物理化学で使う数学はこれで充分

山本雅博

式を憶えても大学の物理化学の問題は解けない
手を動かし一つずつ理解することが大事

実用アラビア語検定　　6級予想問題

1 カッコに入る適切な語を選びなさい。

1- أنا أحبُّ الكتابة ولِذٰلِكَ أنا (　　) خِطَاباتٍ كثيرةً كل يوم.

1- كِتَابٌ　　**2-** أَكْتُبُ　　**3-** تَكْتُبِينَ　　**4-** سَيَكْتُبُ

2- أنتِ جيدة في اللغة العربية. هل (　　) في الجامعة ؟

1- تَدْرُسِينَ　　**2-** يَذْهَبُونَ　　**3-** تَنَامُ　　**4-** يَخْرُجِينَ

http://www.arabic-exam.org/exam/level6.pdf

実用アラビア語検定　　６級予想問題

1 カッコに入る適切な語を選びなさい。

1- أنا أحبُّ الكتابة. لذلكَ أنا (　　) خطَابات كثيرةً كلّ

「試験問題」を教えられても理解してないので解けない

2- أنتِ جيدة في اللغة العربية. هل (　　) في الجامعة ؟

1- تَدْرُسِينَ　　2- يَذْهَبُونَ　　3- تَنَامُ　　4- يَخْرُجِينَ

http://www.arabic-exam.org/exam/level6.pdf

マッカリー 化学数学（藤森，松澤，筑紫訳 丸善）　訳者序文より

大学で化学を学ぶ学生のなかで，物理化学が苦手であるという学生は少なくない。そんな物理化学が苦手である学生と話をすると，物理化学というよりも，物理化学で扱う数学がわからないという。しかし化学科の学生が大学で一般的に学ぶ数学は純粋数学であり，彼らのなかで純粋数学と物理化学がなかなか結びつかないのが現実である。本書はそんな，どちらかというと数学を苦手としている学生が，化学を理解するために学ぶ数学の教科書である。

しかし,

「勉強しろとばかり言われて，息が詰まる」

しかし,

「勉強しろとばかり言われて，息が詰まる」

京大農・千田貢先生（京大名誉教授・師匠の師匠）
のお言葉

「勉強しすぎて,
病気になった人は,
おらんのですわ♪」

「甲南　理工　山本」で検索するとtopに

甲南大学理工学部機能分子化学科

応用物理化学分野

山本・村上研究室

Yamamoto, and Murakami Labs Home Page

→English version (old)

Department of Chemistry of Functional Molecules
Fuculty of Science and Engineering
Konan University, Okamoto 8-9-1, Higashinada-ku
Kobe 658-8501, Japan

〒658-8501 神戸市東灘区岡本8-9-1(代表)

(〒658-0071 神戸市東灘区本山町岡本字十文字山1200-2（理工学部７号館）
→お急ぎの時あるいは休暇中に郵便物をお送り頂けるときは十文字山の方の住所をおつかいください。）
理工学部７号館　居室C-301-304,　実験室　C-311-312

→→研究室の外観写真(pdf)守衛さんがおられる七号館の入り口は地下一階となっております。
→→大学内のキャンパスマップ(イラスト中の枠で囲まれた建物名をクリックすると写真がpop-upします。） 住宅街の中にキャンパスが点在し，建物の番号づけ(X号館）もchaoticで，案内地図も数多くありませんので，初訪問の方は基本的に迷われます。キャンパス内で守衛さんに七号館の場所をお聞きください。
→→→甲南大学に行く方法（交通機関および駅を降りてからどのように歩いていくのががわかります。基本的に山（六甲山系）があるのが北です。最寄り駅は，阪急：岡本駅（特急停車），JR:摂津本山（普通のみ），住吉（快速停車）です。本山，住吉から徒歩で二十分ですが，駅から60ｍほどの標高差があります。JR新快速は，大阪方面からは芦屋駅，姫路方面からは三の宮駅乗り換えになります。）
→→JR摂津本山から神戸市バス31,33番で行く方法もあります。 岡本９丁目下車です。運賃は２００円です。１５－３０分に一本の頻度です。JR住吉駅からは，８：２９分から１９：２９分まで１時間に一本しかでておりません。同じく岡本９丁目下車です。

あなたは、第 010290番目の訪問者です。Since April 2009. Updated 2013/3/26

甲南大学理工学部機能分子化学科
応用物理化学研究室
山本・村上研

・ホーム
・旧ページへ

研究活動
・最近の研究
・研究成果
・学会発表(甲南)
・オンラインジャーナル

研究室情報
・Lab. メンバー
・キャンパス関連情報
・学部生向け研究室紹介
・学部生向け大学院進学案内
・学外の方向け研究室紹介
・勉強したい人へ(Self-study note@

講義資料

・物理化学演習２（３年後期）2014 Jan. 9 update
(以下のタイトルをクリックしますと，PDFが表示・ダウンロードされます。)

量子化学計算(山本2012version)（物理化学演習２）

統計熱力学（山本2013version）（物理化学演習２）

以下2013-2014versionで。

電気化学入門（垣内１）
電位１（垣内２）
電位２（垣内３）
電気化学測定の概説（垣内4)
ポテンショメトリ-(垣内5)
ポテンショメトリ-(続き)ガラス電極(垣内6)
ボルタンメトリー（垣内7）
クーロメトリー(垣内8)

ここからDL

・甲南の物理化学で使う数学はこれで充分(2014 May version山本)

・波動・フーリエ級数・フーリエ変換(2013version 山本

- PDFでスライドショーとして500 page以上

数学I

高校の数学　新課程

1 数と式

ア　数と集合　(ア) 実数　(イ) 集合
イ　式　　(ア) 式の展開と因数分解　(イ) 一次不等式

2 図形と計量

ア　三角比　(ア) 鋭角の三角比　(イ) 鈍角の三角比
　　(ウ) 正弦定理・余弦定理
イ　図形の計量

3 二次関数　ア　二次関数とそのグラフ

イ　二次関数の値の変化
(ア) 二次関数の最大・最小
(イ) 二次方程式・二次不等式

4 データの分析　ア　データの散らばり

イ　データの相関

数学A

1 場合の数と確率

ア　場合の数　　(ア) 数え上げの原則 (イ) 順列・組合せ
イ　確率　　(ア) 確率とその基本的な法則
　　(イ) 独立な試行と確率 (ウ) 条件付き確率

2 整数の性質

ア　約数と倍数
イ　ユークリッドの互除法
ウ　整数の性質の活用

3 図形の性質

ア　平面図形
　　(ア) 三角形の性質 (イ) 円の性質 (ウ) 作図
イ　空間図形

数学II

1 いろいろな式

ア　式と証明
- (ア)　整式の乗法・除法, 分数式の計算
- (イ)　等式と不等式の証明

イ　高次方程式
- (ア)　複素数と二次方程式
- (イ)　因数定理と高次方程式

2 図形と方程式

ア　直線と円　(ア)　点と直線　(イ)　円の方程式

イ　軌跡と領域

3 指数関数・対数関数

ア　指数関数　(ア)　指数の拡張　(イ)　指数関数とそのグラフ

イ　対数関数　(ア)　対数　(イ)　対数関数とそのグラフ

4 三角関数

ア　角の拡張

イ　三角関数

(ア)三角関数とそのグラフ　(イ)三角関数の基本的な性質

ウ　三角関数の加法定理

5 微分・積分の考え

ア　微分の考え　(ア)　微分係数と導関数　(イ)　導関数の応用

イ　積分の考え　(ア)　不定積分と定積分　(イ)　面積

数学B

1 確率分布と統計的な推測

ア　確率分布
　（ア）確率変数と確率分布（イ）二項分布
イ　正規分布
ウ　統計的な推測（ア）母集団と標本
　（イ）統計的な推測の考え

2 数列

ア　数列とその和
　（ア）等差数列と等比数列（イ）いろいろな数列
イ　漸化式と数学的帰納法
　（ア）漸化式と数列　（イ）数学的帰納法

3 ベクトル

ア　平面上のベクトル
　（ア）ベクトルとその演算（イ）ベクトルの内積
イ　空間座標とベクトル

数学Ⅲ

1 平面上の曲線と複素数平面

ア　平面上の曲線(ア)　直交座標による表示
　　(イ)　媒介変数による表示
　　(ウ)　極座標による表示
イ　複素数平面　(ア)　複素数の図表示
　　(イ)　ド・モアブルの定理

2 極限

ア　数列とその極限（ア)数列の極限（イ)無限等比級数の和
イ　関数とその極限（ア）分数関数と無理関数
　　（イ）合成関数と逆関数（ウ）関数値の極限

3 微分法

ア　導関数（ア）関数の和・差・積・商の導関数
　　(イ）合成関数の導関数
　　(ウ）三角関数・指数関数・対数関数の導関数
イ　導関数の応用

4 積分法

ア　不定積分と定積分(ア）積分とその基本的な性質
　(イ)置換積分法・部分積分法（ウ）いろいろな関数の積分
イ　積分の応用

旧課程

数学C

(1) 行列とその応用　　！！行列は新課程でなくなった！！

ア　行列　（ア）行列とその演算　　和、差、実数倍　（イ）行列の積と逆行列
イ　行列の応用　（ア）連立一次方程式　（イ）点の移動

(2) 式と曲線

ア　二次曲線　（ア）放物線　（イ）楕（だ）円と双曲線
イ　媒介変数表示と極座標　（ア）曲線の媒介変数表示　（イ）極座標と極方程式

(3) 確率分布

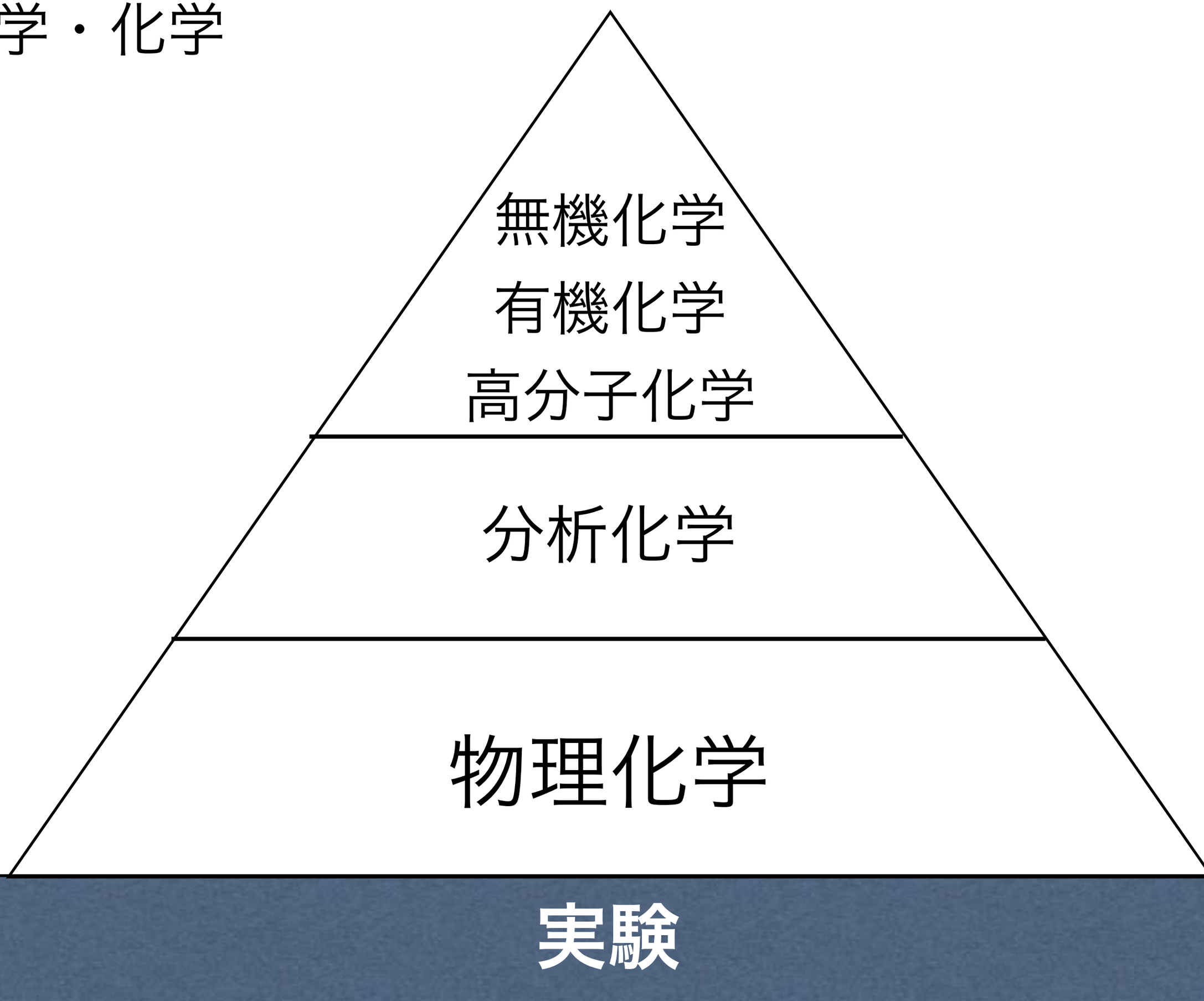
ア　確率の計算
イ　確率分布　（ア）確率変数と確率分布　（イ）二項分布

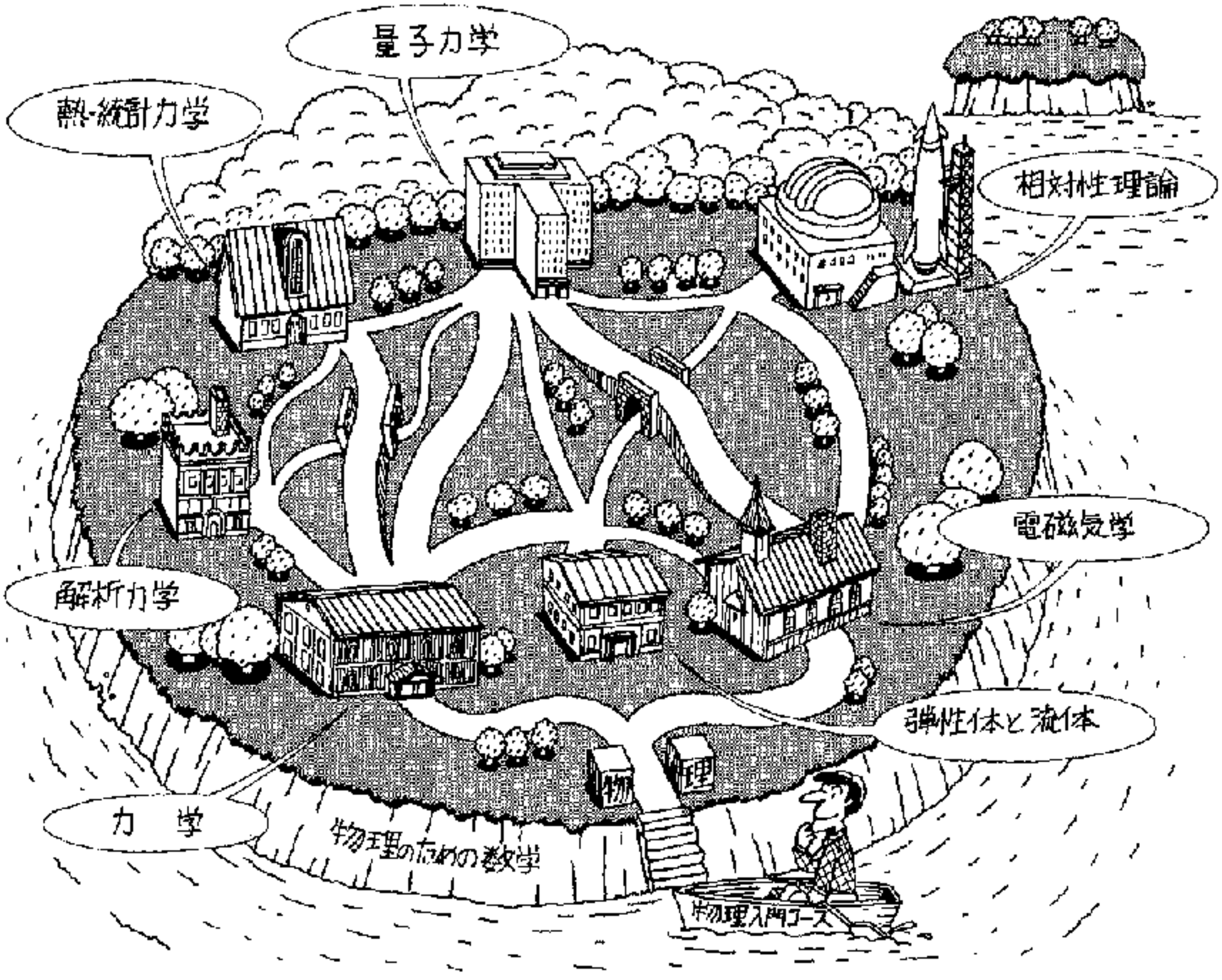
(4) 統計処理

ア　正規分布　　（ア）連続型確率変数　（イ）正規分布
イ　統計的な推測　（ア）母集団と標本　（イ）統計的な推測の考え

たとえば，このような本で復習するのも大事

理学・化学





熱・統計力学　戸田　岩波

大学で学ぶ数学

アルフケン物理数学
（全4巻）

1　ベクトル・テンソルと行列　　：電磁気，量子力学

ベクトル解析

曲線座標におけるベクトル解析とテンソル

行列式と行列

群論

2　関数論と微分方程式

無限級数

複素関数，留数の定理

微分方程式

直交関数

3　特殊関数

ガンマ関数，ベッセル関数，ルジャンドル関数，特殊関数

4　フーリエ変換と変分法　　:NMR, 電気化学

フーリエ級数・フーリエ変換、

ラプラス変換、

積分方程式、変分計算

工学部の数学　微分積分学の基礎（全学共通科目の微分積分学Ａ・Ｂ 及び微分積分学続論Ａ）

複素関数論の入門と２，３の応用　12〜14

複素数の定義，複素平面．\複素関数の微分，コーシー・リーマン関係式．\正則関数の概念，等角写像の概念，一次変換．\複素線 積分とその性質．\コーシーの積分定理，コーシーの積分公式．\テイラー展開，ローラン展開．\特異点の分類，留数定理．\定積分への応用．\偏角の原理 とその応用．

フーリエ解析およびラプラス変換と その応用　14

複素数と複素関数の微積分　・複素数と複素関数　・複素積分と留数定理およびその応用
デルタ関数
フー リエ級数展開　・周期関数とそのフーリエ級数展開　・複素フーリエ級数展開　・フーリエ級数の応用
フーリエ変換　・フーリエ変換の性質　・合成積と相関関数・フーリエ変換の応用・線形応答
ラプラス変換とその応用　・ラプ ラス変換の基本的性質・ラプラス変換の線形システムへの応用
線形常微分方程式の解法　・フーリエ変換による線形常微分方程式の 解法・ラプラス変換による線形常微分方程式の解法
熱伝導・拡散方程式　・無限/半無限空間における熱伝導・拡散方程式　・有限空間における熱伝導・拡散方程式
・境界条件が時間変動する場合の熱伝導・拡散方程式
波動方程式　・無限/半無限空間にお ける波動方程式　・有限空間における波動方程式・強制振動の方程式

直交関数系 1 関数空間における直交性、直交化法、母関数、常微分方程式との関係 直交多項式 2 エルミート多項式、ルジャンドル多項式、ラゲール多項式などの紹介と物理数学への応用 合流型超幾何関数 1 実数空間での定義と複素空間への拡張 ガンマ関数とベータ関数 2 定義と各種の表示 ベッセル関数とその応用 2 定義と偏微分方程式の解法への応用 超関数の基礎 2 超関数の定義と各種演算、デルタ関数、超関数のフーリエ変換とラプラス変換 グリーン関数 1 偏微分方程式の主要解、境界値問題 物理数学に現れる偏微分方程式 2 波動方程式の解法、拡散方程式の解法

ある工学部化学系の化学数学１，２

○行列式の性質と変換　1　行列式の基本的性質と演算に関して演習を中心とした講義を行なう.

