

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、等確率の原理) (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、Boltzmann分布) (神谷)

第05回 10/22 古典統計力学の基礎 III (Gibbsのパラドックス、正準理論)、
古典統計力学の応用、古典統計力学の問題 (神谷)

第06回 10/25 (~~Zoom~~) 大正準理論、量子統計力学の等確率の原理 (神谷)

第07回 10/29 量子統計分布関数 (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

課題 2024/10/18

課題1: 3つのエネルギー e_1, e_2, e_3 の状態を取れる N 個の粒子がある。
系の温度が T の熱平衡状態において、 e_1, e_2, e_3 を取る
粒子数の平均値 N_1, N_2, N_3 を求めよ。

Boltzmann分布: $N_i = \frac{N}{Z} \exp(-\beta e_i)$

$$Z = \exp(-\beta e_1) + \exp(-\beta e_2) + \exp(-\beta e_3)$$

$$N_1 = \frac{N}{Z} \exp(-\beta e_1)$$

$$N_2 = \frac{N}{Z} \exp(-\beta e_2)$$

$$N_3 = \frac{N}{Z} \exp(-\beta e_3)$$

$$\langle e \rangle = \frac{N}{Z} [e_1 \exp(-\beta e_1) + e_2 \exp(-\beta e_2) + e_3 \exp(-\beta e_3)]$$

質問 2024/10/18

Q: 院試について。材料関係の分野ならどんなことを聞かれますか
統計力学という学問自体が難しく、試験がやや不安ですが、対策はありますか

A: 過去問を見てみましょう

Q: $\exp(-\beta e_i)$ の物理的な意味づけとして、一つの状態の確率密度という解釈は正しいでしょうか。

A: 基本的に正しく理解していると思います。

細かいことを言うと、Boltzmann分布では、粒子のエネルギー分布を扱います。
エネルギー e_i が観測される確率 (密度) になります。

正準分布では e_i に対応するのは系の全エネルギー E_i になります。
エネルギー E_i をもつ状態 i が観測される確率 (密度) になります。

独立な N 粒子系では、1つずつの粒子の状態を部分系と考えると、両方とも同じです

質問 2024/10/18

Q: Γ 空間の代表点は等エネルギー面上を運動するというのどういう意味か

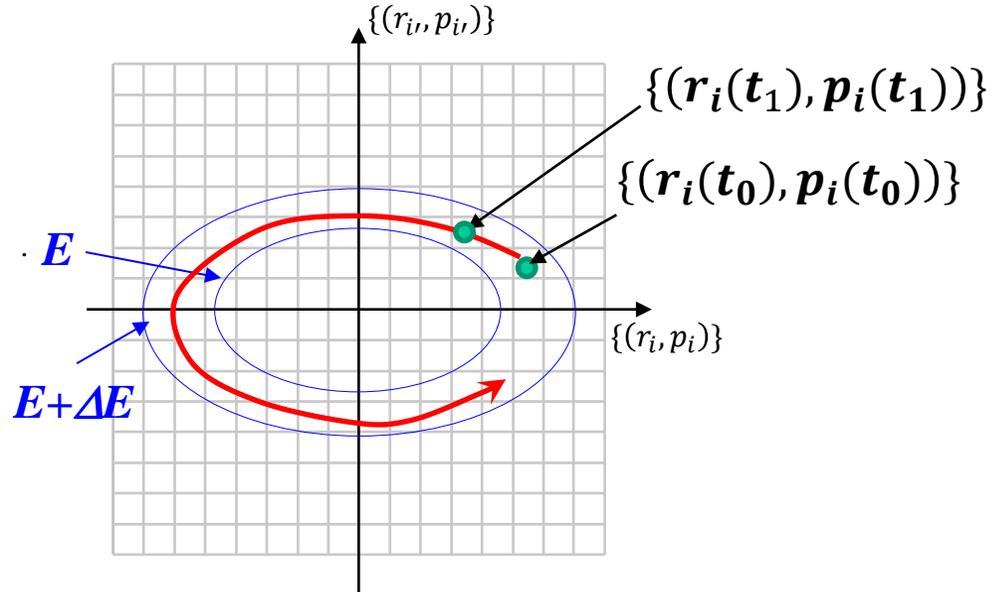
A: (暗黙の前提がありました)

Γ 空間中の微視的状态のうち、Boltzmann分布で扱った微視的状态は、全エネルギーが保存されるとしています。そのため、 Γ 空間中の任意の点(微視的状态。代表である必要はない)は時間の経過とともに Γ 空間中を移動しますが、等エネルギー面上を移動します。

注: Boltzmann分布で使用した Γ 空間は、等確率の原理を適用するために小正準集団(エネルギーが同じ)だけを扱いました。統計力学では、集団平均と時間平均が同じになるように扱うので、暗黙のうちに、ここで扱っている微視的状态では、全エネルギーが保存されることが必要になります

