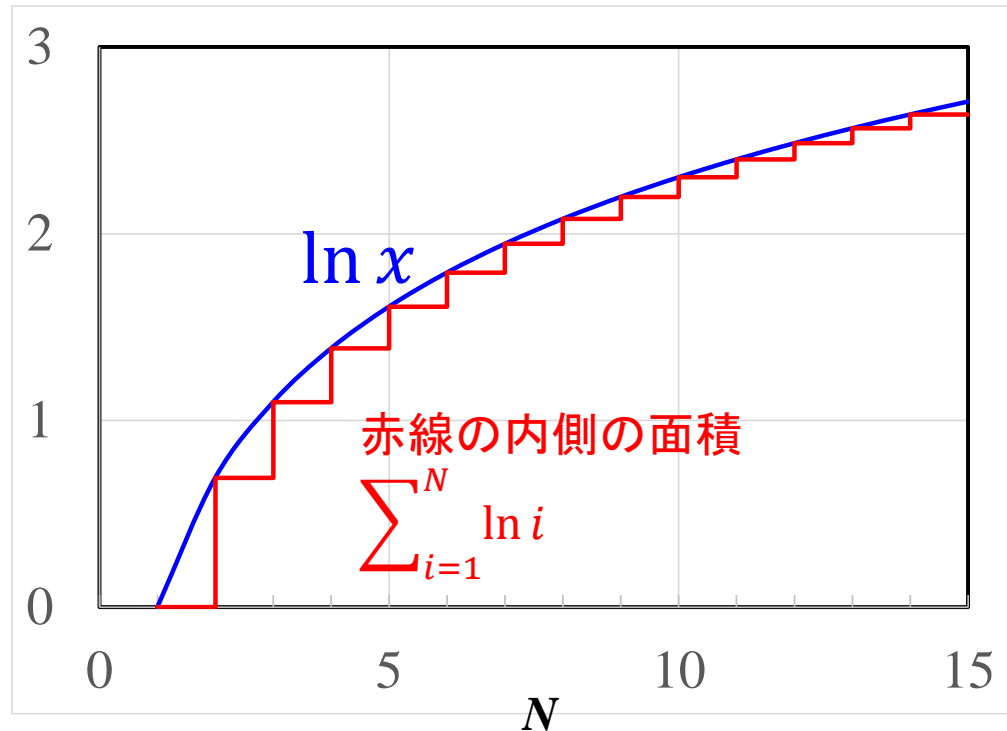
W を最大にする n_i の組み合わせは?



Stirlingの公式

$\ln N!$ ($N \gg 1$) の近似式

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



最大確率の分布(1)

(4.13)式 $\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i!$ にスターリングの公式

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

を適用

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

$\sum_i n_i = N$ (4.16)を使うと、

$$\begin{aligned} \ln W &= N \ln N - N + \sum_i n_i - \sum_i n_i \ln n_i \\ &= N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \end{aligned} \quad (4.15)$$

最大確率の分布(2)

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

$$\text{スターリングの公式: } \ln W = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \quad (4.15)$$

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

$$1 + \ln n_i = 0 \text{ が必要条件になるが } \dots (n_i = e^{-1})$$

実際には n_i のすべてが独立なわけではない。 N, E は一定、すなわち

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

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

を満たす必要がある