○全微分と偏微分　1　多変数の微分に関して演習を中心とした講義を行なう.

×スカラー場・ベクトル場の微分　1　ベクトル解析のうちスカラー場やベクトル場の微分に関して演習を中心とした講義を行なう.

○重積分・線積分・面積分　1　重積分に関して演習を中心とした講義を行なう.

×積分定理　1　ベクトル解析のうち積分定理(ガウスの発散定理・ストークスの定理・グリーンの定理)に関して演習を中心とした講義を行なう.

○線形代数　2　行列と線形(ベクトル)空間, 行列の固有値問題に関して演習を中心とした講義を行なう.

×Fourier級数　2　Fourier級数の性質, Fourier級数の応用, Fourier変換, 高速Fourier変換(FFT)に関し講義を行なう.適宜演習も行なう.

×Laplace変換　2　Laplace変換の性質, 線形微分方程式とLaplace変換法に関し講義を行なう.適宜演習も行なう.

○行列式　1　行列式の展開に関して演習を行う。

○偏微分・全微分　1　多変数関数の微分とその熱力学などへの応用に関して演習を行う。

○微分方程式　2　さまざまな常微分方程式の解法について，変数分離やLaplace変換などを織り込み，演習を行う。

○行列の固有値問題　2　物理化学の問題は行列の形に表現され，その固有値問題に還元される場合がある。有限次元の行列の固有値問題について演習を行う。

○常微分方程式のべき級数解法　2　常微分方程式のべき級数による解法を説明する。

○シュレーディンガー方程式　5　常微分方程式のべき級数解法の応用として，水素原子のシュレーディンガー方程式の解を求め，解関数の物理的意味も併せて説明する。

○は甲南で教えている。×は教えてない

本学科では3, 4, 6, 7, 8, 9の教育が出来てない!

高校までにならったこと/その後身につけたこと（山本）

英語：７−８割

国語：７−８割

作文・英作文：１割

数学：１割

物理：１割

化学：１割以下

実験：ほぼゼロ

自分で（真に）勉強したことしか身についてない

- 数学と物理化学
  - 1 微分積分
    - 偏微分　熱力学　平衡
    - 微分方程式　反応速度論
  - 2 線形代数
    - 行列式・固有値
    - 量子力学（化学結合とは？　化学反応とは？）
  - 3 ベクトル解析
テンソル解析
    - 電磁気　電気化学
    - 弾性・粘弾性　高分子物性
  - 4 フーリエ変換・ラプラス変換
    - NMR・赤外分光・
X線構造解析・電子顕微鏡
    - 電気化学

- 数学と物理化学
  - 確率・統計 5
    - データの解析・誤差の見積もり・データの棄却
    - エラーバー・実験の再現性
  - 変分法 6
    - 量子化学・第一原理計算
  - 複素解析 7
    - 複素積分・留数の定理
    - フーリエ・ラプラス変換
  - 特殊関数 8
    - 微分方程式・統計
  - プログラミング 9
    - 実験データの解析
    - シミュレーション

数の大きさ・指数

powers and roots

大きな数の数え方(億、兆、京、垓、…)

一	いち	1
十	じゅう	１０
百	ひゃく	１００(１０^{2})
千	せん	１０００(１０^{3})
万	まん	１００００(１０^{4})
億	おく	１０^{8}
兆	ちょう	１０^{12}
京	けい	１０^{16}
垓	がい	１０^{20}
秭[禾弟]	じょ「し」	１０^{24}
穣	じょう	１０^{28}
溝	こう	１０^{32}
澗	かん	１０^{36}
正	せい	１０^{40}
載	さい	１０^{44}
極	ごく	１０^{48}
恒河沙	こうがしゃ	１０^{52}
阿僧祇	あそうぎ	１０^{56}
那由他	なゆた	１０^{60}
不可思議	ふかしぎ	１０^{64}
無量大数	むりょうたいすう	１０^{68}

分	ぶ	10**(-1)
厘	りん	10**(-2)
毛	もう	10**(-3)
糸	し	10**(-4)
忽	こつ	10**(-5)
微	び	10**(-6)
繊	せん	10**(-7)
沙	しゃ	10**(-8)
塵	じん	10**(-9)
埃	あい	10**(-10)
渺	びょう	10**(-11)
漠	ばく	10**(-12)
模糊	もこ	10**(-13)
逡巡	しゅんじゅん	10**(-14)
須臾	しゅゆ	10**(-15)
瞬息	しゅんそく	10**(-16)
弾指	だんし	10**(-17)
刹那	せつな	10**(-18)
六徳	りっとく	10**(-19)
空虚	くうきょ	10**(-20)
清浄	せいじょう	10**(-21)

da	デカ	deca	10	ギリシャ語の10(deka)
h	ヘクト	hecto	10^2	ギリシャ語の100(hekaton)
k	キロ	kilo	10^3	ギリシャ語の1000(chilioi/khikioi)
M	メガ	mega	10^6	ギリシャ語の「大きい」(megas)
G	ギガ	giga	10^9	ラテン語の「巨人」(gigas)
T	テラ	tera	10^{12}	ギリシャ語の「巨獣」(teras)
P	ペタ	peta	10^{15}	「５番目」の"penta"からNを取った
E	エキサ	exa	10^{18}	「６番目」の"hexa"からHを取った
Z	ゼッタ	zetta	10^{21}	ラテンアルファベットの最後尾
Y	ヨッタ	yotta	10^{24}	ラテンアルファベットの最後尾から２番目

例：km, MB, GB, TB GHz, THz, GFLOPS,

TFLOPS, PFLOPS, EFLOPS

d	デシ	deci	10^{-1}	ラテン語の10(decem)
c	センチ	centi	10^{-2}	ラテン語の100(centum)
m	ミリ	milli	10^{-3}	ラテン語の1000(mille)
μ	マイクロ	micro	10^{-6}	ギリシャ語の「小さい」(mikros)
n	ナノ	nano	10^{-9}	ギリシャ語の「小人」(nanos)
p	ピコ	pico	10^{-12}	スペイン語の「少し」(pico)
f	フェムト	femto	10^{-15}	デンマーク語の１５(femten)
a	アト	atto	10^{-18}	デンマーク語の１８(atten)
z	ゼプト	zepto	10^{-21}	ギリシャ語の７(sept)＋Z
y	ヨクト	yocto	10^{-24}	ギリシャ語の８(okto)+Y

例：dm, cm, mm, μm, nm

ms, μs, ns, ps, fs

10^n 指数・べき乗

$10^n * 10^m = 10^{n+m}$: $10*100 = 1000 = 10^1 * 10^2$

$10^n / 10^m = 10^{n-m}$: $10/100 = 0.1 = 10^1 / 10^2 = 10^{-1}$

$10^{nm} = (10^n)^m$: $10^6 = (10^3)^2 = 1000^2 = 1000000$

$10^{n/m} \rightarrow (10^{n/m})^m = 10^n \rightarrow 10^{n/m} = \sqrt[m]{10^n}$

10^x :

$10^{0.5} = \sqrt{10} = 3.16227...$

$10^{0.3010...} = 2$

10: 底 base

x:指数 exponent

,power

$2x10^{-3} = 10^{0.3010...}x10^{-3} = 10^{-2.6989...}$

10^n 指数・べき乗

$10^n * 10^m = 10^{n+m}$: $10*100 = 1000 = 10^1 * 10^2$

$10^n / 10^m = 10^{n-m}$: $10/100 = 0.1 = 10^1 / 10^2 = 10^{-1}$

$10^{nm} = (10^n)^m$: $10^6 = (10^3)^2 = 1000^2 = 1000000$

$10^{n/m} \rightarrow (10^{n/m})^m = 10^n \rightarrow 10^{n/m} = \sqrt[m]{10^n}$

10^x :

$10^{0.5} = \sqrt{10} = 3.16227...$

$10^{0.3010...} = 2$

10: 底 base

x:指数 exponent

,power

$2x10^{-3} = 10^{0.3010...}x10^{-3} = 10^{-2.6989...}$

10^n 指数・べき乗

$10^n * 10^m = 10^{n+m}$: $10*100 = 1000 = 10^1 * 10^2$

$10^n / 10^m = 10^{n-m}$: $10/100 = 0.1 = 10^1 / 10^2 = 10^{-1}$

$10^{nm} = (10^n)^m$: $10^6 = (10^3)^2 = 1000^2 = 1000000$

$10^{n/m} \rightarrow (10^{n/m})^m = 10^n \rightarrow 10^{n/m} = \sqrt[m]{10^n}$

10^x :

$10^{0.5} = \sqrt{10} = 3.16227...$

$10^{0.3010...} = 2$

10: 底 base

x:指数 exponent

,power

$2x10^{-3} = 10^{0.3010...}x10^{-3} = 10^{-2.6989...}$

10^n 指数・べき乗

$10^n * 10^m = 10^{n+m}$: $10*100 = 1000 = 10^1 * 10^2$

$10^n / 10^m = 10^{n-m}$: $10/100 = 0.1 = 10^1 / 10^2 = 10^{-1}$

$10^{nm} = (10^n)^m$: $10^6 = (10^3)^2 = 1000^2 = 1000000$

$10^{n/m} \rightarrow (10^{n/m})^m = 10^n \rightarrow 10^{n/m} = \sqrt[m]{10^n}$

10^x :

$10^{0.5} = \sqrt{10} = 3.16227...$

$10^{0.3010...} = 2$

10: 底 base

x:指数 exponent

,power

$2x10^{-3} = 10^{0.3010...} x 10^{-3} = 10^{-2.6989...}$

一般のべき乗

$$x^n$$

n=0,1, 2, 3, 4, ...

$$x^{n-m} = x^n / x^m$$

$$x^{nm} = (x^n)m$$

$$x^{n/m}$$

$$(x^{n/m})^m = x^n \quad \rightarrow \quad x^{n/m} = \sqrt[m]{x^n}$$

一般のべき乗

$$x^n$$

n=0,1, 2, 3, 4, ...

$$x^{n-m} = x^n / x^m$$

$$x^{nm} = (x^n)m$$

$$x^{n/m}$$

$$(x^{n/m})^m = x^n \quad \rightarrow \quad x^{n/m} = \sqrt[m]{x^n}$$

一般のべき乗

$$x^n$$

n=0,1, 2, 3, 4, ...

$$x^{n-m} = x^n / x^m$$

$$x^{nm} = (x^n)^m$$

$$x^{n/m}$$

$$(x^{n/m})^m = x^n \rightarrow x^{n/m} = \sqrt[m]{x^n}$$

一般のべき乗

$$x^n$$

n=0,1, 2, 3, 4, ...

$$x^{n-m} = x^n / x^m$$

$$x^{nm} = \left(x^n\right)^m$$

$$x^{n/m}$$

$$(x^{n/m})^m = x^n \quad \rightarrow \quad x^{n/m} = \sqrt[m]{x^n}$$

$x^{n/m}$

n,mは自然数であるのでn/mは有理数

無理数も極めて近い有理数で表せるとする

$$x^0 = 1$$

証明：　$x^{n-m} = x^n \,/\, x^m$ より

$$x^0 = x^n \,/\, x^n = 1$$

$$x^0 = 1$$

証明：　$x^{n-m} = x^n / x^m$ より

$$x^0 = x^n / x^n = 1$$

蛇足

$$0! = 1$$

証明：$n! \equiv n(n-1)! = n(n-1)(n-2)...321$

$$(n-1)! = \frac{n!}{n}$$

$$0! = (1-1)! = \frac{1!}{1} = \frac{1}{1} = 1$$

蛇足

$$0! = 1$$

証明：　$n! \equiv n(n-1)! = n(n-1)(n-2)...321$

$$(n-1)! = \frac{n!}{n}$$

$$0! = (1-1)! = \frac{1!}{1} = \frac{1}{1} = 1$$

対数

10^xのxをひろう関数は？

対数関数

対数 logarithm

$\log_{10}10^x \equiv x$

10^xのxをひろう関数

底　base

底10の場合
常用対数
common logarithm

x=1, $\log_{10}10 = 1$

$\log_{10}10^x = x = x\,(\log_{10}10)$

$x + y = \log_{10}10^{x+y} = \log_{10}(10^x 10^y)$

$x + y = \log_{10}10^x + \log_{10}10^y$

$\log_{10}(AB) = \log_{10}A + \log_{10}B$

$10^x = A$, $10^y = B$

$x - y = \log_{10}10^{x-y} = \log_{10}(10^x / 10^y)$

$x - y = \log_{10}10^x - \log_{10}10^y$

$\log_{10}(A/B) = \log_{10}\mathrm{A} - \log_{10}\mathrm{B}$

対数 logarithm

$\log_{10}10^x \equiv x$

10^xのxをひろう関数

x=1, $\log_{10}10 = 1$

$\log_{10}10^x = x = x\,(\log_{10}10)$

底　base

底10の場合
常用対数
common logarithm

$x + y = \log_{10}10^{x+y} = \log_{10}(10^x 10^y)$

$x + y = \log_{10}10^x + \log_{10}10^y$

$\log_{10}(AB) = \log_{10}A + \log_{10}B$

$10^x = A$, $10^y = B$

$x - y = \log_{10}10^{x-y} = \log_{10}(10^x / 10^y)$

$x - y = \log_{10}10^x - \log_{10}10^y$

$\log_{10}(A/B) = \log_{10}A - \log_{10}B$

対数 logarithm

底　base

底10の場合
常用対数
common logarithm

$\log_{10}10^x \equiv x$

10^xのxをひろう関数

x=1, $\log_{10}10 = 1$

$\log_{10}10^x = x = x\,(\log_{10}10)$

$x + y = \log_{10}10^{x+y} = \log_{10}(10^x 10^y)$

$x + y = \log_{10}10^x + \log_{10}10^y$

$\log_{10}(AB) = \log_{10}A + \log_{10}B$

$10^x = A$, $10^y = B$

$x - y = \log_{10}10^{x-y} = \log_{10}(10^x / 10^y)$

$x - y = \log_{10}10^x - \log_{10}10^y$

$\log_{10}(A/B) = \log_{10}A - \log_{10}B$

対数 logarithm

底　base

底10の場合
常用対数
common logarithm

$\log_{10}10^x \equiv x$

10^xのxを<u>ひろう</u>関数

x=1, $\log_{10}10 = 1$

$\log_{10}10^x = x = x\,(\log_{10}10)$

$x + y = \log_{10}10^{x+y} = \log_{10}(10^x 10^y)$

$x + y = \log_{10}10^x + \log_{10}10^y$

$\log_{10}(AB) = \log_{10}A + \log_{10}B$

$10^x = A$, $10^y = B$

$x - y = \log_{10}10^{x-y} = \log_{10}(10^x / 10^y)$

$x - y = \log_{10}10^x - \log_{10}10^y$

$\log_{10}(A/B) = \log_{10}\mathrm{A} - \log_{10}\mathrm{B}$

対数 logarithm

$\log_{10}10^x \equiv x$

10^xのxをひろう関数

底　base

底10の場合
常用対数
common logarithm

x=1, $\log_{10}10 = 1$

$\log_{10}10^x = x = x\,(\log_{10}10)$

$x + y = \log_{10}10^{x+y} = \log_{10}(10^x 10^y)$

$x + y = \log_{10}10^x + \log_{10}10^y$

$\log_{10}(AB) = \log_{10}A + \log_{10}B$

$10^x = A$, $10^y = B$

この２つの式,
試験でよく間違います。
これを間違えたら高校生レベル以下として落とします

$x - y = \log_{10}10^{x-y} = \log_{10}(10^x / 10^y)$

$x - y = \log_{10}10^x - \log_{10}10^y$

$\log_{10}(A/B) = \log_{10}A - \log_{10}B$

$u = 10^x$

$u^c = (10^x)^c$

$\log_{10} u^c = \log_{10} 10^{cx} = cx$

$= c \log_{10} 10^x = c \log_{10} u$

$\log_{10} u^c = c \log_{10} u$

$10^{\log_{10} x} = y$

両辺の$\log_{10}$をとる

$\log_{10}(10^{\log_{10} x}) = \log_{10} y$

$= \log_{10} x$ なので

$10^{\log_{10} x} = x$

$u = 10^x$

$u^c = (10^x)^c$

$\log_{10} u^c = \log_{10} 10^{cx} = cx$

$= c \log_{10} 10^x = c \log_{10} u$

$\log_{10} u^c = c \log_{10} u$

$10^{\log_{10} x} = y$

両辺の$\log_{10}$をとる

$\log_{10}(10^{\log_{10} x}) = \log_{10} y$

$= \log_{10} x$ なので

$10^{\log_{10} x} = x$

$u = 10^x$

$u^c = (10^x)^c$

$\log_{10} u^c = \log_{10} 10^{cx} = cx$

$= c \log_{10} 10^x = c \log_{10} u$

$$\log_{10} u^c = c \log_{10} u$$

$10^{\log_{10} x} = y$

両辺の$\log_{10}$をとる

$\log_{10}(10^{\log_{10} x}) = \log_{10} y$

$= \log_{10} x$ なので

$$10^{\log_{10} x} = x$$

これまで，10^xであたったが，$\log_a a^x = x$も定義できる。

$$x + y = \log_a a^{x+y}$$
$$x + y = \log_a a^x + \log_a a^y \qquad A = a^x$$
$$\log_a(AB) = \log_a A + \log_a B \qquad B = a^y$$

$$x - y = \log_a a^{x-y} = \log_a(a^x / a^y)$$
$$x - y = \log_a a^x - \log_a a^y \qquad A = a^x$$
$$\log_a(A / B) = \log_a A - \log_a B \qquad B = a^y$$