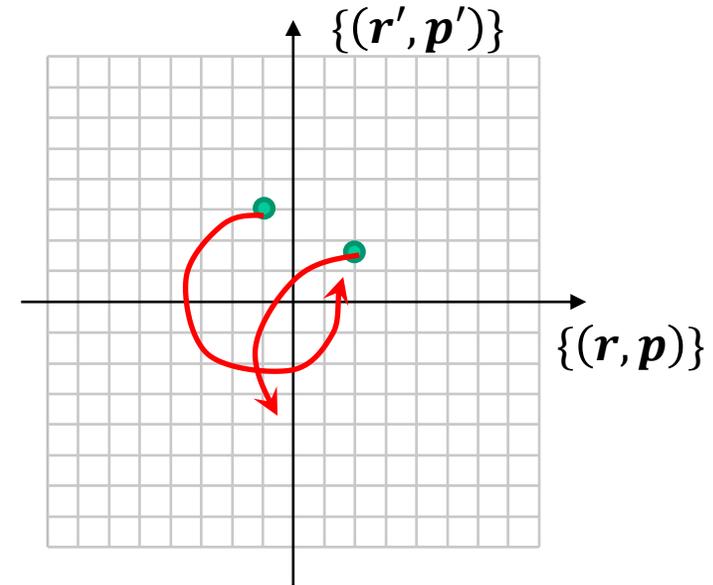
位相空間における状態の軌跡 (Trajectory)

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

質問 2024/10/18

Q: 分配関数の乗法原理がよくわからなかった。

$$Z = \sum_i \prod_k \exp(-\beta e_k^{(i)}) = \prod_k \sum_i \exp(-\beta e_k^{(i)}) \quad (5)$$

となることであると認識している。状態 i を 2 つ、粒子数 k を 3 つとして考えると私の理解では

$$Z = \sum_i \prod_k \exp(-\beta e_k^{(i)}) = \exp(-\beta e_1^{(1)}) \exp(-\beta e_2^{(1)}) \exp(-\beta e_3^{(1)}) + \exp(-\beta e_1^{(2)}) \exp(-\beta e_2^{(2)}) \exp(-\beta e_3^{(2)})$$

$$Z = \prod_k \sum_i \exp(-\beta e_k^{(i)}) = \{\exp(-\beta e_1^{(1)}) + \exp(-\beta e_1^{(2)})\} \{\exp(-\beta e_2^{(1)}) + \exp(-\beta e_2^{(2)})\} \{\exp(-\beta e_3^{(1)}) + \exp(-\beta e_3^{(2)})\}$$

となって上下異なる。

A: 数式の書き方が悪かった (うまく表現できる書き方が見つからなかった)。

一番納得できる書き方になおしました (数学的にコンセンサスのある書き方ではないので注意)

$\{p, s_p\}$ のすべての組み合わせを $\{s_p\}$ と書く (p : 粒子の番号、 s_p : 粒子 p の微視的状态の番号)

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

注: 右から2つめの式では、全組み合わせを取る和を先に展開するとする。

質問 2024/10/18

A: 「相互作用のない」 N 粒子系 (p は粒子の番号) の微視的状態 s_N における全エネルギー

$$E_{s_p} = \sum_p e_p^{(s_p)} \quad (s_p \text{ は粒子 } p \text{ の微視的状態の番号})$$

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

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

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

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

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

分配関数の乗法原理: 独立な2粒子系の場合

- ・「相互作用のない」2粒子系
- ・各粒子 p は、状態 s でエネルギー $e_p^{(s)}$ をもつ
- ・2粒子系の微視的状态は、粒子1, 2 が状態 s_1, s_2 にあると表す

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

全分配関数

$$\{s_1, s_2\} \text{のすべての組み合わせの和: } \sum_{\{s_1, s_2\}} = \sum_{s_1=1,2} \sum_{s_2=1,2}$$

$$Z_{tot} = \sum_{\{s_1, s_2\}} \exp(-\beta E_{s_1, s_2}) = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \exp(-\beta [e_1^{(s_1)} + e_2^{(s_2)}])$$

$$= \sum_{s_1} \sum_{s_2} \exp(-\beta e_1^{(s_1)}) \exp(-\beta e_2^{(s_2)}) \quad \# \text{積を取ってから和を取る}$$

$$= \sum_{s_1} \exp(-\beta e_1^{(s_1)}) \sum_{s_2} \exp(-\beta e_2^{(s_2)}) \quad \# \text{和を先にとってから積を取る}$$

$$= Z_1 Z_2$$

分配関数の乗法原理: N 粒子系の分配関数

「相互作用のない」 N 粒子系 (p は粒子の番号) の微視的状态 s_N における全エネルギー

$$E_{s_p} = \sum_p e_p^{(s_p)} \quad (s_p \text{ は粒子 } p \text{ の微視的状态の番号})$$

$$\text{全分配関数} \quad Z_{tot} = \sum_{s_p} \exp(-\beta E_s) = \sum_{\{s_p\}} \exp\left(-\beta \sum_p e_p^{(s_p)}\right) = \sum_{\{s_p\}} \prod_p \exp\left(-\beta e_p^{(s_p)}\right)$$

$\{s_p\}$ のすべての組み合わせの和の公式: $\sum_{\{s_p\}} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3 \dots}$

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

$$Z_{tot} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3 \dots} \prod_p \exp\left(-\beta e_p^{(s_p)}\right) = \prod_p \sum_{s_p} \exp\left(-\beta e_p^{(s_p)}\right) = \prod_p Z_p$$