$u = a^x$

$u^c = (a^x)^c$

$\log_a u^c = \log_a a^{cx} = cx$

$= c \log_a a^x = c \log_a u$

$\log_a u^c = c \log_a u$

$a^{\log_a x} = y$

両辺の$\log_a$をとる

$\log_a(a^{\log_a x}) = \log_a y$

$= \log_a x$ なので

$a^{\log_a x} = x$

確認しましょう

$$\log_{10}(xy) =$$

$$\log_a(x/y) =$$

$$c\log_a x =$$

$$\log_{10} 10^x =$$

$$10^{\log_{10} x} =$$

$$\log_a a^y =$$

$$a^{\log_a y} =$$

確認しましょう

$$\log_{10}(xy) = \log_{10} x + \log_{10} y$$

$$\log_a(x/y) = \log_a x - \log_a y$$

$$c \log_a x = \log_a x^c$$

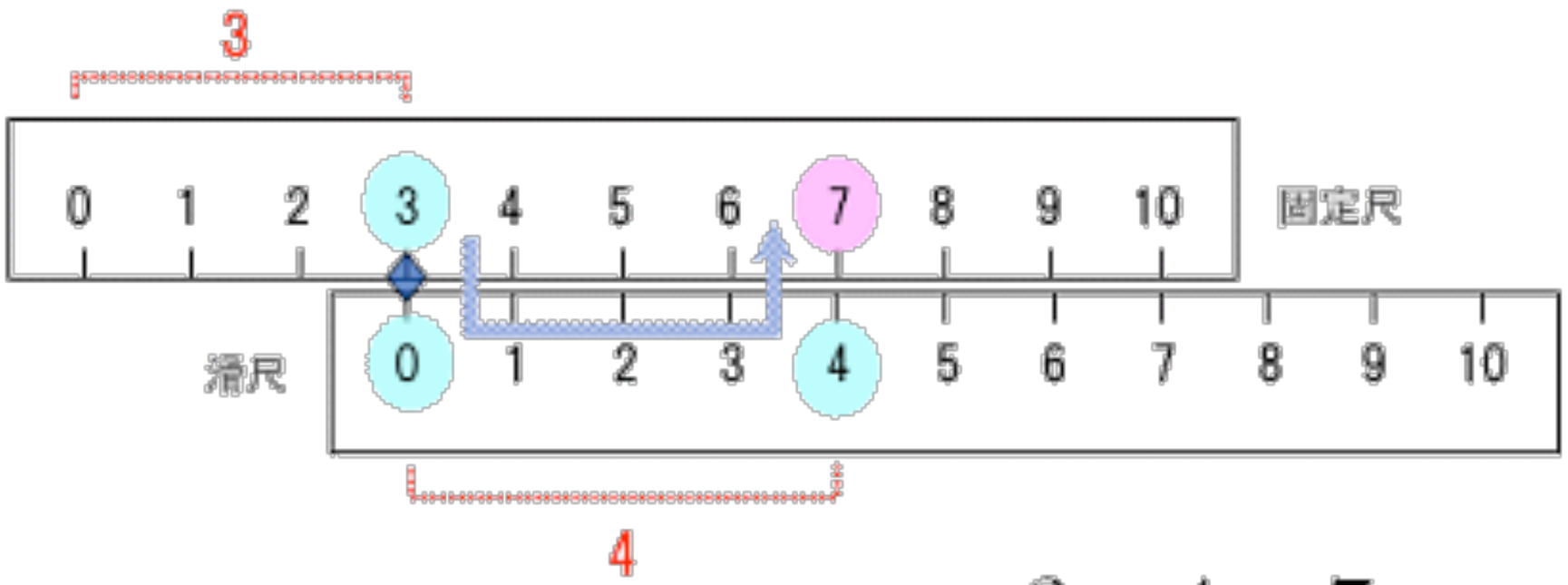
$$\log_{10} 10^x = x$$

$$10^{\log_{10} x} = x$$

$$\log_a a^y = y$$

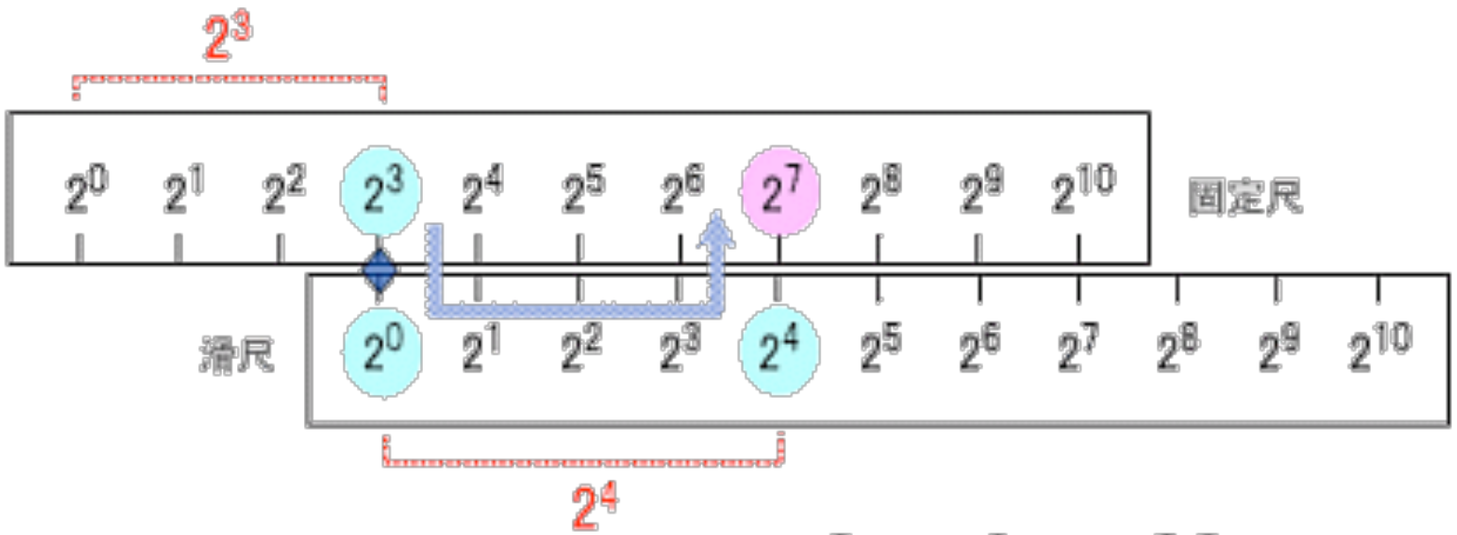
$$a^{\log_a y} = y$$

計算尺



$$3+4=7$$

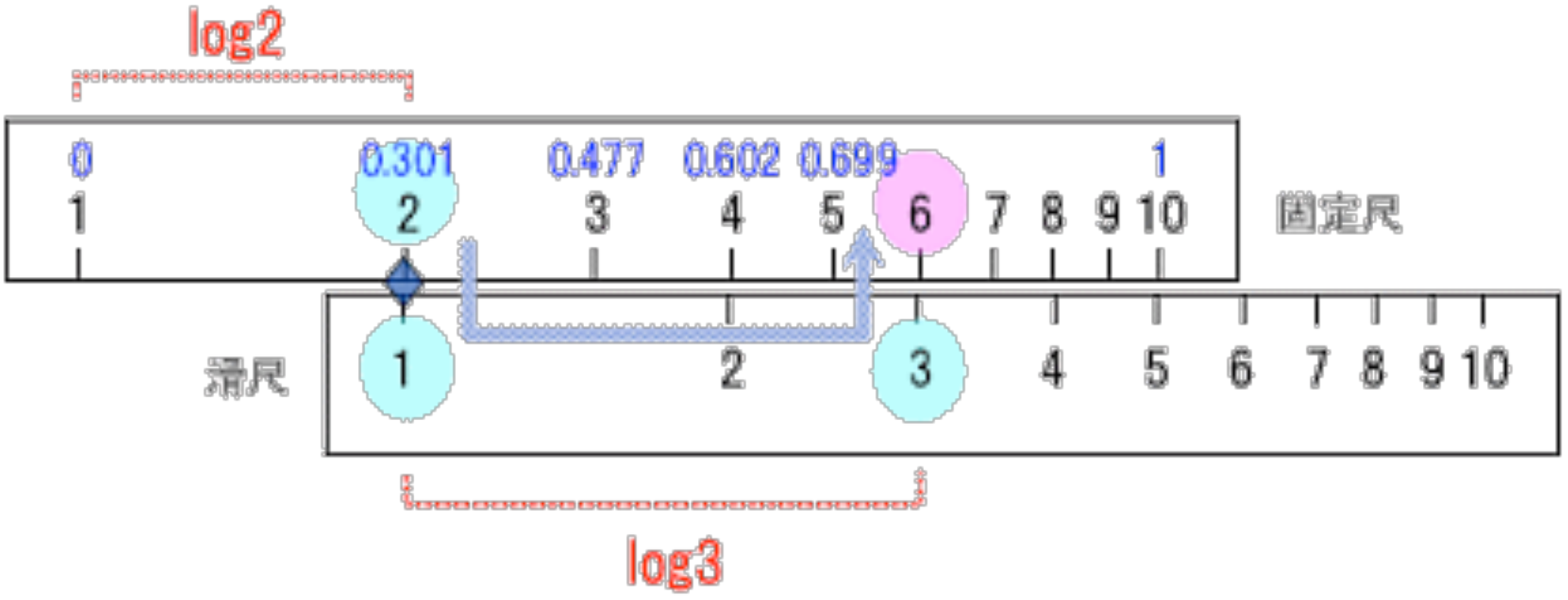
上の例でみていきます。固定尺側で足される数の「3」に対して「滑（すべり）尺」のスタート地点の「0」をあわせ、足す数の「4」をたどって合致する値の「7」を見合わせます。これによって、「3」の長さに「4」の長さが足し合わされた値が分かることになります。
この図は説明のための仮のもので、実際の計算尺では、長さの制約から暗算でできる程度のものしか入れられないため、足し算の機能は通常は持っていません。ですが、土台にあって隠れているのはこの値を足し引きする機能です。



次に目盛りの値を、ナマの数値そのものから**指数**に変えてみます（この計算尺も説明のための仮のものです）。すると、指数法則を上記の和の機能にのせることで、指数の足し算から元の数の掛け算ができることになります。

$$8\times16=128$$

$$2^3\times2^4=2^{3+4}=2^7$$



$$\log 2 + \log 3$$
$$= \log(2 \times 3) = \log 6$$

今度はその目盛りの値を**対数**に変えてみます（これが実際の計算尺です）。目盛りに表示されているのは「真数（下段の値）」であるため、幅が 歪んでいるようにみえますが、対数値（上段の青字）としては、きちんと均等に刻まれているため、上記の機能はそのまま保たれています。これによって、元の 値の対数をとり、対数の和の公式を通じて、元の真数の掛け算ができるというわけです。単純な仕組みですが、素晴らしい発想ですね。

代数方程式の解

- $ax+b=0 \qquad x = -b/a$
- $ax^2 + bx + c = 0$
- $x^2 + (b / a)x + c / a = 0$
- $[x + (b /2a)]^2 = (b /2a)^2 - c / a = (b^2 - 4ac) /4a^2$
- $x + (b /2a) = \pm [b^2 - 4ac]^{1/2} / (2a)$
- $x = \{-b \pm [b^2 - 4ac]^{1/2} \} / (2a)$

４次までは解の公式がある。

（５次方程式の解の公式はない。http://mathworld.wolfram.com/QuinticEquation.html）

Cardanoの方法　３次方程式の解の公式

（mathword.wolfram.comの関連サイト）http://mathworld.wolfram.com/CubicFormula.html

余談であるが，この式から虚数*i*が世間に認められた。それまでは本当に虚の数だと思われていた。

Ferrariの方法　４次方程式の解の公式

（mathworld.wolfram.comの関連サイト）http://mathworld.wolfram.com/QuarticEquation.html

数値解は後に証明する。

微分・積分と物理化学

切っても切れない仲

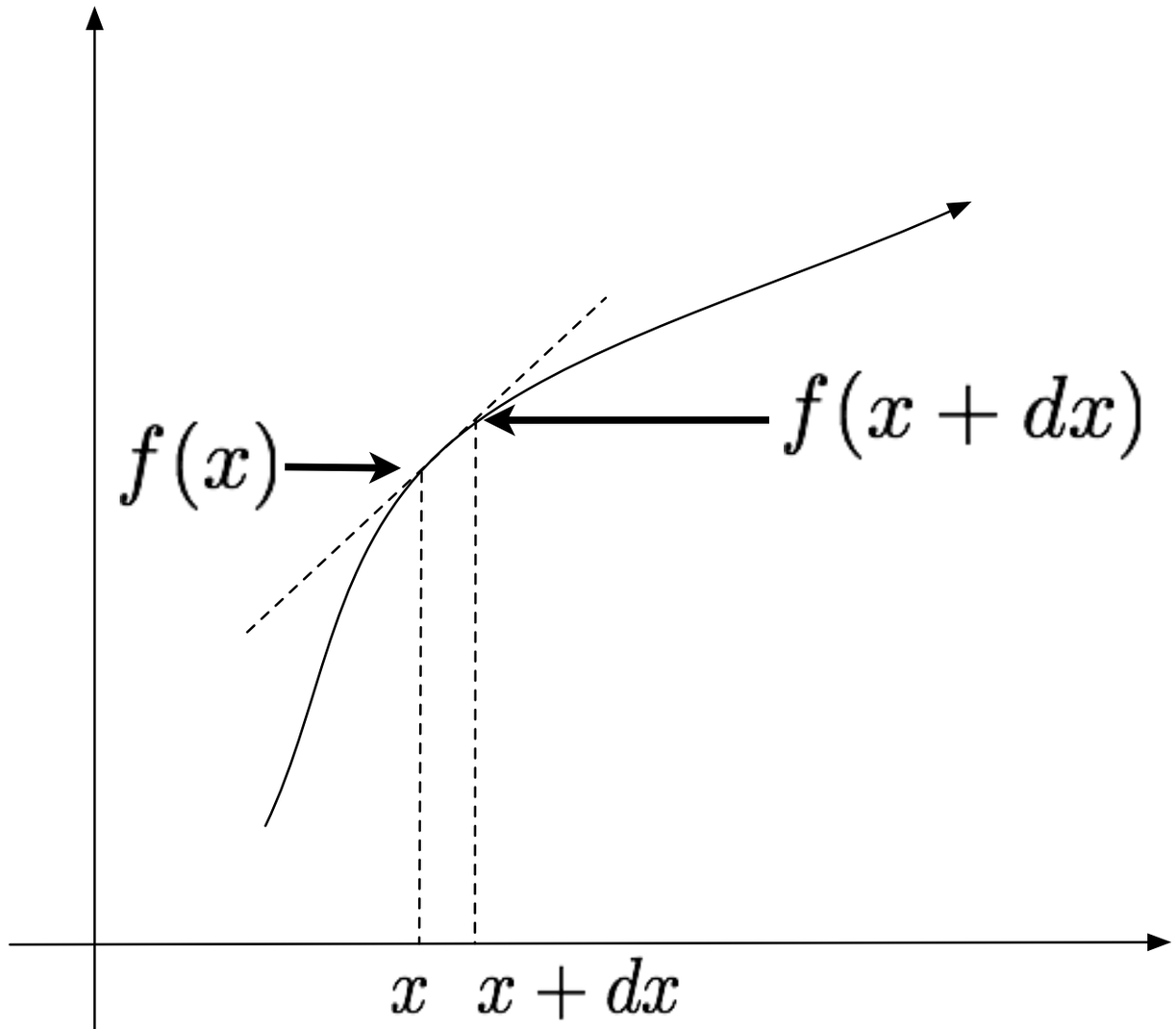
今さら公式憶える？
定義から導きましょう！！

…
物理化学で最も脅威を憶える点は，習ったことがないか，たとえ習ったとしても忘れてしまっている数学を遠慮なく使うことであろう。

…
物理化学の講義を何年もした経験から，物理化学のトピックを提示する前にそこで使う数学を復習するのが役に立つことが解った。

マッカリー・サイモン　物理化学　序

微分

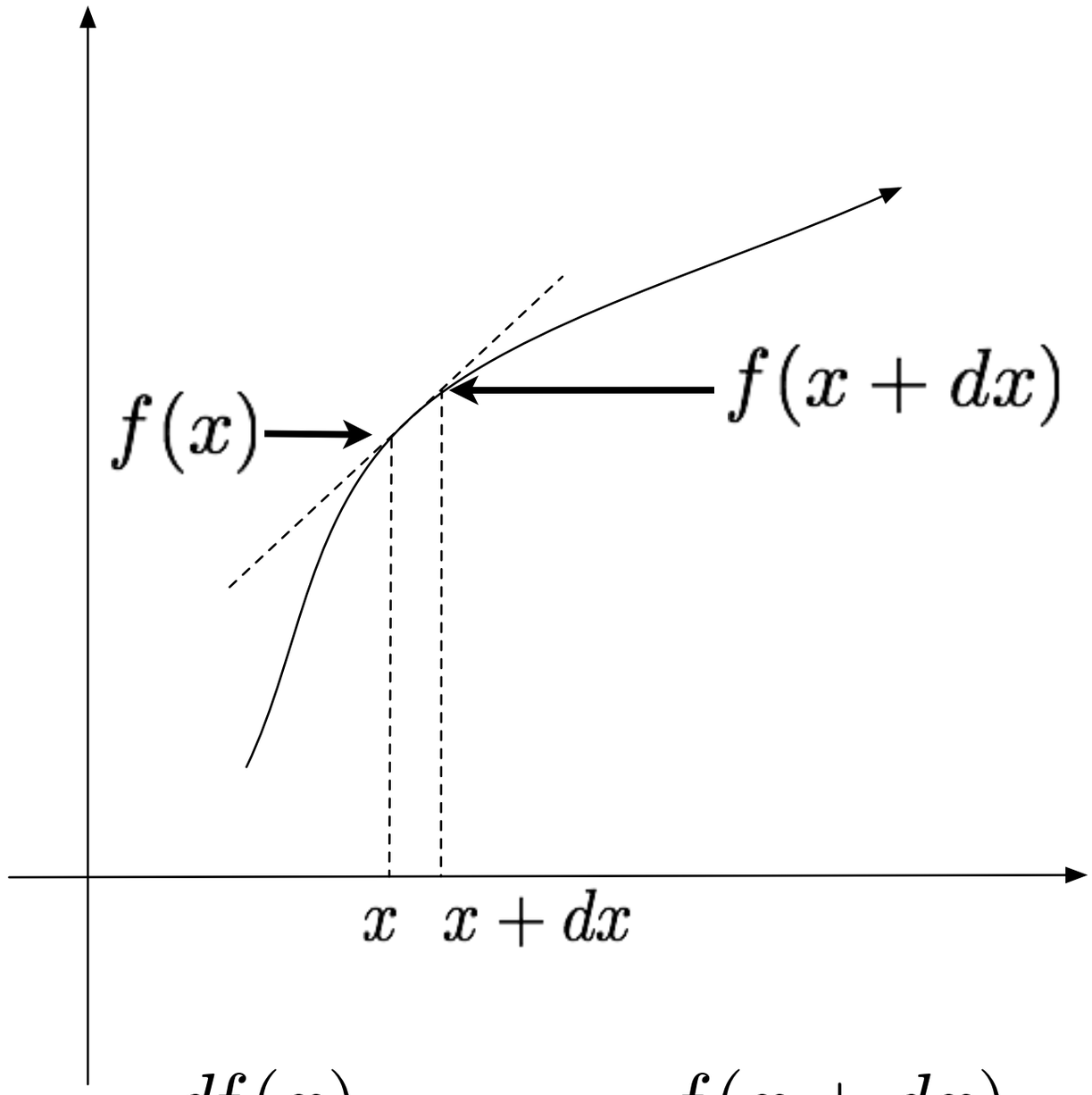


$$f'(x) = \frac{df(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{x + dx - x}$$