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

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

$$Z_{tot} = Z^N$$

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

Usage: python state_sum.py np ns

np: 粒子数 ns: 状態数

使用例: python state_sum.py 3 5

nparticles= 3

nstates= 5

normalize energies:

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

課題 2024/10/22

課題1: 古典統計力学のエネルギーの等分配則の問題点について説明せよ

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24日(木) 23:59:59

第3回 古典統計力学の基礎

- 最大配置数 (状態数)
等確率の原理
(位相空間)
- ボルツマン分布
分配関数
Helmholtzエネルギー
ボルツマンの原理
エントロピー

Boltzmann分布: 任意のポテンシャル中の相互作用しない粒子

配置数 (微視的状態の数) 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、
… , s 番目の状態に n_s 個入る場合の微視的状態の数

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

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

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \sim N(\ln N - 1) \quad (4.14)$$

$\sum_i n_i = N, \sum_i e_i n_i = E$ の制約条件のもと、最大化 (Lagrangeの未定乗数法)

$$\text{Boltzmann分布: } n_i = \frac{N}{Z} \exp(-\beta e_i)$$

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

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

§ 4.6 なぜ分配関数が便利なのか

系の全分配関数 $Z_{tot} = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ (4.37)

$$\frac{d(\ln Z_{tot})}{d\beta} = \frac{dZ_{tot}}{Z_{tot}d\beta} = -\frac{\sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} = -\langle E \rangle$$
 (4.38)

$$\langle E \rangle = -\frac{d(\ln Z)}{d\beta} = k_B T^2 \frac{d(\ln Z)}{dT}$$

$$F = -k_B T \ln Z$$

$$S = -\frac{F-U}{T}$$

(4.41)

分配関数が計算できれば U, F, S などが即座にわかる

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

ボルツマンの原理

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: $Z_{tot} = Z_1^N = V^N (2\pi m k_B T)^{3N/2} / a^{3N}$

系のHelmholtzエネルギー: $F = -Nk_B T \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T / a^2) \right]$

1粒子のエネルギーの期待値: $\langle e \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

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

- エントロピーの問題と修正ボルツマン分布

単原子分子理想気体のエントロピー

Helmholtzエネルギー:

$$F = -k_B T \ln Z_1^N = -Nk_B T \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{a^2} \right) \right]$$

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

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

系が2倍 ($2N, 2V$) になったときに、 F, S は2倍にならない

F, S が示量性量になっていない

Gibbsのパラドックス

川勝年洋、統計力学

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

(今までの a は h と置き換える)

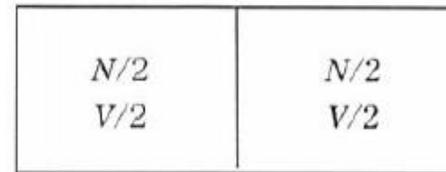
Helmholtzエネルギー: $F = -Nk_B T \left[\ln \left\{ V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right\} \right]$ エントロピー: $S = \left[\frac{3}{2} Nk_B T + Nk_B \ln \left\{ V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right\} \right]$

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。

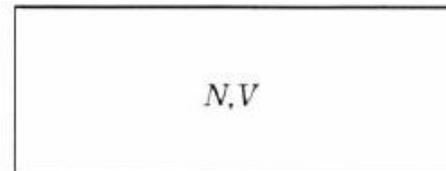
各粒子が占める体積は $V/2$ なので

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



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:

まったく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微視的状态を区別する必要がある

§ 5.1 古典分配関数の修正 (修正Boltzmann分布)

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

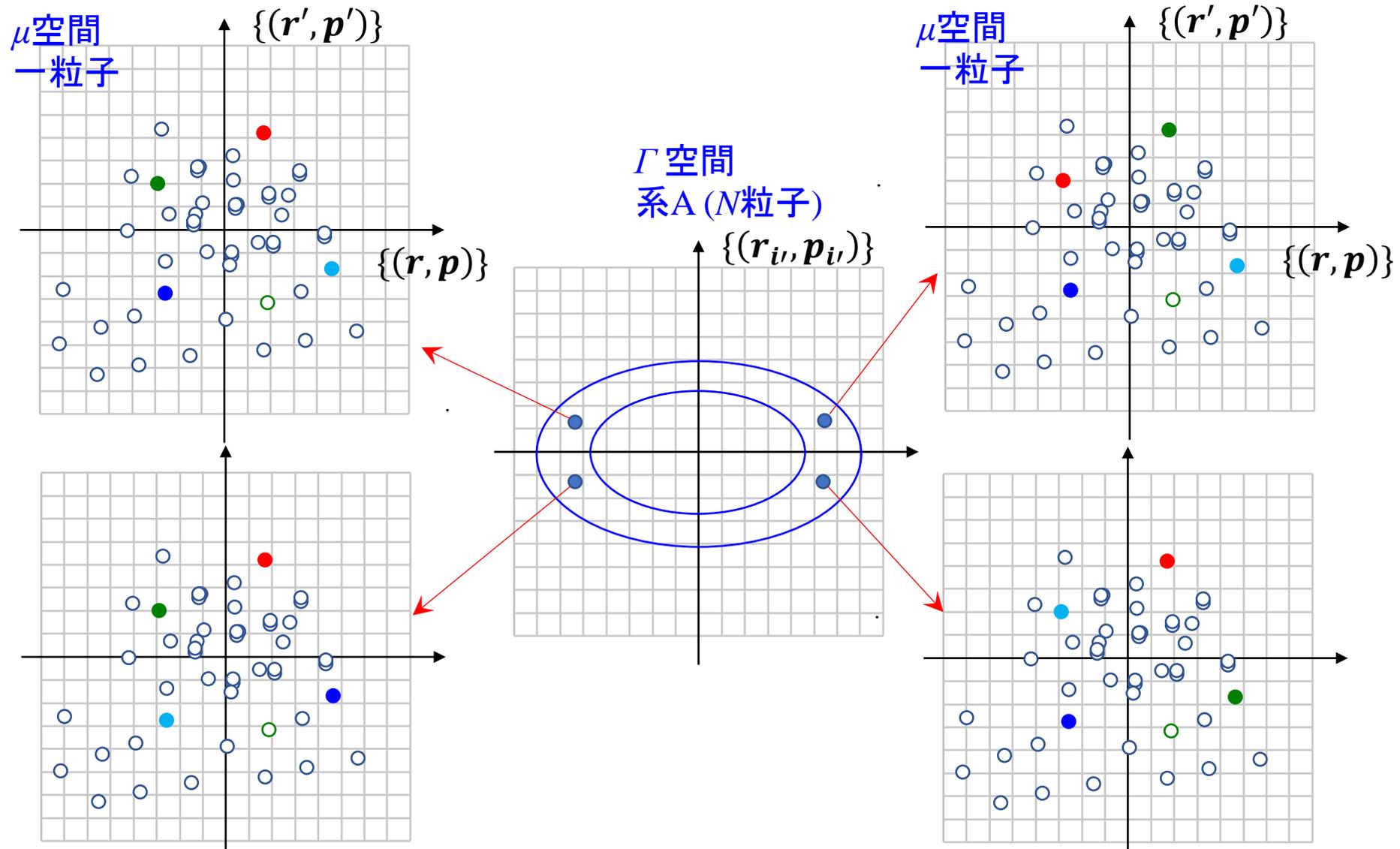
$(r_1, p_1, r_2, p_2) = (r_a, p_a, r_b, p_b)$ と (r_b, p_b, r_a, p_a) を

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

N 粒子系の分配関数 $Z_N = \sum_i \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) = \frac{1}{a^{3N}} \prod_i \int \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i$

微視的状態の和を取る際には、
(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、位相空間全体の状態の和を取っている

§ 5.1 古典分配関数の修正 (修正Boltzmann分布)

理想気体の計算では、分配関数の計算をする際に位相空間の積分に変換をしたため、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 $Z_N = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta a^2}\right)^{3N/2}$

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

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

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

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

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

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

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

修正Boltzmann分布: なぜ配置数も $W' = W/N!$ に修正するのか

同種粒子の入れ替えで同じ状態の点は Γ 空間中に $N!$ 個あるが、これらのうち1つしか配置数として数えてはいけない。

- ・ 配置数を数えるときに、同じ状態の点を1つだけ数えれば問題なかった
- ・ 位相空間 (Γ 空間) での和を多重積分に置き換えて全空間積分をとると、同じ状態を $N!$ 回重ねて数えてしまう

修正Boltzmann分布においては Γ 空間における配置数を

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

と修正する。

この値は自然数でない値 (1より小さい) となっているが、 Γ 空間中にはこれが $N!$ 個あるので、 Γ 空間全体で和を取れば、

$$\sum W' = N!W = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_i!} \text{ と整数になる}$$

修正 Boltzmann 分布: 同種分子と異種分子の違い

川勝年洋、統計力学

N 個の分子が体積 V の2つの箱に仕切られた状態では

$$S = 2 \left[\frac{3}{2} N k_B + N k_B \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right\} \right] \quad (\text{今までの } a \text{ は } h \text{ と置き換える})$$

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

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

となり、**エントロピーは増大する**

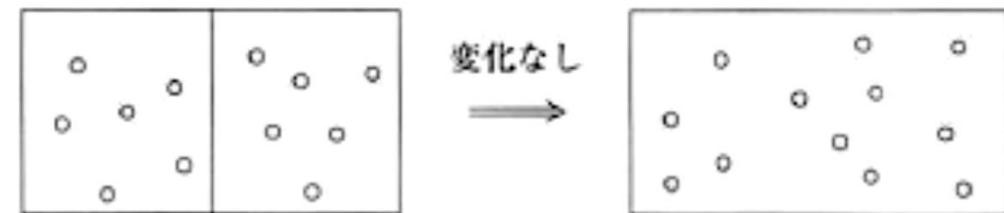


2. それぞれの部屋の**気体が同種類**の場合

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、

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

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: $f(v)drdv = Z^{-1}\exp(-\beta e)$

$\exp(-\beta e)$: 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 v を持つ粒子の数分布

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

2. Boltzmann分布: i 番目の細胞の状態 (r_i, 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 $U_{ex}(r_i)$ 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: $\sum_i e_i n_i = E$
- ・ $E_i = \frac{1}{2m}p_i^2 + U_{ex}(r_i)$ 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):

$$E = \sum_i \frac{1}{2m} p_i^2 + \sum_i U_{ex}(r_i) + \sum_{i,j} U_{ij}(r_j - r_i)$$