$$= \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

例：$f(x) = A,\ f(x) = ax, f(x) = ax^2$

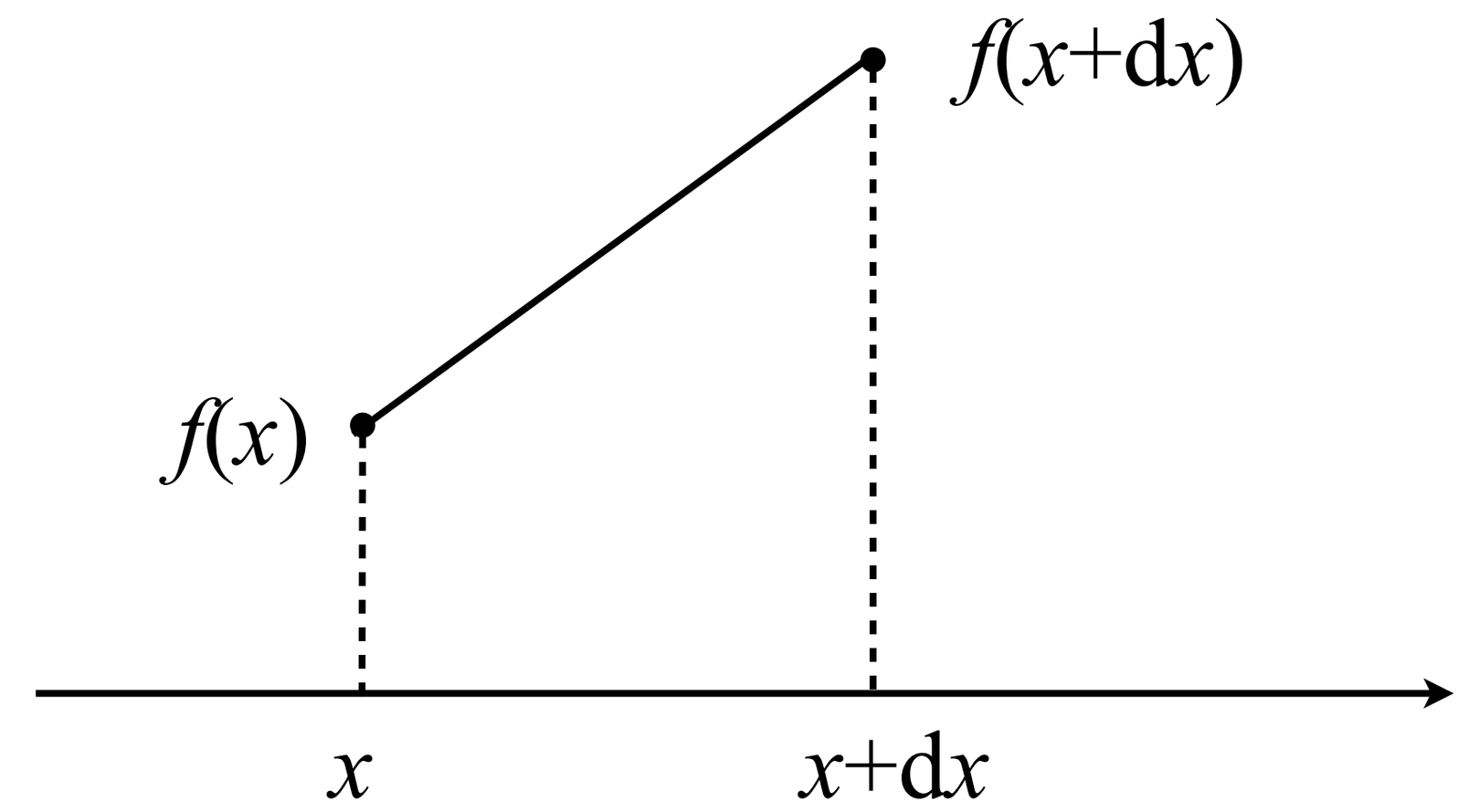
微分



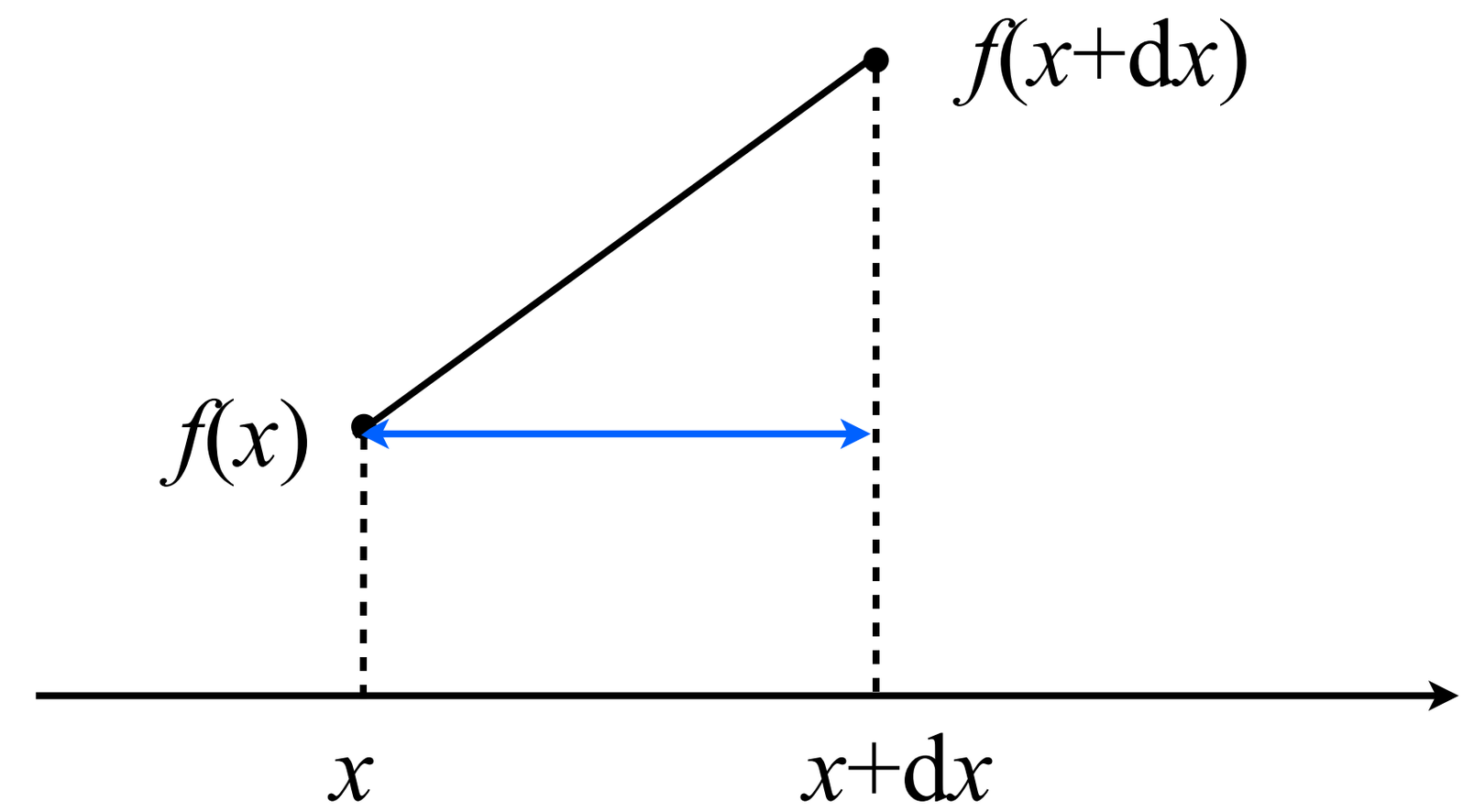
$$f'(x) = \frac{df(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{x + dx - x}$$

$$= \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

例：$f(x) = A,\ f(x) = ax, f(x) = ax^2$

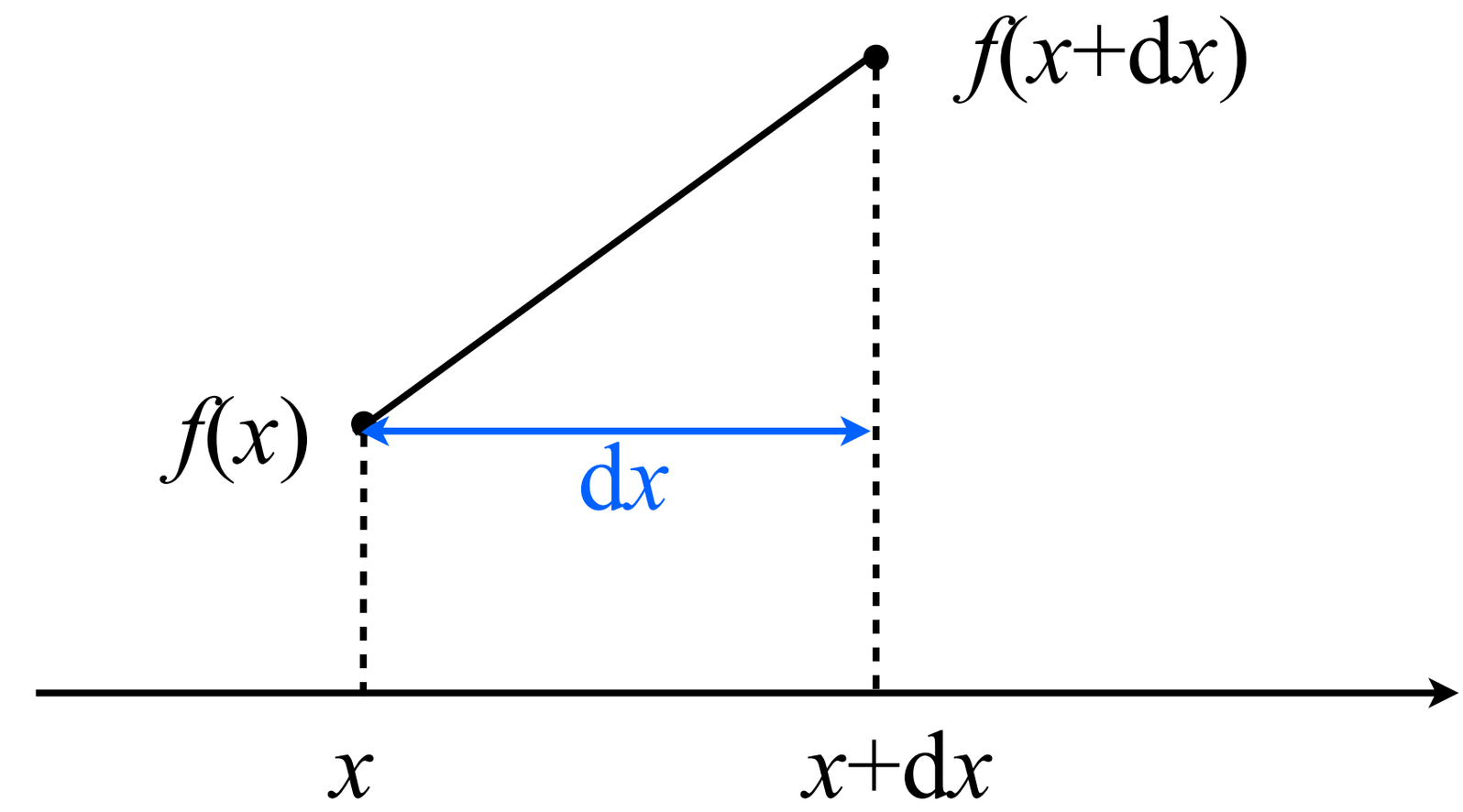


$$
\begin{aligned}
f'(x) &= \frac{df(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{x + dx - x} \\
&= \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}
\end{aligned}
$$



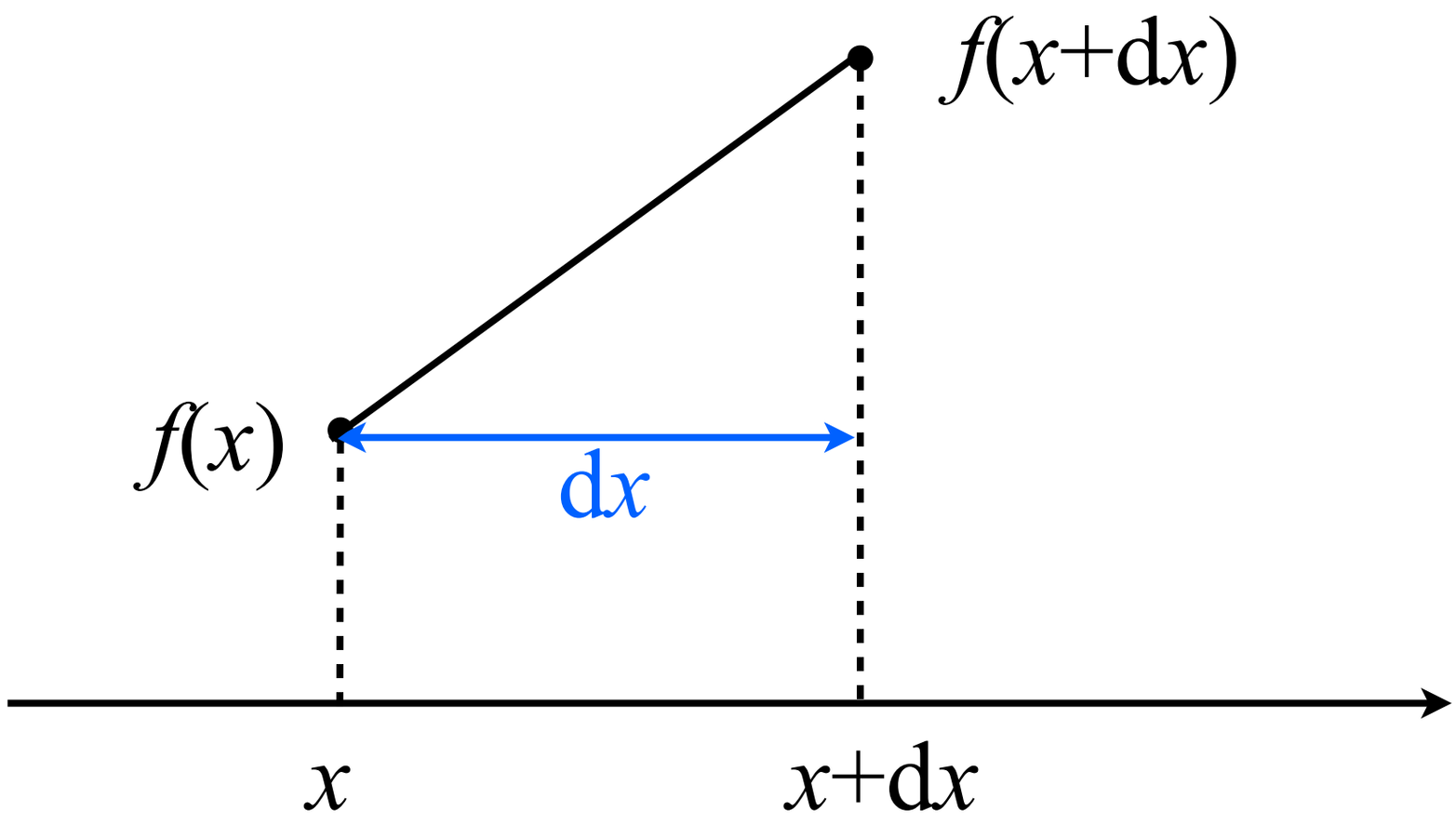
$$f'(x) = \frac{df(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{x + dx - x}$$