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) は各粒子の状態を表す 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

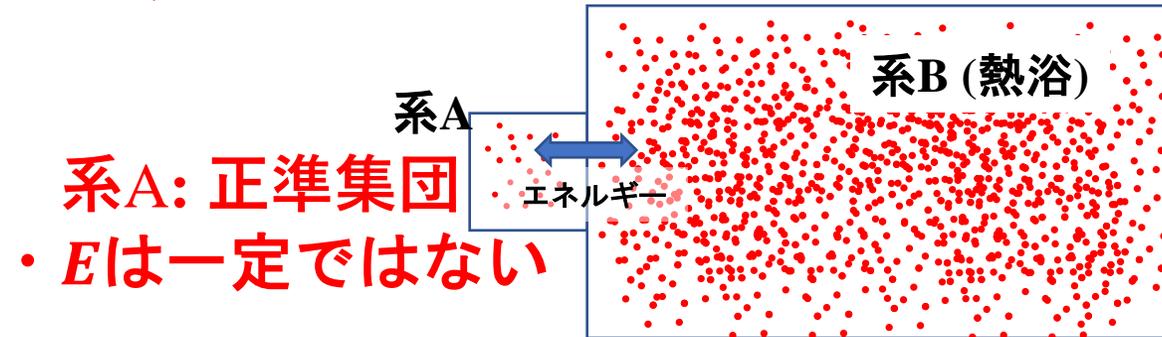
解決方法:

粒子を個別に扱うことは止めて、 **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も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

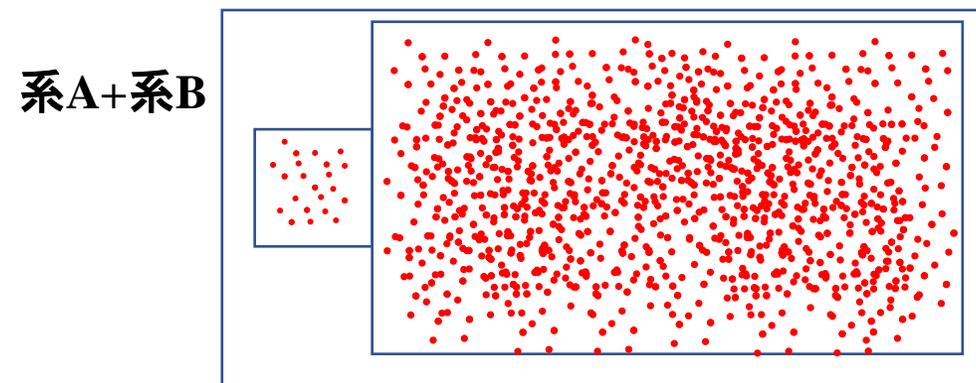
正準集団: N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)



- ・ 系Aは大きな熱浴Bに接触し、エネルギーのやりとりをする
- ・ 体系+熱浴の全エネルギーは保存: 全系 (系A + 系B) は小正準集団
- ・ エネルギーのやり取りは全体のエネルギーに比べごくわずか



小正準集団: 全エネルギー一定、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

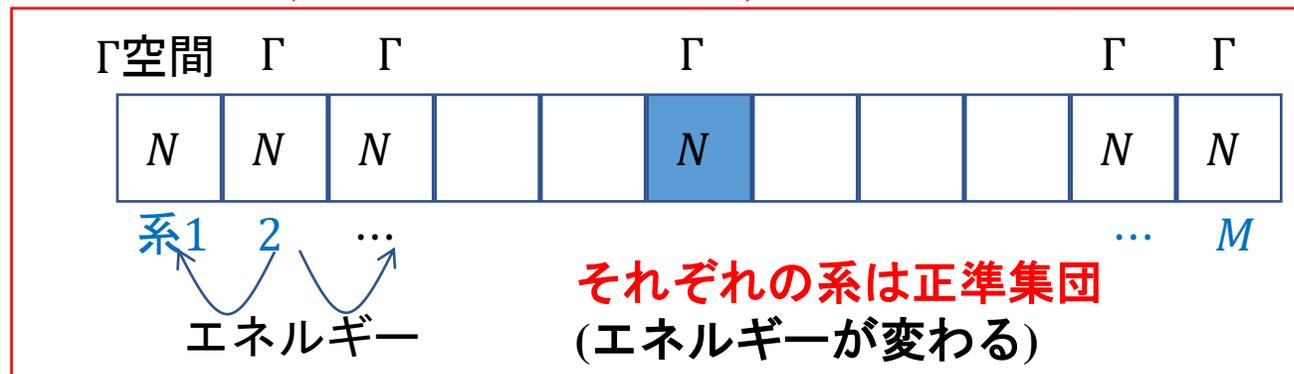
N 粒子系全体のエネルギー E だけ考える

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

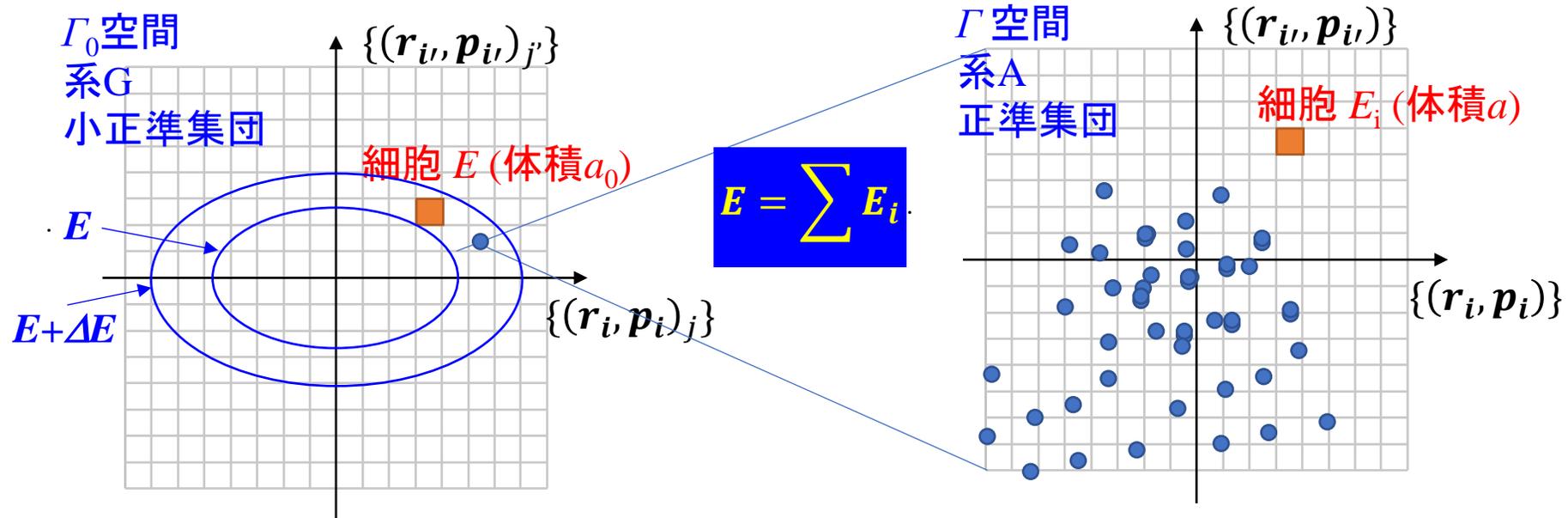
Γ_0 空間



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
 $\Rightarrow \Gamma$ 空間を一定の体積 a 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 $a_0 = a^M$

$\Rightarrow M$ 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 $\quad : \sum_i E_i M_i = E_0 \quad (6.3)$

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 (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

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

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

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

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

熱力学第一法則 $\mathbf{dU} = -pdV + TdS + \mu dN$

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

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

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: $p(E_1) = W_1(E_1)W_2(E - E_1) / W(E)$

$$W = \sum_{E_1} W_1(E_1)W_2(E - E_1): E_1 \text{に依存しない}$$

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みの関数

$\Rightarrow \frac{d \ln W_1(E_1)}{dE_1}$ は系に依存しない関数 f に等しい

(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、 $f = -1/(k_B T)$

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

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

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

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. Z を計算

2. 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: $E = \sum_i E_i f(E_i) = \int E(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$

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

(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 $F = -Nk_B T \ln Z \quad (4.41)$

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

なぜ C_V の計算ばかりするのか

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

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

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

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

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

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

理想気体の粒子の速度分布の物理量 $g(v)$ の平均値

注: 分布関数は $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ の関数でもあるので、 dr についての積分が必要

- 速度空間中で速度が $v \sim v + dv$ の範囲にある分子数(3.29)を r で積分

$$\begin{aligned} \int_r f(v) dr dv &= \int_r \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dr dv \\ &= V \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv \quad (3.34) \end{aligned}$$

- ある分子が速度空間内の $v \sim v + dv$ の範囲に見出される確率 $p(v)dv$:
(3.34)を N で割る

$$p(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv \quad (3.35)$$

- v に関する物理量 $g(v)$ の平均値

$$\langle g(v) \rangle = \int g(v) p(v) dv \quad (3.36)$$

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 $\Rightarrow dv = 4\pi v^2 dv$

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

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

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

各種の平均値: $\langle v^2 \rangle$

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

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

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

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

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

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

運動エネルギーと等分配則

分子の速度の2乗の平均値

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

運動エネルギーの平均値

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

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

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

熱速度

熱速度: 温度 T の平衡分布における平均速度: 速度の二乗平均の平方根

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

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

27°Cにおけるヘリウム原子の熱速度

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

$$v_t = \left(\frac{3 \cdot 1.38 \times 10^{-23} [\text{J/K}] \cdot 300 [\text{K}]}{6.64 \times 10^{-27} [\text{kg}]} \right)^{1/2} = 1.37 \times 10^3 \text{ m/s}$$

単原子理想気体の内部エネルギー

単原子: 振動・回転の内部自由度は無い

• 気体全体の力学的エネルギー: 各分子の運動エネルギー $e^{(j)}$ の和

$$E = e^{(1)} + e^{(2)} + \dots + e^{(N)} \quad (3.51)$$

$$\langle e^{(j)} \rangle = \left\langle \frac{m}{2} \boldsymbol{v}_i^2 \right\rangle = \frac{3k_B T}{2}$$

$$1 \text{ 自由度当たり } \left\langle \frac{m}{2} v_x^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \quad (\text{等分配則})$$