$$= \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$



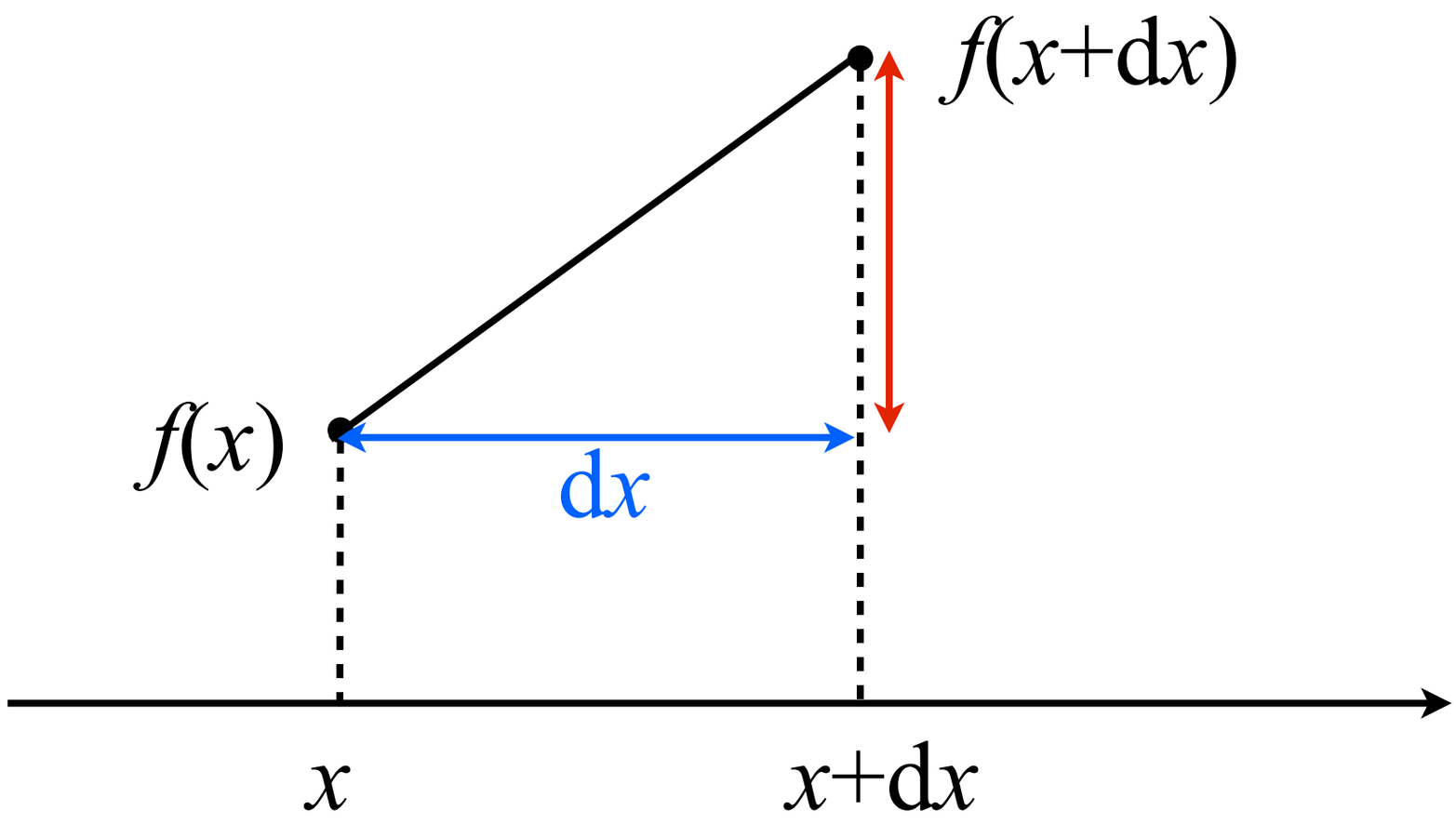
$$f'(x) = \frac{df(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{x + dx - x}$$

$$= \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$



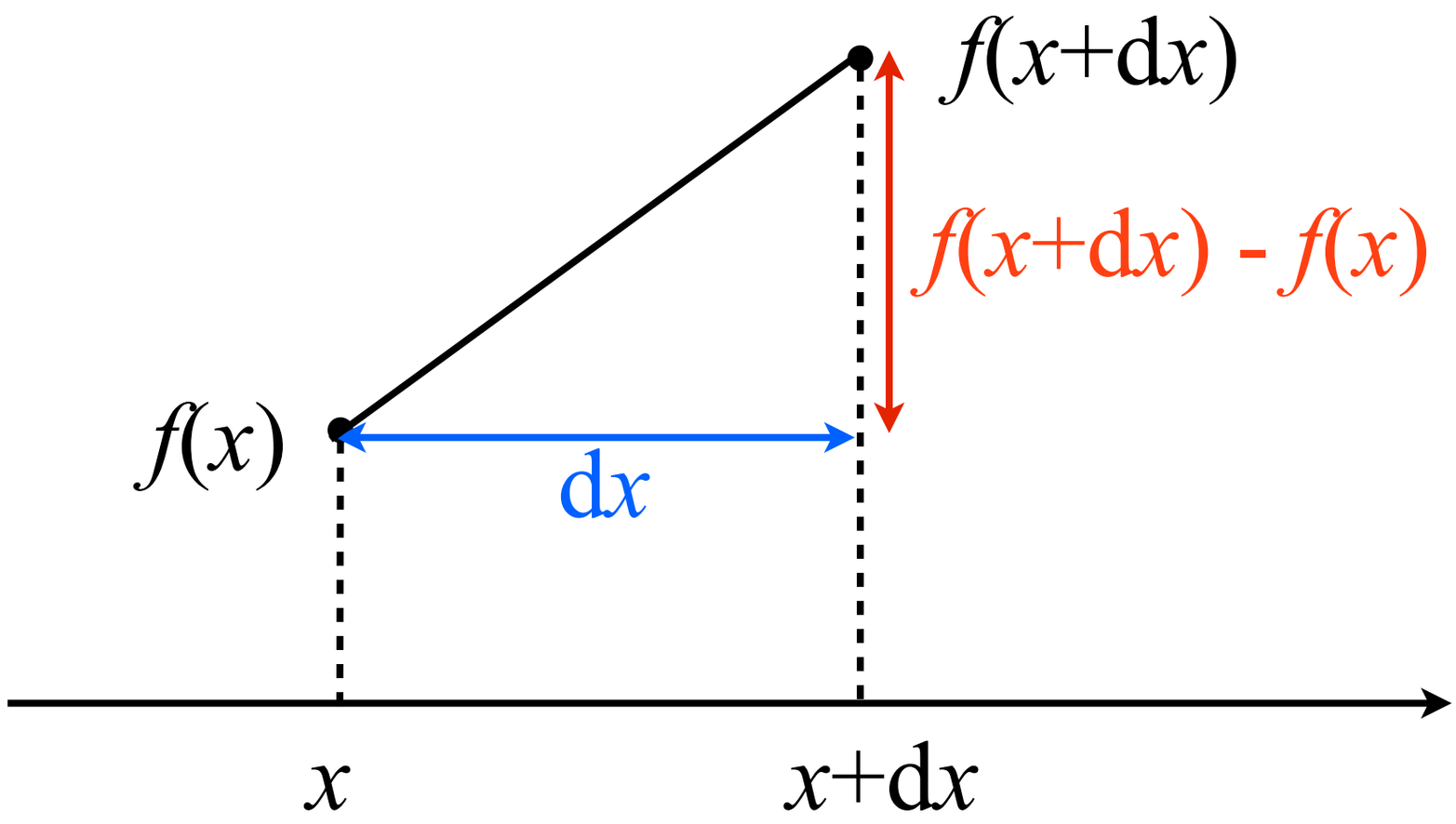
$$f'(x) = \frac{df(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{x + dx - x}$$

$$= \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$



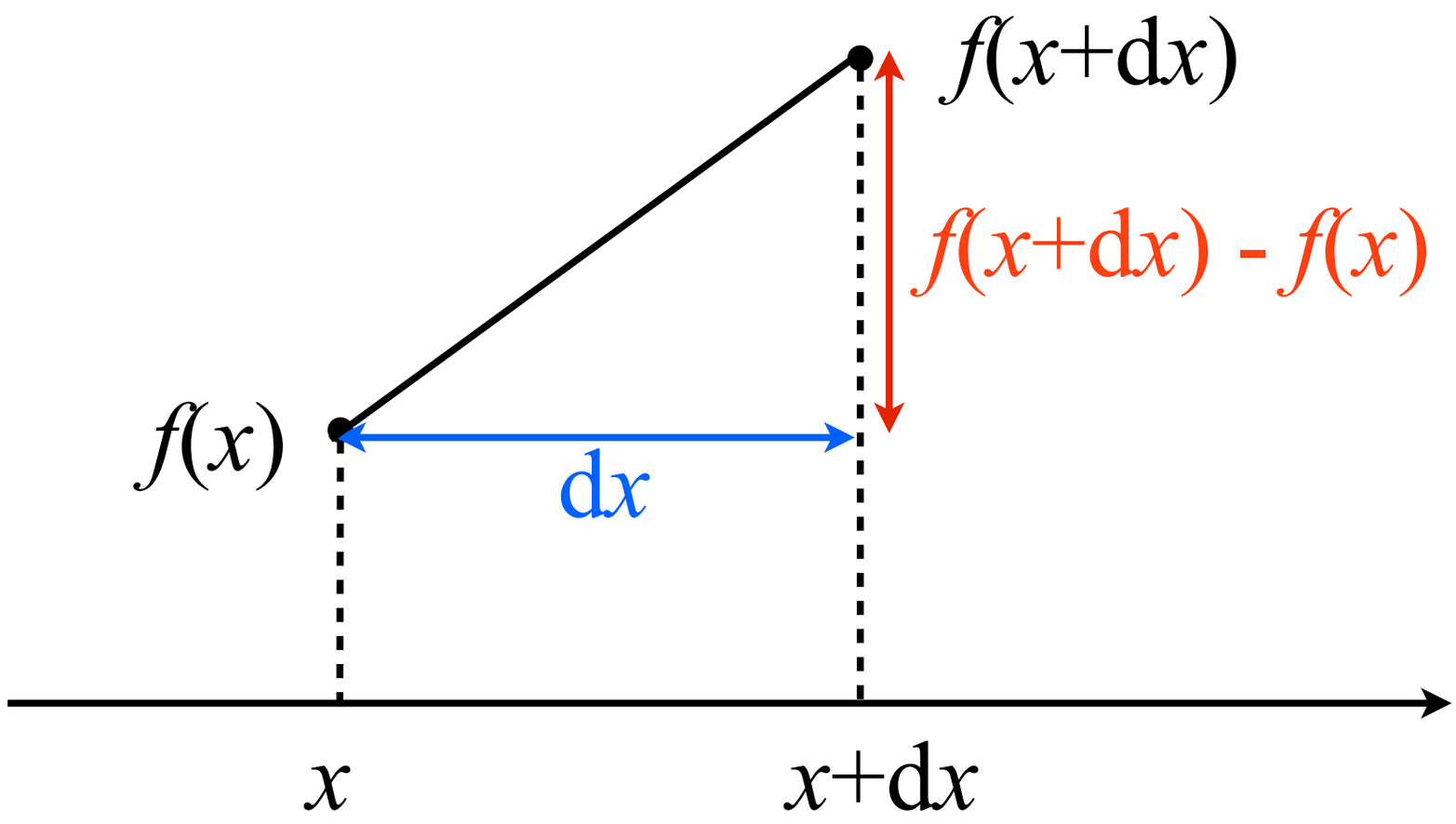
$$f'(x) = \frac{df(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{x + dx - x}$$

$$= \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$



$$f'(x) = \frac{df(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{x + dx - x}$$

$$= \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$



$$f'(x) = \frac{df(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{x + dx - x}$$

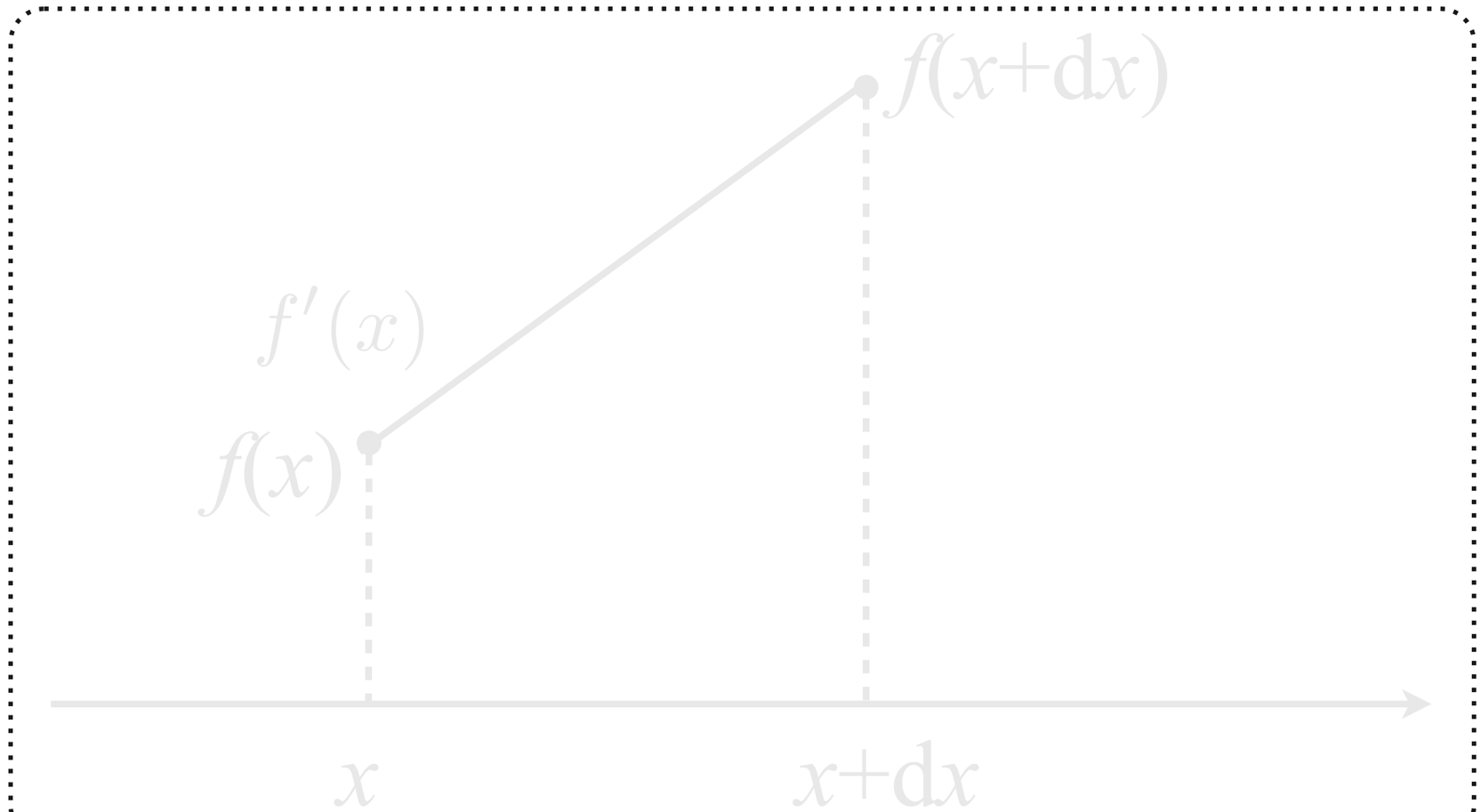
$$= \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

えいやっとをlimはずす

$$f(x+dx) \simeq f(x) + f'(x)dx$$

この関係は今後よく使います　　傾き×距離

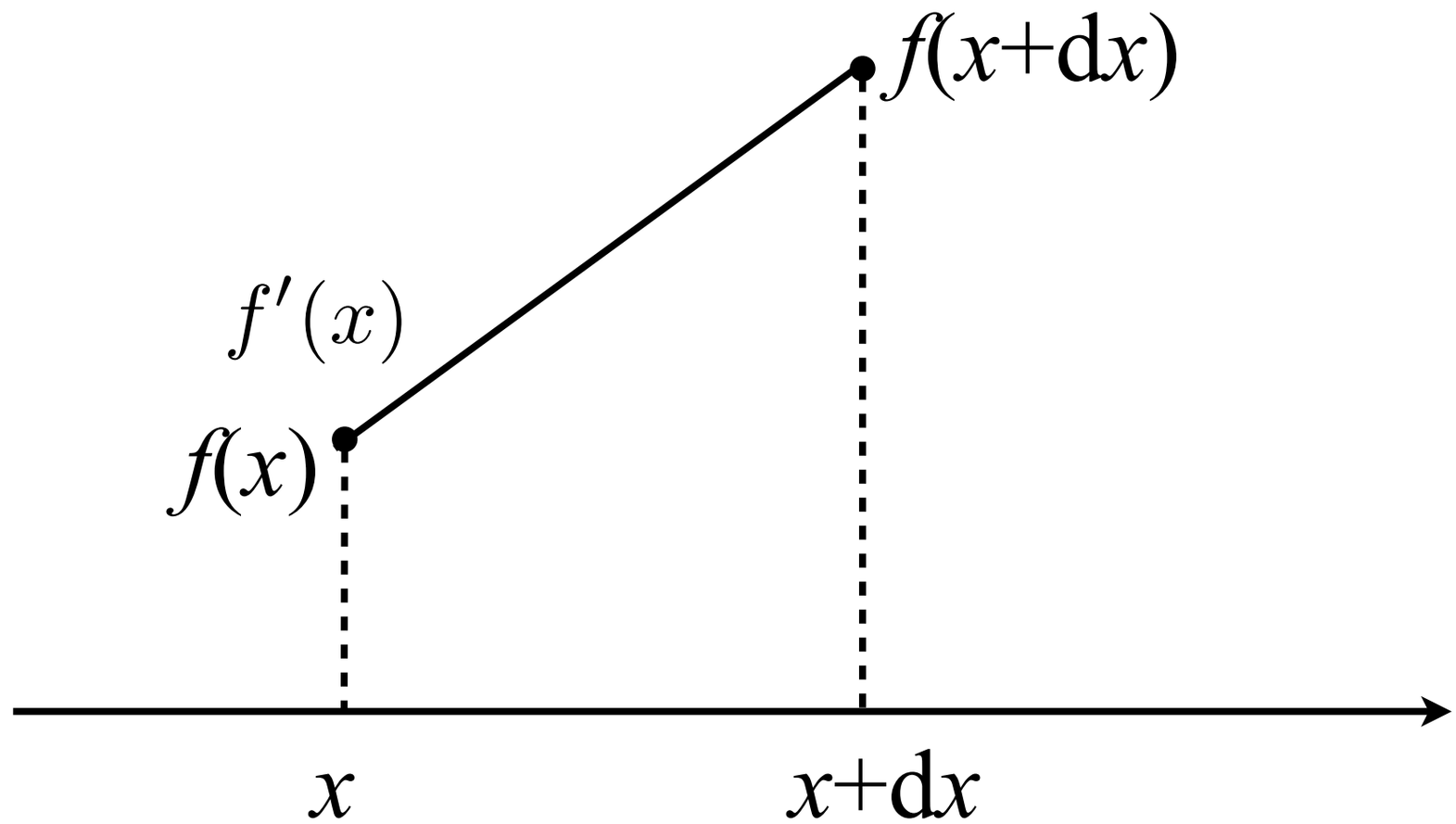


$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

えいやっとをlimはずす

$$f(x+dx) \simeq f(x) + f'(x)dx$$

この関係は今後よく使います　　傾き×距離

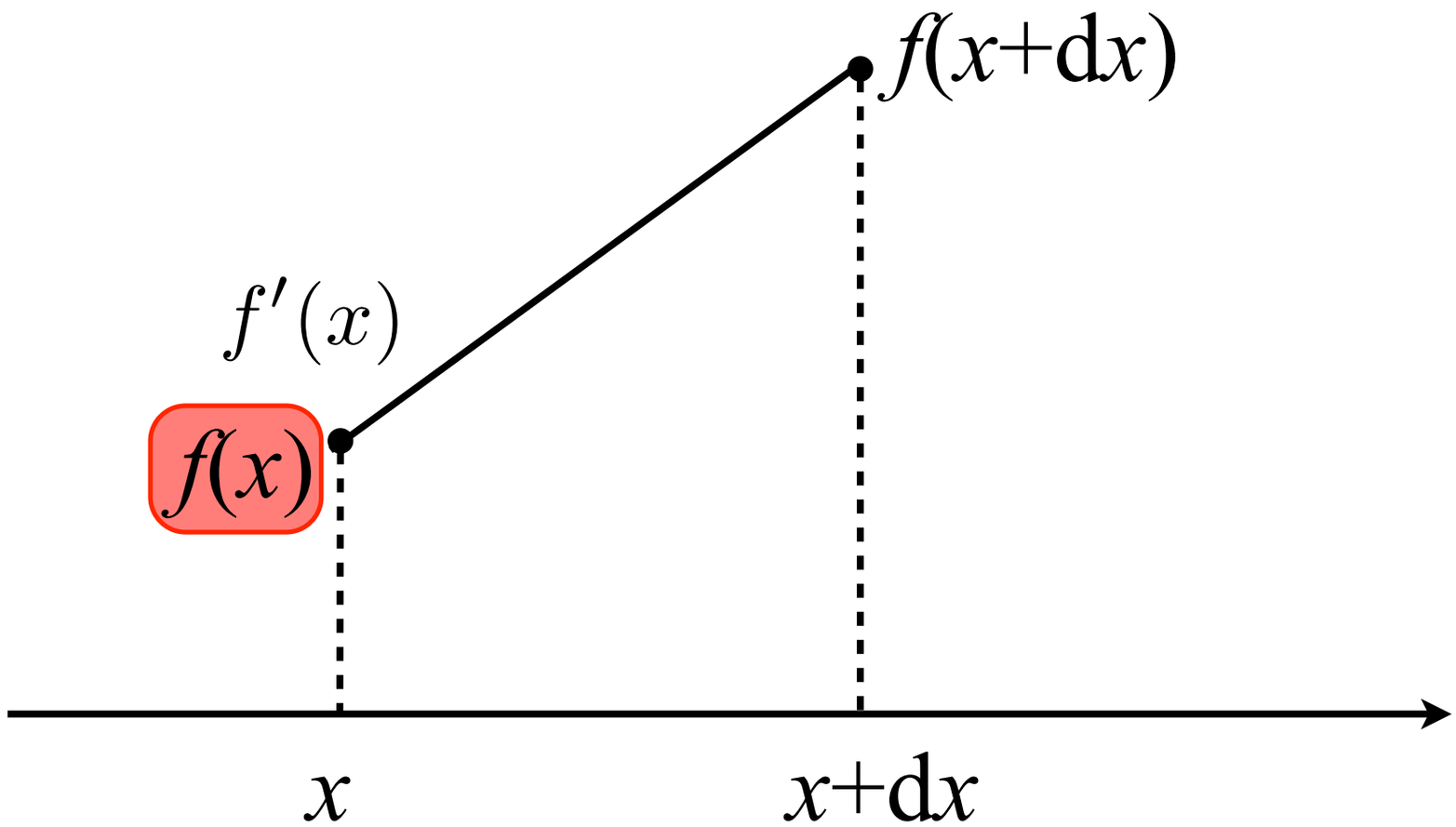


$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

えいやっとをlimはずす

$$f(x+dx) \simeq f(x) + f'(x)dx$$

この関係は今後よく使います　　傾き×距離

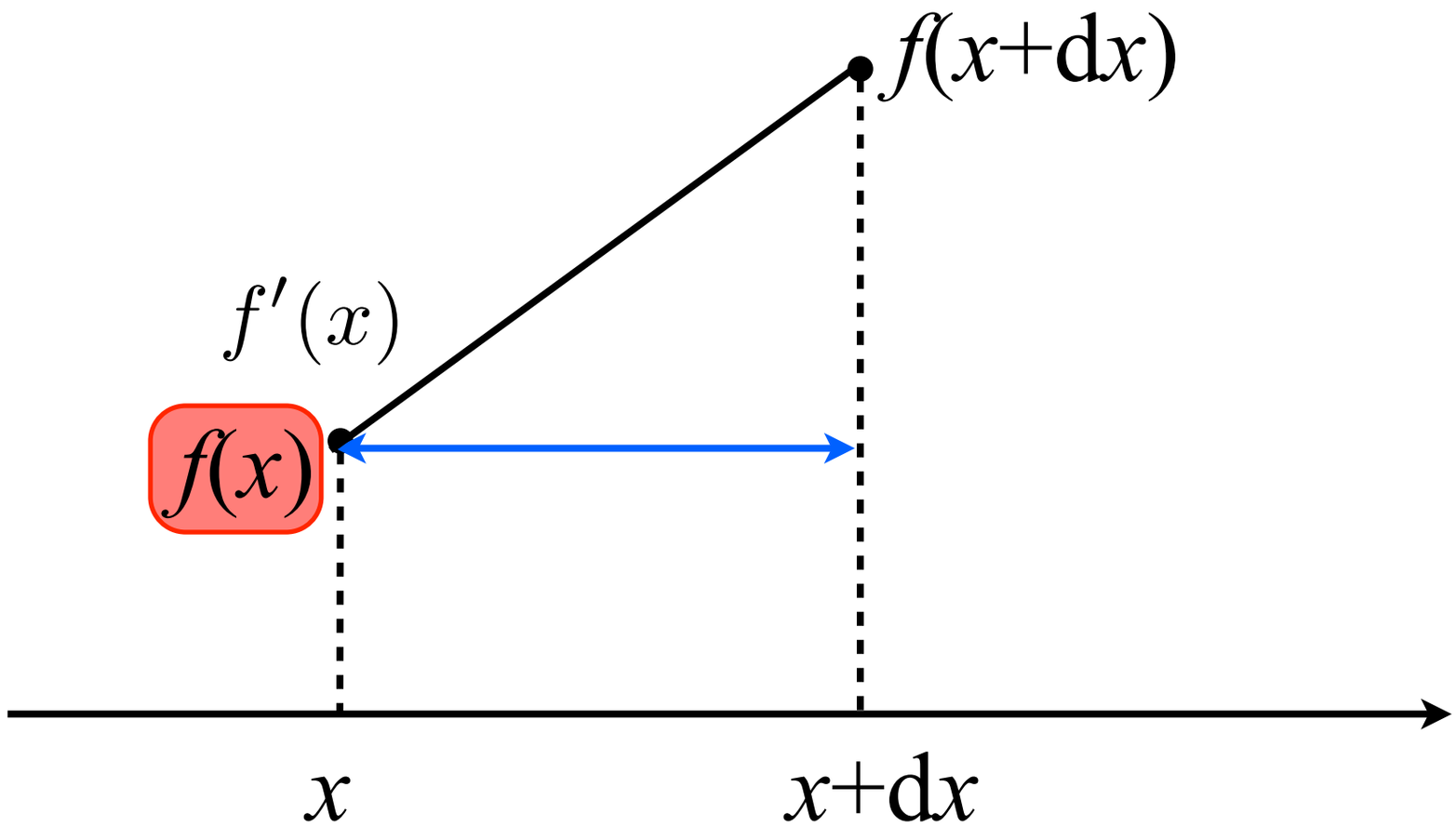


$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

えいやっとをlimはずす

$$f(x+dx) \simeq f(x) + f'(x)dx$$

この関係は今後よく使います　　傾き×距離

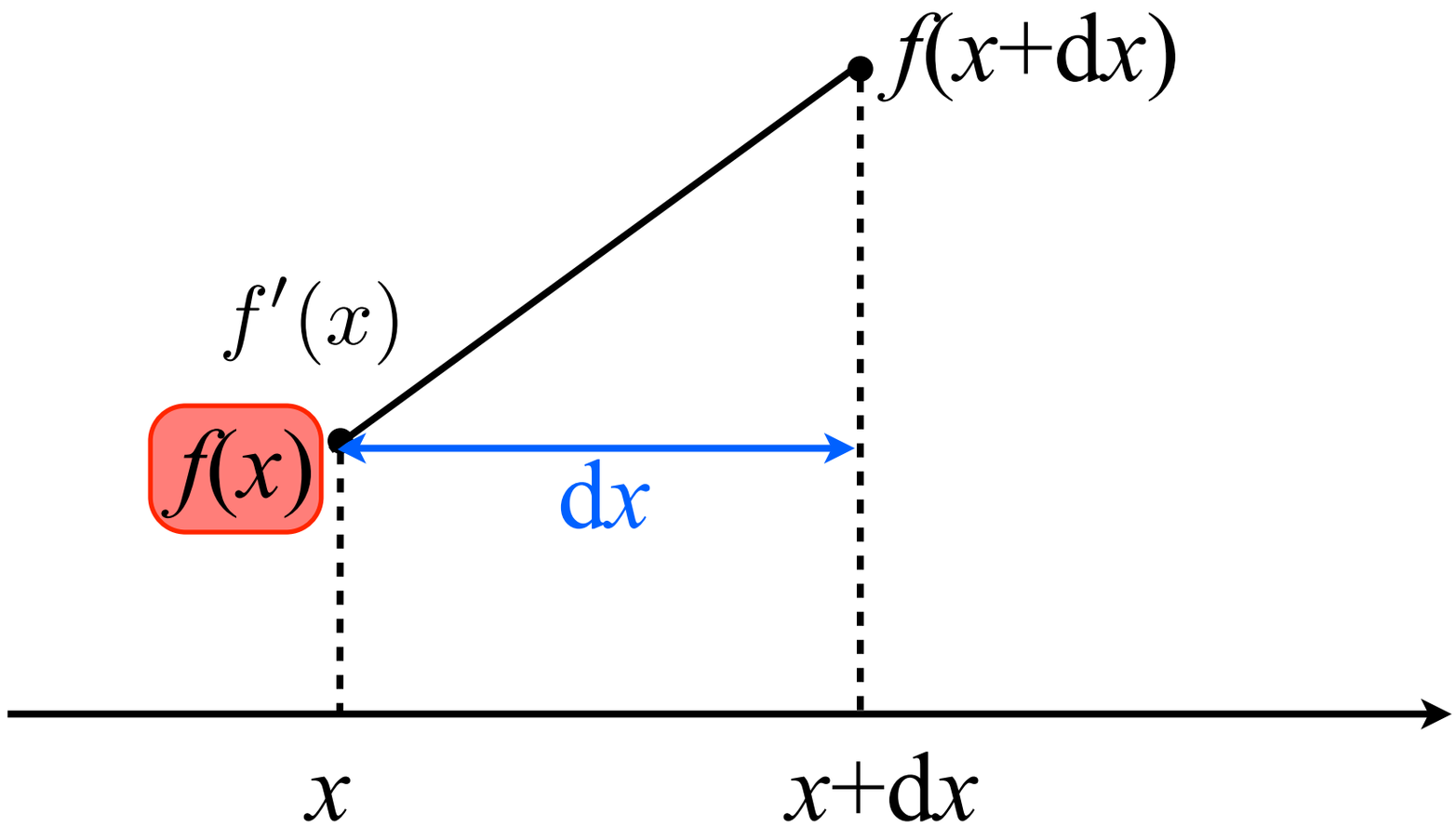


$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

えいやっとをlimはずす

$$f(x+dx) \simeq f(x) + f'(x)dx$$

この関係は今後よく使います　　傾き×距離

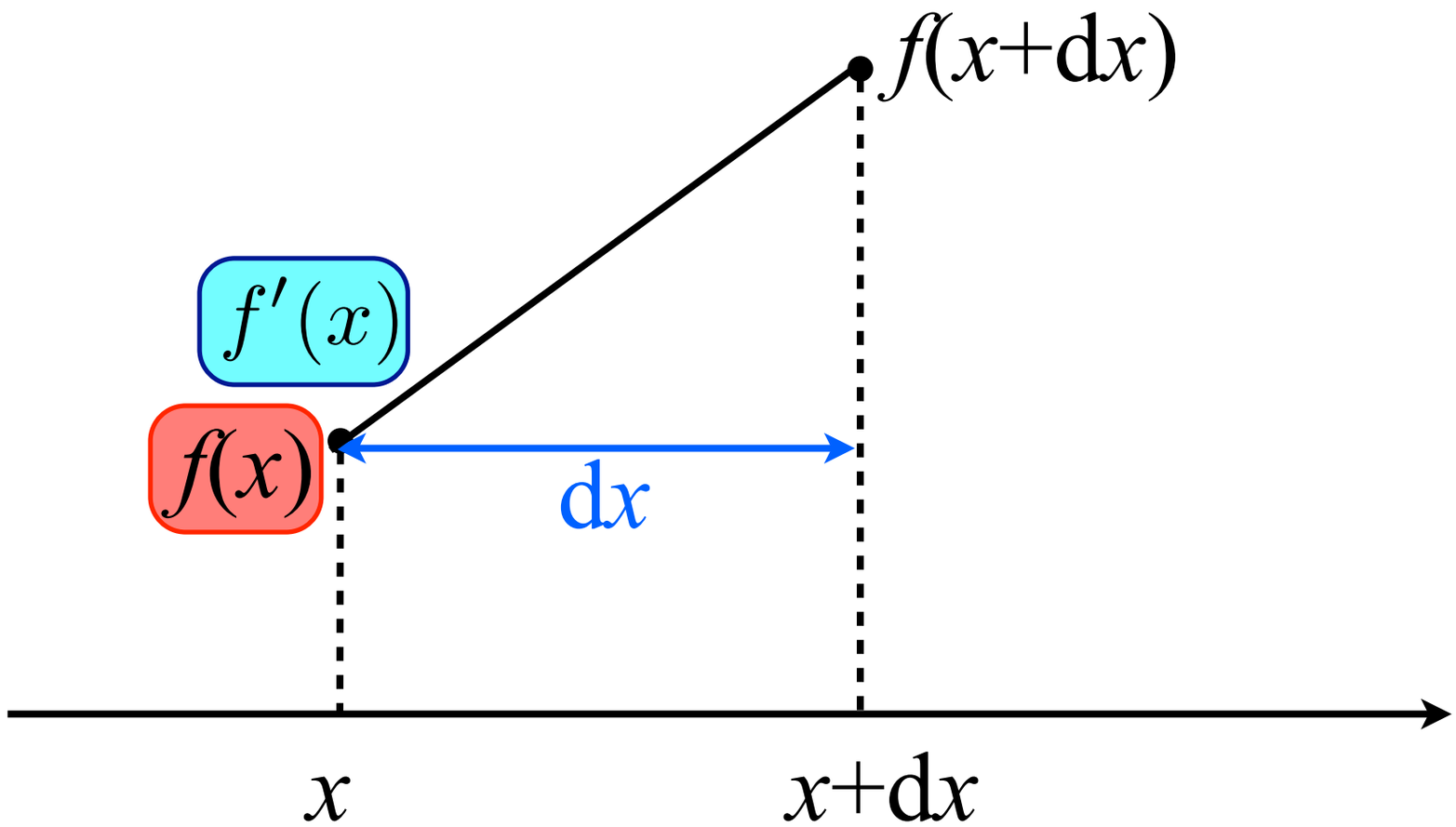


$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

えいやっとをlimはずす

$$f(x+dx) \simeq f(x) + f'(x)dx$$

この関係は今後よく使います　　傾き×距離

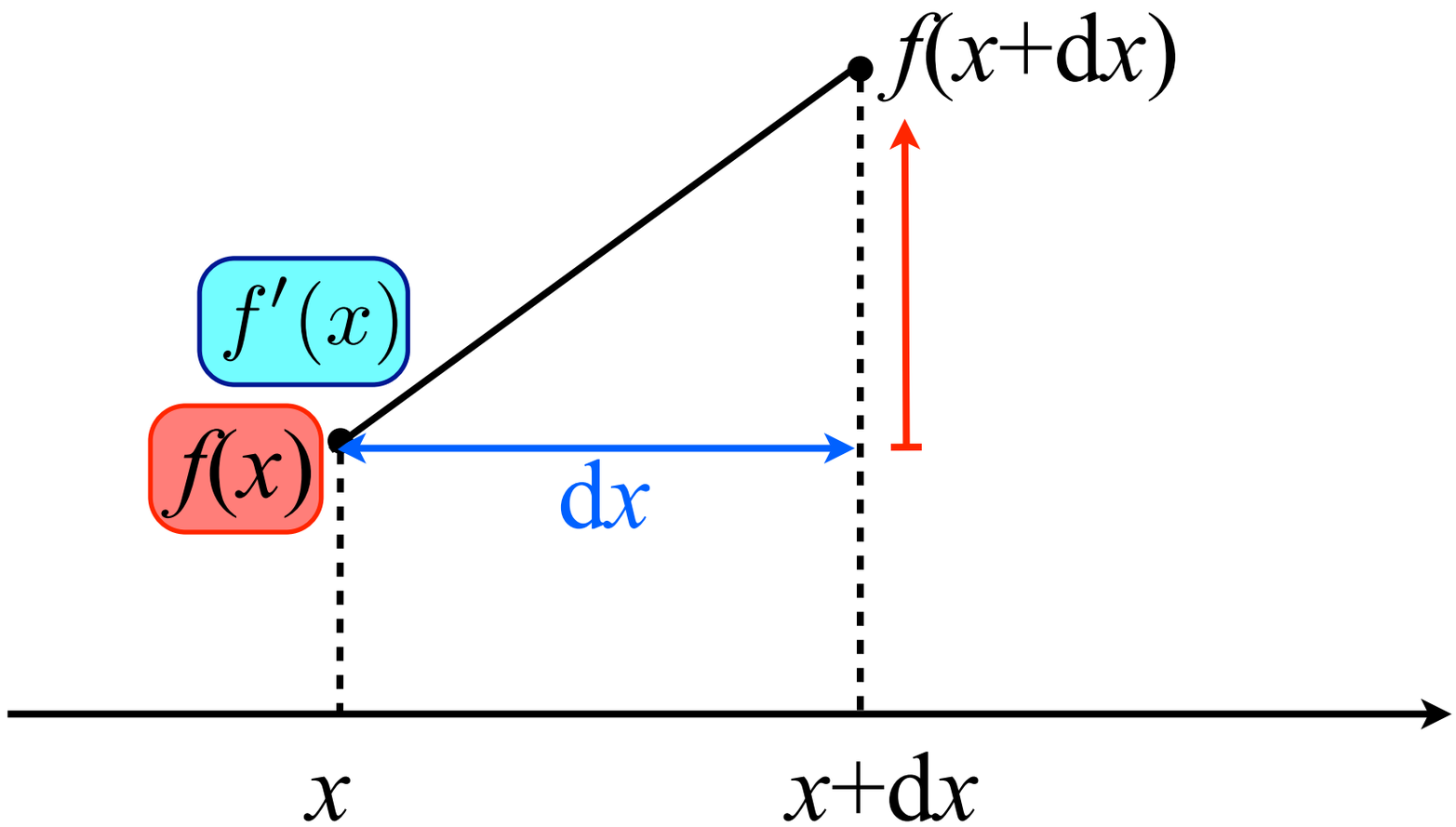


$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

えいやっとをlimはずす

$$f(x+dx) \simeq f(x) + f'(x)dx$$

この関係は今後よく使います　　傾き×距離

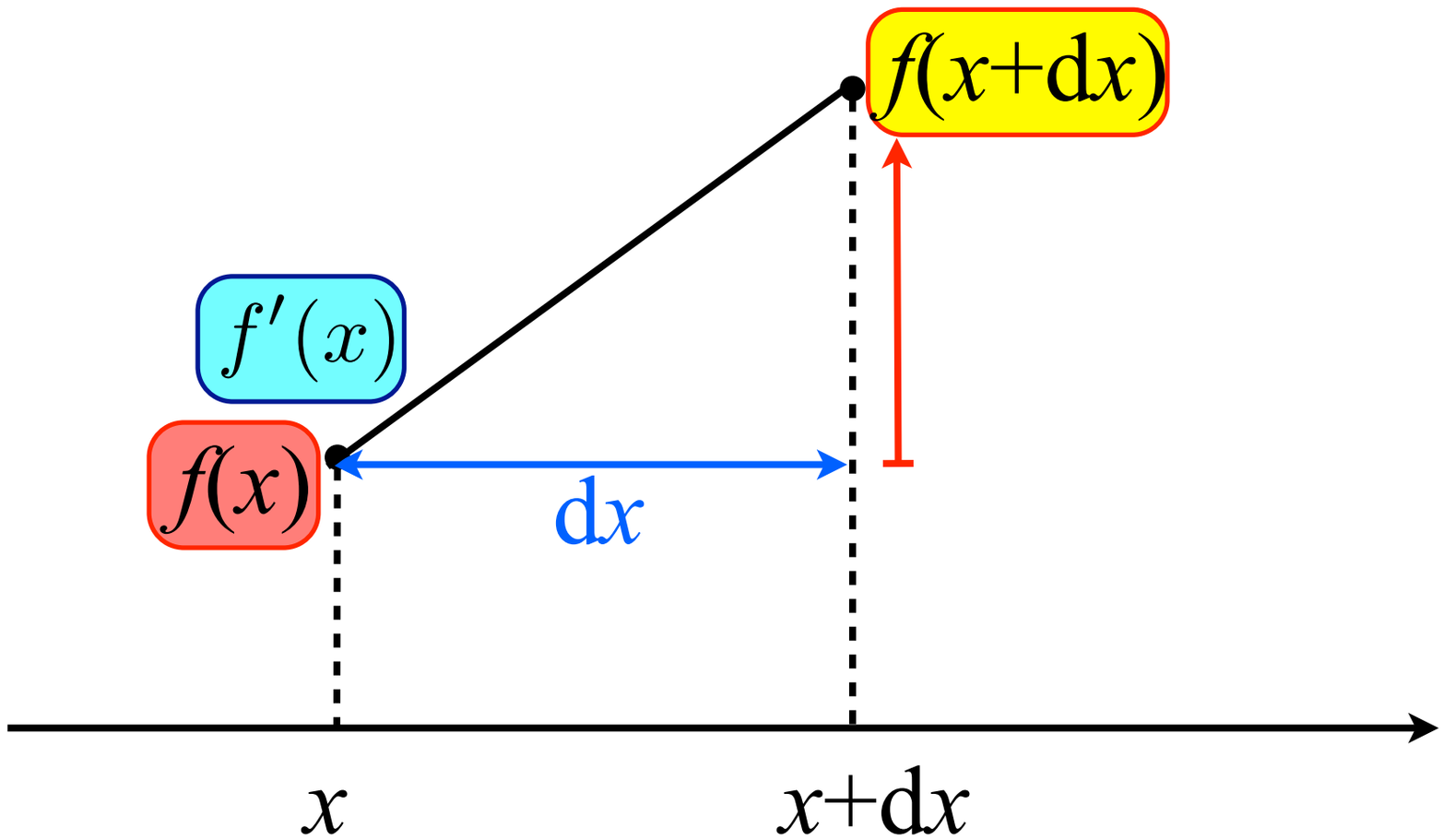


$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

えいやっとをlimはずす

$$f(x+dx) \simeq f(x) + f'(x)dx$$

この関係は今後よく使います　　傾き×距離



練習問題：微分の定義からd$f(x)$/dxを求めなさい

$$f(x) = x$$

練習問題：微分の定義からd$f(x)$/dxを求めなさい

$$f(x) = x$$

$$f(x+dx) - f(x) = (x+dx) - x = dx$$

$$\frac{df(x)}{dx} = f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx} = 1$$

練習問題：微分の定義からd$f(x)$/dxを求めなさい

$$f(x) = x^2$$

練習問題：微分の定義からd*f*(*x*)/d*x*を求めなさい

$$f(x) = x^2$$

$$f(x+dx) - f(x) = (x+dx)^2 - x^2 = 2xdx + (dx)^2$$

$$\frac{df(x)}{dx} = f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

$$= \lim_{dx \to 0} \frac{2xdx + (dx)^2}{dx} = \lim_{dx \to 0} (2x + dx)$$

$$= 2x$$

練習問題：微分の定義からd$f(x)$/dxを求めなさい

$$f(x) = x^3$$

練習問題：微分の定義からd$f(x)$/dxを求めなさい

$$f(x) = x^3$$

$$f(x+dx) - f(x) = (x+dx)^3 - x^3 = 3x^2dx + 3x(dx)^2 + (dx)^3$$

$$\frac{df(x)}{dx} = f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx}$$

$$= 3x^2$$

dx, $(dx)^2$ の項はゼロになる

練習問題：微分の定義からd$f(x)$/dxを求めなさい

$$f(x) = x^n$$

$$(x+dx)^n = (x+dx)(x+dx)(x+dx)....(x+dx)$$

n項のかけ算からdxを０項だけ選ぶ方法:　1通り

n項のかけ算からdxを１つだけを選ぶ方法:　n通り

n項のかけ算からdxを２つだけ選ぶ方法: ${}_nC_2$通り

練習問題：微分の定義からd$f(x)$/dxを求めなさい

$$f(x) = x^n$$

$$(x+dx)^n = (x+dx)(x+dx)(x+dx)....(x+dx)$$

n項のかけ算からdxを０項だけ選ぶ方法:　1通り

n項のかけ算からdxを１つだけを選ぶ方法:　n通り

n項のかけ算からdxを２つだけ選ぶ方法: ${}_nC_2$通り

練習問題：微分の定義からd*f*(*x*)/d*x*を求めなさい

$$f(x) = x^n$$

$$(x+dx)^n = (x+dx)(x+dx)(x+dx)....(x+dx)$$

*n*項のかけ算から*dx*を０項だけ選ぶ方法:　1通り

*n*項のかけ算からd*x*を１つだけを選ぶ方法:　*n*通り

*n*項のかけ算から*dx*を２つだけ選ぶ方法: ${}_nC_2$通り

練習問題：微分の定義からd$f(x)$/dxを求めなさい

$$f(x) = x^n$$

$$(x+dx)^n = (x+dx)(x+dx)(x+dx)....(x+dx)$$

n項のかけ算からdxを０項だけ選ぶ方法:　1通り

n項のかけ算からdxを１つだけを選ぶ方法:　n通り

n項のかけ算からdxを２つだけ選ぶ方法: ${}_nC_2$通り

練習問題：微分の定義からd*f*(*x*)/d*x*を求めなさい

$$f(x) = x^n$$

$$(x+dx)^n = (x+dx)(x+dx)(x+dx)....(x+dx)$$

*n*項のかけ算から*dx*を０項だけ選ぶ方法:　1通り

*n*項のかけ算からd*x*を１つだけを選ぶ方法:　*n*通り