1モルの理想気体の内部エネルギー

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

内部エネルギーは温度のみに依存

§ 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 $r_R = r_B - r_A$ 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)

N 原子からなる分子の場合:

重心運動の自由度 : 3

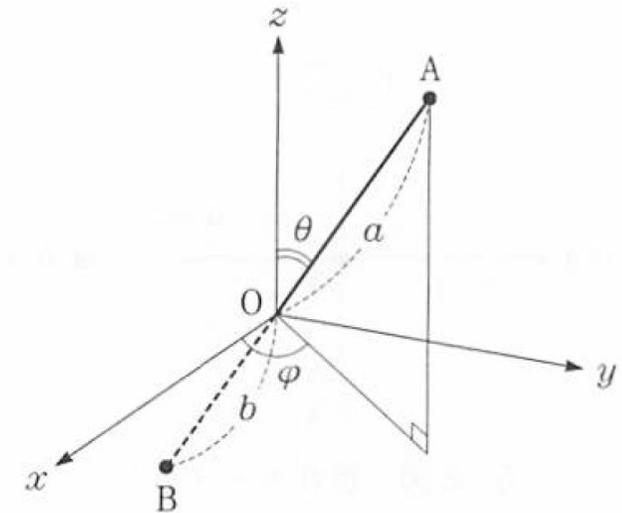
分子の回転の自由度: 2 (棒状分子)

3 (非棒状分子)

分子内振動の自由度: $3N - 5$ ($N = 2$)

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

5-4図 極座標



§ 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:

$$\mu \frac{d}{dt} (v_B - v_A) = F_{A \rightarrow B} + \frac{m_A F_B - m_B F_A}{m_A + m_B}$$

$$v_R = v_B - v_A : \text{相対速度}$$

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

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

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

1. ラグランジアンからの導出:

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

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

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

並進エネルギー 回転エネルギー

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:

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

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

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

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

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

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

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

§ 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

$$H = \frac{P^2}{2M} + \frac{m_A a^2 + m_B b^2}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) = \frac{P^2}{2M} + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) \quad (5.30,31)$$

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

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

分配関数

$$\begin{aligned} Z_{molecule} &= \sum_i \exp\left(-\frac{E_{molecule}}{k_B T}\right) = \sum_i \exp\left(-\frac{E_G + E_R + E_{vib}}{k_B T}\right) \\ &= \sum_G \exp\left(-\frac{E_G}{k_B T}\right) \sum_R \exp\left(-\frac{E_R}{k_B T}\right) \sum_{vib} \exp\left(-\frac{E_{vib}}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

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

§ 5.3 2原子分子気体の分配関数

$$E = \frac{P^2}{2M} + \frac{m_A a^2 + m_B b^2}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta) = \frac{P^2}{2M} + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) \quad (5.30,31)$$

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

重心運動: $Z_G = \int d\mathbf{r}_G d\mathbf{P} \exp\left(-\beta \frac{P^2}{2M}\right) = V(2\pi M k_B T)^{3/2}$

回転運動: $Z_R = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\varphi \exp\left(-\beta \frac{1}{2I} \left[p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right]\right)$
 $= \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi 2\pi I k_B T \sin \theta = 8\pi^2 I k_B T$

振動運動: Z_{vib} : 考慮すると実験結果と合わなくなる (計算自体は格子振動と同様)

2原子分子気体: エネルギーの等分配則

N 個の分子がある場合

- ・ 全分配関数

$$Z_N = V^N (2\pi M k_B T)^{3N/2} (8\pi^2 I k_B T)^N = V^N (2\pi M / \beta)^{3N/2} (8\pi^2 I / \beta)^N$$

- ・ Helmholtzエネルギー: $F = -k_B T \ln Z_N$

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

- ・ エネルギー: $\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = \frac{3N}{2} k_B T + Nk_B T = \frac{5N}{2} k_B T$:

エネルギー等分配則

(自由度 $5N =$ 並進 $3N +$ 回転 $2N$)

理想気体の定積熱容量 (統計力学)

- 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)

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

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

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

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)
 $f = 3 + 2 = 5$ $\gamma = 7/5$

§ 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) あたりに計算 :

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

$$\text{分配関数: } \mathbf{Z} = \int \exp(-\beta e) dx dp$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) dp \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{m\omega^2 x^2}{2}\right) dx$$

$$= \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{m\omega^2 \beta}\right)^{1/2} = \frac{2\pi}{\beta\omega}$$

$$\langle e \rangle = \frac{\int e \exp(-\beta e) dr dp}{\int \exp(-\beta e) dr dp} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\frac{2\pi}{\beta\omega} \right]$$

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

§ 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

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

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

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

§ 5.2 固体の比熱: 古典統計 (アインシュタインモデル)

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

$$1 \text{ molの場合} \quad : U = 3RT \quad (5.20)$$

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

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
 $3R \sim 25 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