*n*項のかけ算から*dx*を２つだけ選ぶ方法: ${}_nC_2$通り

練習問題：微分の定義からd*f*(*x*)/d*x*を求めなさい

$$
\begin{aligned}
f(x) &= x^n \\
f(x+dx) - f(x) &= (x+dx)^n - x^n = {}_nC_1 x^{n-1} dx + {}_nC_2 x^{n-2} (dx)^2 + ... \\
&= nx^{n-1} dx + ... \\
\frac{df(x)}{dx} &= f'(x) = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx) - f(x)}{dx} = nx^{n-1}
\end{aligned}
$$

$$(x+dx)^n = (x+dx)(x+dx)(x+dx)....(x+dx)$$

*n*項のかけ算から*dx*を０項だけ選ぶ方法:　1通り

*n*項のかけ算からd*x*を１つだけを選ぶ方法:　*n*通り

*n*項のかけ算から*dx*を２つだけ選ぶ方法: ${}_nC_2$通り

練習問題：微分の定義から$\mathrm{d}f(x)/\mathrm{d}x$を求めなさい

$$f(x) = \frac{1}{x} = x^{-1}$$

練習問題：微分の定義からd$f(x)$/dxを求めなさい

$$f(x) = \frac{1}{x} = x^{-1}$$

$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \left[\frac{1}{x+dx} - \frac{1}{x} \right] / dx = \frac{x - (x+dx)}{(x+dx)x} / dx$$

$$= \lim_{dx \to 0} \frac{-1}{(x+dx)x} = -\frac{1}{x^2}$$

練習問題：微分の定義からd$f(x)$/dxを求めなさい

$$f(x) = \frac{1}{x^2} = x^{-2}$$

練習問題：微分の定義からd$f(x)$/dxを求めなさい

$$f(x) = \frac{1}{x^2} = x^{-2}$$

$$f'(x) = \lim_{dx \to 0} \left[\frac{1}{(x+dx)^2} - \frac{1}{x^2} \right] / dx = \frac{x^2 - (x+dx)^2}{(x+dx)^2 x^2} / dx$$

$$= \lim_{dx \to 0} \frac{-2x - dx}{(x+dx)^2 x^2} = -\frac{2}{x^3} = -2x^{-3}$$

練習問題：微分の定義からd$f(x)$/dxを求めなさい

$$f(x) = x^{-n} = \frac{1}{x^n}$$

練習問題：微分の定義からd$f(x)$/dxを求めなさい

$$f(x) = x^{-n} = \frac{1}{x^n}$$

$$f(x+dx) - f(x) = \frac{1}{(x+dx)^n} - \frac{1}{x^n} = \frac{x^n - (x+dx)^n}{(x+dx)^n x^n}$$

$$= \frac{-nx^{n-1}dx + ...}{(x+dx)^n x^n}$$

$$f'(x) = -nx^{n-1-2n} = -nx^{-n-1}$$

練習問題：微分の定義からd$f(x)$/dxを求めなさい

$$f(x) = x^{n/m}$$

$$[f(x)]^m = x^n, \quad \frac{d[f(x)]^m}{dx} = nx^{n-1}$$

$$\frac{d[f(x)]^m}{dx} = \lim_{dx\to 0} \frac{[f(x+dx)]^m - [f(x)]^m}{dx}$$

$$\simeq \lim_{dx\to 0} \frac{[f(x) + f'(x)dx]^m - [f(x)]^m}{dx}$$

$$= \lim_{dx\to 0} \frac{m[f(x)]^{m-1} f'(x)dx + \ldots}{dx} = m[f(x)]^{m-1} f'(x)$$

$$m[f(x)]^{m-1} f'(x) = nx^{n-1}$$

$$f'(x) = \frac{n}{m} \frac{x^{n-1}}{x^{(m-1)(n/m)}} = \frac{n}{m} \frac{x^{n-1}}{x^{n-(n/m)}} = \frac{n}{m} x^{n-1-n+(n/m)}$$

$$f'(x) = \frac{n}{m} x^{(n/m)-1}$$

練習問題：次の$f(x)$の$\mathrm{d}f(x)/\mathrm{d}x$を求めなさい

$f(x) = \sqrt{x},$

$f(x) = \sqrt{x^3},$

$f(x) = \sqrt[3]{x^2},$

練習問題：次の$f(x)$の$\mathrm{d}f(x)/\mathrm{d}x$を求めなさい

$$f(x) = \sqrt{x}, \qquad f(x) = x^{1/2},\ f'(x) = \frac{1}{2}x^{-1/2} = \frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{x}}$$

$$f(x) = \sqrt{x^3}, \qquad f(x) = x^{3/2},\ f'(x) = \frac{3}{2}x^{1/2} = \frac{3}{2}\sqrt{x}$$

$$f(x) = \sqrt[3]{x^2}, \qquad f(x) = x^{2/3},\ f'(x) = \frac{2}{3}x^{-1/3} = \frac{2}{3}\frac{1}{\sqrt[3]{x}}$$

$$f(x) = x^{-2}, \quad x^{-1}, \quad x^0, \quad x, \quad x^2, \ldots$$

$$f'(x) = -2x^{-3}, -x^{-2}, 0, \quad x^0, \quad 2x, \ldots$$

あれれ，微分して$1/x$になるのはどこへ？？

eってなんなん？

eの定義

eの定義：金利編

年利（金利） 100 %

元本　1年後　元本 利息

途中で解約しても同じ利率で日割りしてくれるなら，どうする？

半年後　1+1/2　半年後　(1+1/2)(1+1/2)

= 2.25

$=(1+1/2)^2$

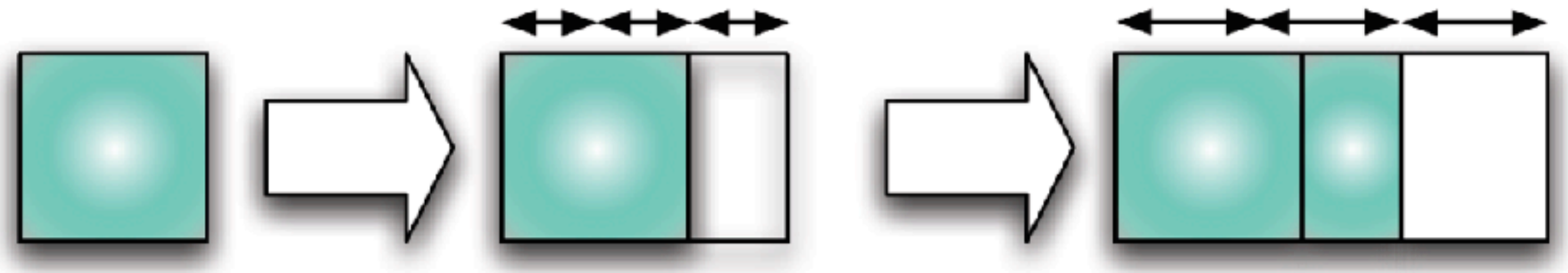
eの定義

eの定義：金利編

年利（金利） 100 %

元本　1年後　元本 利息

途中で解約しても同じ利率で日割りしてくれるなら，どうする？



半年後　1+1/2　半年後　(1+1/2)(1+1/2)