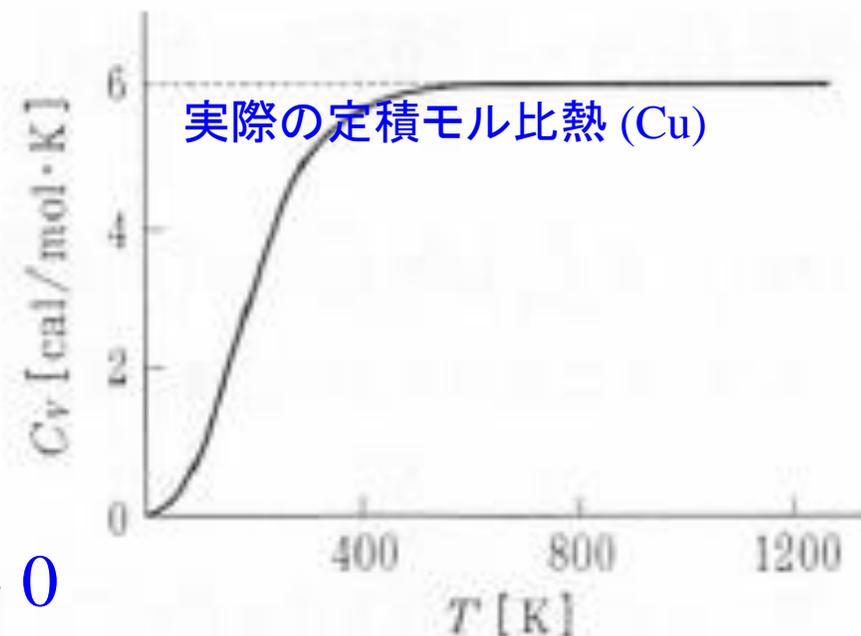
- ・ 室温で実測に良く一致

問題点:

- ・ 熱力学第三法則と矛盾

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

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



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

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

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

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): $e_\theta = \frac{1}{2I}p_\theta^2$, $e_\varphi = \frac{1}{2I} \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}$

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**

§ 5.8 イジング模型: 2準位モデル (古典論)

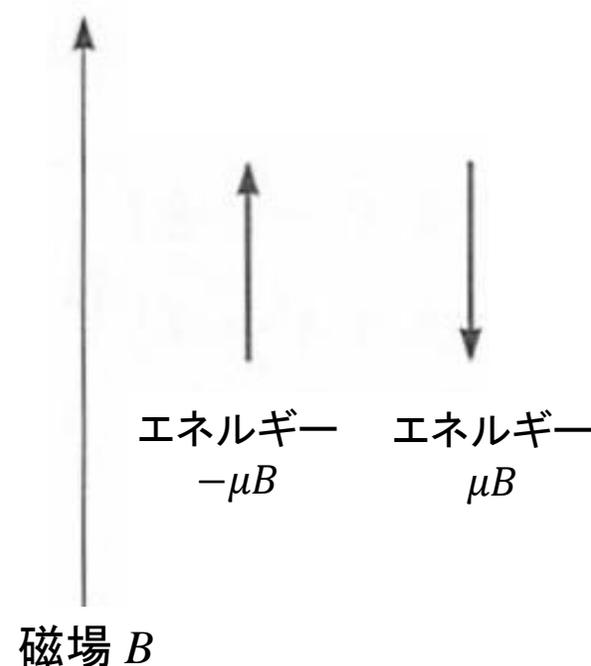
Ising model: 分極系の簡単化されたモデル 5-8図 磁場中のイジング・スピン

- ・ 結晶の格子点に古典的なスピが存在
- ・ それぞれのスピは独立
- ・ それぞれのスピが $+\mu$ 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 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

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

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

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

補足資料

解析力学とハミルトニアン

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 => 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

U : 体系の全位置エネルギー

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 \Rightarrow 力学の再構築
- ・ 最小作用の原理

\Rightarrow 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

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

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

$$z = r \sin \theta$$

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

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

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

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

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

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

$$m \frac{d}{dt} \dot{r} - \underbrace{m r (\cos^2 \theta \cdot \dot{\phi}^2 + \dot{\theta}^2)}_{\text{遠心力}} + \frac{\partial V}{\partial r} = 0$$

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

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

極座標でのハミルトン方程式

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

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

$$z = r \sin \theta$$

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

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

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

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

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

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

など

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

ポアソン括弧

ポアソン括弧

$$\{A, B\}_{qp} = \frac{\partial A}{\partial q} \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial q}$$

$$\{A, B\}_{qp} = -\{B, A\}_{qp} \quad \{q, p\}_{qp} = \frac{\partial q}{\partial q} \frac{\partial p}{\partial p} - \frac{\partial q}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial q} = 1$$

ハミルトンの運動方程式

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

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

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

$$\dot{q}_r = \{q_r, H\}_{q_r p_r} \quad \dot{p}_r = \{p_r, H\}_{q_r p_r}$$

ハミルトン形式から量子力学へ: Schrödinger方程式

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

交換関係 $\hat{x} = x, \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$

ハミルトニアン中の物理変数 (x, p など) を演算子 (Q数) とみなし、
交換関係を満たすように置き換える

$$H = \sum \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla_i)^2 + V(\mathbf{r})$$

Schrödinger方程式

$$H\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t)$$

- ・多変数(粒子数×6)の偏微分方程式
- ・解析的には解けない