= 2.25

$=(1+1/2)^2$

あれ増えた！じゃ，毎日解約・契約を繰り返したた１年後どうなる？

$$(1+\frac{1}{365})^{365}=2.7145...$$

さらに増えた。もっと細かくしたらどうなるんだろうか？次式で定義されるsとf(s)をプロットしてみよう。

$$f(s)=(1+\frac{1}{s})^{s} \qquad s\longrightarrow\infty$$

あれ増えた！じゃ，毎日解約・契約を繰り返したた１年後どうなる？

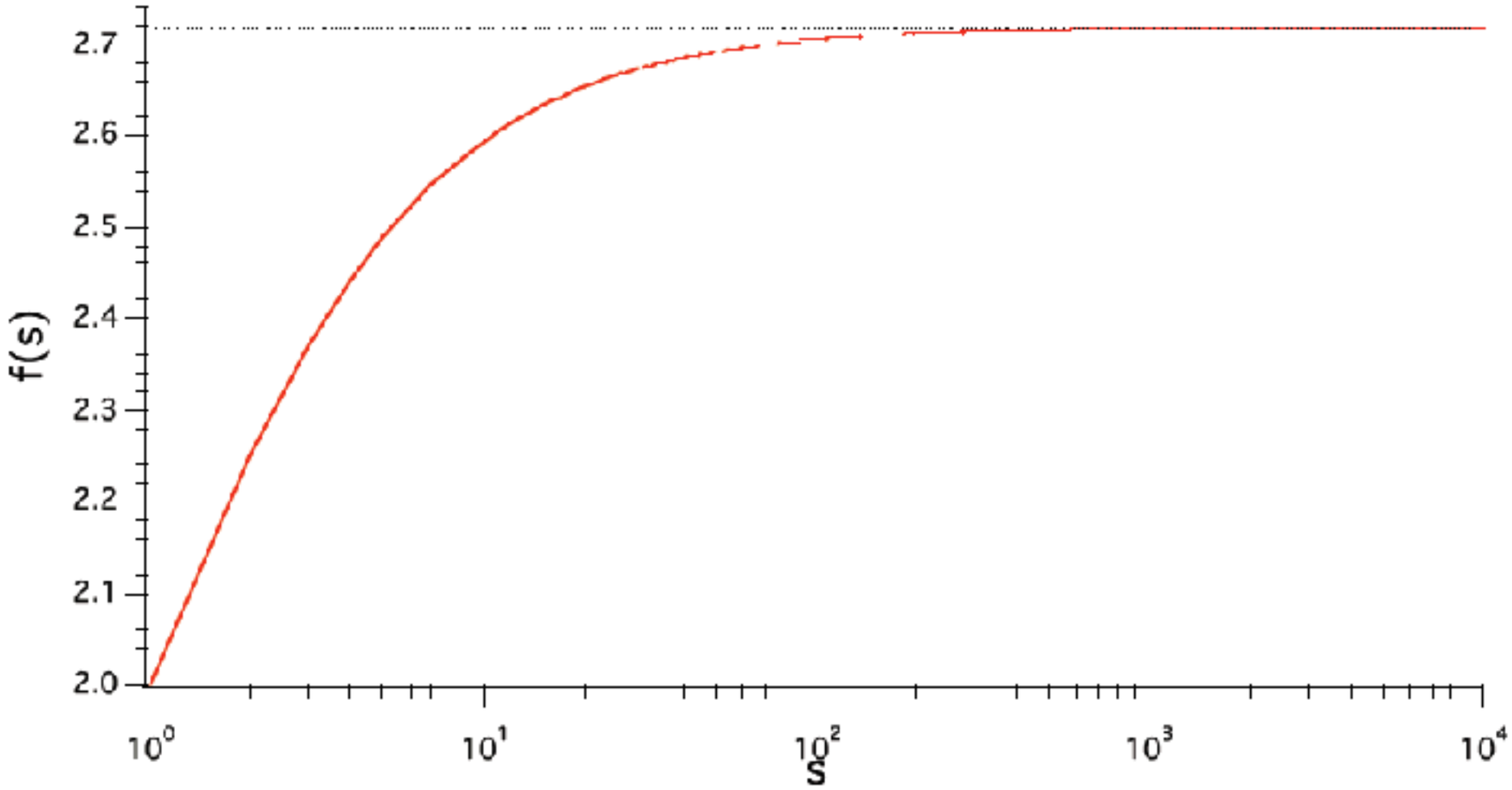
$$(1+\frac{1}{365})^{365}=2.7145...$$

さらに増えた。もっと細かくしたらどうなるんだろうか？次式で定義されるsとf(s)をプロットしてみよう。

$$f(s)=(1+\frac{1}{s})^{s} \qquad s\longrightarrow\infty$$

横軸は対数であるが，$f(s)$はある値に収束する。

この値が自然対数の底eである。



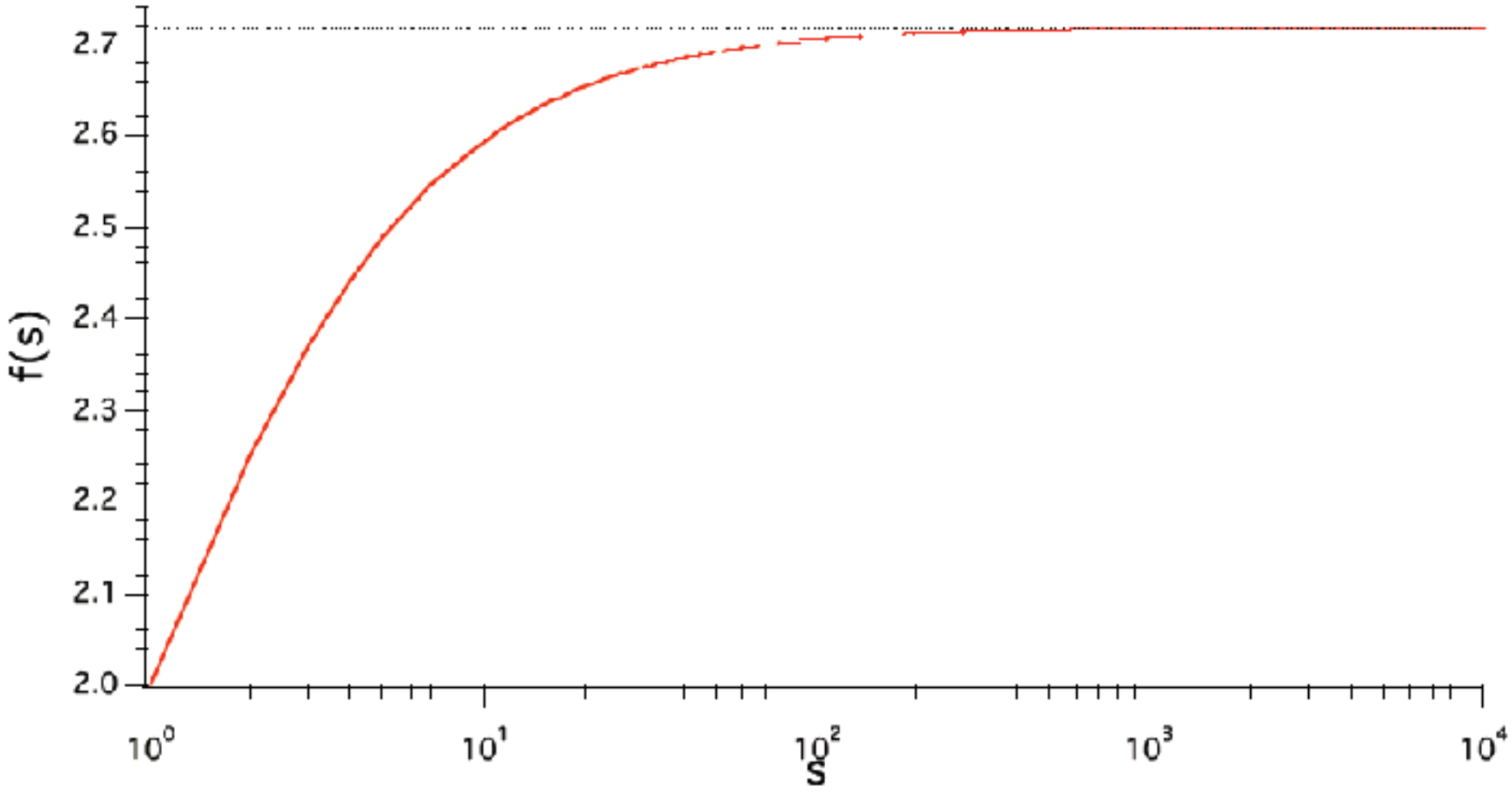
$$e \equiv \lim_{s \to \infty} \left(1 + \frac{1}{s}\right)^s = 2.71828182845905\ldots$$

フナヒトハシフタハシヒトハシフタハシ

鮒一箸二箸一箸二箸

横軸は対数であるが，$f(s)$はある値に収束する。

この値が自然対数の底eである。



$$e \equiv \lim_{s \to \infty} (1 + \frac{1}{s})^s = 2.71828182845905...$$

フナヒトハシフタハシヒトハシフタハシ

鮒一箸二箸一箸二箸

e^xのxをひろう関数は？

$\exp(x) \equiv e^x$　とも書く

$$\log_e x \equiv \ln x$$

ラテン語: *logarithmus naturalis* であること
を強調して、特に $\ln x$ と記すこともある。

e^xのxをひろう関数は？

$\exp(x) \equiv e^x$　とも書く

$$\log_e x \equiv \ln x$$

ラテン語: ***l**ogarithmus **n**aturalis* であること

を強調して、特に $\ln x$ と記すこともある。

対数 logarithm

$$\log_e e^x \equiv \ln e^x = x$$

底　base

底eの場合
自然対数
natural logarithm

$x = 1, \ln e = 1$

$\ln e^x = x = x \ln e$

$x + y = \ln e^{x+y} = \ln (e^x e^y)$

$x + y = \ln e^x + \ln e^y, \qquad e^x = A,\ e^y = B$

$\ln(AB) = \ln A + \ln B$

$x - y = \ln e^{x-y} = \ln(e^x / e^y)$

$x - y = \ln e^x - \ln e^y$

$\ln(A/B) = \ln A - \ln B$

対数 logarithm

底　base

$$\log_e e^x \equiv \ln e^x = x$$

$$x = 1,\ \ln e = 1$$

$$\ln e^x = x = x \ln e$$

底eの場合
自然対数
natural logarithm

$$x + y = \ln e^{x+y} = \ln (e^x e^y)$$

$$x + y = \ln e^x + \ln e^y, \qquad e^x = A,\ e^y = B$$

$$\ln(AB) = \ln A + \ln B$$

$$x - y = \ln e^{x-y} = \ln(e^x / e^y)$$

$$x - y = \ln e^x - \ln e^y$$

$$\ln(A/B) = \ln A - \ln B$$

対数 logarithm

底　base

底eの場合
自然対数
natural
logarithm

$$\log_e e^x \equiv \ln e^x = x$$

$$x = 1,\ \ln e = 1$$

$$\ln e^x = x = x \ln e$$

$$x + y = \ln e^{x+y} = \ln (e^x e^y)$$

$$x + y = \ln e^x + \ln e^y, \qquad e^x = A,\ e^y = B$$

$$\ln(AB) = \ln A + \ln B$$

$$x - y = \ln e^{x-y} = \ln(e^x / e^y)$$

$$x - y = \ln e^x - \ln e^y$$

$$\ln(A/B) = \ln A - \ln B$$

対数 logarithm

底　base

底eの場合
自然対数
natural
logarithm

$$\log_e e^x \equiv \ln e^x = x$$

$$x = 1,\ \ln e = 1$$

$$\ln e^x = x = x \ln e$$

$$x + y = \ln e^{x+y} = \ln (e^x e^y)$$

$$x + y = \ln e^x + \ln e^y, \qquad e^x = A,\ e^y = B$$

$$\ln(AB) = \ln A + \ln B$$

$$x - y = \ln e^{x-y} = \ln(e^x / e^y)$$

$$x - y = \ln e^x - \ln e^y$$

$$\ln(A/B) = \ln A - \ln B$$

$$u = e^x \Longrightarrow \ln u = \ln e^x = x$$

$$u^c = (e^x)^c = e^{xc}$$

$$\ln u^c = \ln e^{xc} = cx = c \ln e^x = c \ln u$$

$$\ln u^c = c \ln u$$

$e^{\ln x} = y$

両辺のlnをとる

$\ln(e^{\ln x}) = \ln y$

$= \ln x$ なので

$$e^{\ln x} = x$$

$$u = e^x \Longrightarrow \ln u = \ln e^x = x$$

$$u^c = (e^x)^c = e^{xc}$$

$$\ln u^c = \ln e^{xc} = cx = c \ln e^x = c \ln u$$

$$\ln u^c = c \ln u$$

$e^{\ln x} = y$
両辺のlnをとる

$\ln(e^{\ln x}) = \ln y$
$= \ln x$ なので

$$e^{\ln x} = x$$

$$u = e^x \Longrightarrow \ln u = \ln e^x = x$$

$$u^c = (e^x)^c = e^{xc}$$

$$\ln u^c = \ln e^{xc} = cx = c \ln e^x = c \ln u$$

$$\ln u^c = c \ln u$$

$e^{\ln x} = y$
両辺のlnをとる

$\ln(e^{\ln x}) = \ln y$
$= \ln x$ なので

$$e^{\ln x} = x$$

底(base)の変換　$\log_{10} \Leftrightarrow \ln$

1)

$$
\begin{aligned}
x &= e^y \\
\ln x &= \ln e^y = y \ln e = y \\
\log_{10} x &= y \log_{10} e = (\log_{10} e) \ln x \\
\log_{10} e &= 0.43429448..., \quad \frac{1}{\log_{10} e} = 2.302585...
\end{aligned}
$$

2)

$$
\begin{aligned}
x &= 10^y \\
\log_{10} x &= y, \quad \ln x = y \ln 10 \\
\ln x &= (\ln 10) \log_{10} x \\
\ln 10 &= 2.302585..., \quad \frac{1}{\ln 10} = 0.43429448...
\end{aligned}
$$

底(base)の変換　$\log_{10} \Leftrightarrow \ln$

1)

$$
\begin{aligned}
x &= e^y \\
\ln x &= \ln e^y = y \ln e = y \\
\log_{10} x &= y \log_{10} e = (\log_{10} e) \ln x \\
\log_{10} e &= 0.43429448..., \quad \frac{1}{\log_{10} e} = 2.302585...
\end{aligned}
$$

2)

$$
\begin{aligned}
x &= 10^y \\
\log_{10} x &= y, \quad \ln x = y \ln 10 \\
\ln x &= (\ln 10) \log_{10} x \\
\ln 10 &= 2.302585..., \quad \frac{1}{\ln 10} = 0.43429448...
\end{aligned}
$$

微分しても元に戻る関数？

e^xしかない！

微分しても元に戻る関数は，自然現象を説明するための微分方程式の解としてよく出てくる。なぜ微分しても元に戻るのか証明する必要がある。

ここから証明

$$\frac{de^x}{dx} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{x+\Delta x} - e^x}{\Delta x} = e^x \left(\lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x} \right)$$

微分しても元に戻る関数？

e^xしかない！

微分しても元に戻る関数は，自然現象を説明するための微分方程式の解としてよく出てくる。なぜ微分しても元に戻るのか証明する必要がある。

ここから証明

$$\frac{de^x}{dx} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{x+\Delta x} - e^x}{\Delta x} = e^x \left(\lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x} \right)$$

微分しても元に戻る関数？

e^xしかない！

微分しても元に戻る関数は，自然現象を説明するための微分方程式の解としてよく出てくる。なぜ微分しても元に戻るのか証明する必要がある。

ここから証明

$$\frac{de^x}{dx} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{x+\Delta x} - e^x}{\Delta x} = e^x \left(\lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x} \right)$$

微分しても元に戻る関数？

e^xしかない！

微分しても元に戻る関数は，自然現象を説明するための微分方程式の解としてよく出てくる。なぜ微分しても元に戻るのか証明する必要がある。

ここから証明

$$\frac{de^x}{dx} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{x+\Delta x} - e^x}{\Delta x} = e^x \left(\lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x} \right)$$

置き換え

eの定義

$$e = \lim_{s\to\infty}\left(1+\frac{1}{s}\right)^{s} = \lim_{u\to 0}(1+u)^{\frac{1}{u}}, \quad u = \frac{1}{s}$$

自然対数をとる

$$\ln e = 1 = \ln\left[\lim_{u\to 0}(1+u)^{\frac{1}{u}}\right] = \lim_{u\to 0}\ln(1+u)^{\frac{1}{u}}$$

$$= \lim_{u\to 0}\frac{1}{u}\ln(1+u)$$

以下の置き換えを行う

$$\ln(1+u) = \Delta x,\ e^{\ln(1+u)} = 1+u = e^{\Delta x}$$

$$u = e^{\Delta x} - 1,\ u\to 0 \Rightarrow\ \Delta x \to 0$$

$$1 = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\Delta x}{e^{\Delta x}-1}, \quad 1 = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{e^{\Delta x}-1}{\Delta x}$$

置き換え

eの定義

$$e = \lim_{s\to\infty}\left(1+\frac{1}{s}\right)^{s} = \lim_{u\to 0}(1+u)^{\frac{1}{u}}, \quad u = \frac{1}{s}$$

自然対数をとる

$$\ln e = 1 = \ln[\lim_{u\to 0}(1+u)^{\frac{1}{u}}] = \lim_{u\to 0}\ln(1+u)^{\frac{1}{u}}$$

$$= \lim_{u\to 0}\frac{1}{u}\ln(1+u)$$

以下の置き換えを行う

$$\ln(1+u) = \Delta x,\ e^{\ln(1+u)} = 1+u = e^{\Delta x}$$

$$u = e^{\Delta x} - 1,\ u\to 0 \Rightarrow\ \Delta x \to 0$$

$$1 = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\Delta x}{e^{\Delta x}-1}, \quad 1 = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{e^{\Delta x}-1}{\Delta x}$$

置き換え

eの定義

$$e = \lim_{s\to\infty}\left(1+\frac{1}{s}\right)^{s} = \lim_{u\to 0}(1+u)^{\frac{1}{u}}, \quad u = \frac{1}{s}$$

自然対数をとる

$$\ln e = 1 = \ln[\lim_{u\to 0}(1+u)^{\frac{1}{u}}] = \lim_{u\to 0}\ln(1+u)^{\frac{1}{u}}$$

$$= \lim_{u\to 0}\frac{1}{u}\ln(1+u)$$

以下の置き換えを行う

$$\ln(1+u) = \Delta x,\ e^{\ln(1+u)} = 1+u = e^{\Delta x}$$

$$u = e^{\Delta x} - 1,\ u\to 0 \Rightarrow\ \Delta x \to 0$$

$$1 = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\Delta x}{e^{\Delta x}-1}, \quad 1 = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{e^{\Delta x}-1}{\Delta x}$$

$$\frac{de^x}{dx} = e^x \underbrace{\left(\lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x} \right)}_{=1} = e^x$$

$$\boxed{\frac{de^x}{dx} = e^x}$$

別解

$$\frac{\mathrm{d}f(x)}{\mathrm{d}x} = f(x)$$

$$\frac{\mathrm{d}f}{f} = \mathrm{d}x$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln f}{\mathrm{d}f} = \frac{1}{f}, \quad \mathrm{d}\ln f = \frac{\mathrm{d}f}{f}$$

$$\mathrm{d}\ln f = \mathrm{d}x$$

$$\ln f = x + C, \quad e^{\ln f} = e^{x+C}$$

$$f = Ae^{x}, \quad A = e^{C}$$

$\dfrac{\mathrm{d}e^{Ax}}{\mathrm{d}x}$:

$$X = Ax, \quad \frac{\mathrm{d}e^{Ax}}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}e^{X}}{\mathrm{d}X}\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}x} = e^{X}A = Ae^{Ax}$$

$\dfrac{\mathrm{d}e^{Ax^2}}{\mathrm{d}x}$:

$$X = Ax^2, \quad \frac{\mathrm{d}e^{Ax^2}}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}e^{X}}{\mathrm{d}X}\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}x} = e^{X}(2Ax) = 2Axe^{Ax^2}$$

別解2 $\frac{\mathrm{d}b^x}{\mathrm{d}x}$ で微分して元に戻るのはb=eであることを示そう

$$\frac{\mathrm{d}b^x}{\mathrm{d}x} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{b^{x+\Delta x} - b^x}{\Delta x}$$

$$= b^x \lim_{\Delta x \to 0} \frac{b^{\Delta x} - 1}{\Delta x}$$

$$1 = \lim_{h \to 0} \frac{b^h - 1}{h}, \quad b^h = 1 + h, \quad b = \lim_{h \to 0} (1+h)^{\frac{1}{h}}$$

$$h = \frac{1}{s}, \quad b = \lim_{s \to \infty} (1 + \frac{1}{s})^s = e$$

$$\frac{d\ln x}{dx} = \frac{1}{x}$$ の証明

$$\frac{d\ln x}{dx} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(x+\Delta x)-\ln x}{\Delta x}$$

$$= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln\frac{x+\Delta x}{x}}{\Delta x} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(1+\frac{\Delta x}{x})}{\Delta x}$$

$$= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{1}{x}\frac{x}{\Delta x}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})$$

$$= \frac{1}{x}\lim_{\Delta x\to 0}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})^{\frac{x}{\Delta x}}$$

$$= \frac{1}{x}\lim_{s\to\infty}\ln(1+\frac{1}{s})^{s}, \quad s = x/\Delta x$$

$$= \frac{1}{x}\ln e = \frac{1}{x}$$

$\dfrac{d\ln x}{dx} = \dfrac{1}{x}$ の証明

$$\frac{d\ln x}{dx} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(x+\Delta x)-\ln x}{\Delta x}$$

$$= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln\frac{x+\Delta x}{x}}{\Delta x} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(1+\frac{\Delta x}{x})}{\Delta x}$$

$$= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{1}{x}\frac{x}{\Delta x}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})$$

$$= \frac{1}{x}\lim_{\Delta x\to 0}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})^{\frac{x}{\Delta x}}$$

$$= \frac{1}{x}\lim_{s\to\infty}\ln(1+\frac{1}{s})^{s}, \quad s = x/\Delta x$$

$$= \frac{1}{x}\ln e = \frac{1}{x}$$

$$\frac{d\ln x}{dx} = \frac{1}{x} \quad \text{の証明}$$

$$\frac{d\ln x}{dx} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(x+\Delta x)-\ln x}{\Delta x}$$

$$= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln\frac{x+\Delta x}{x}}{\Delta x} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(1+\frac{\Delta x}{x})}{\Delta x}$$

$$= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{1}{x}\frac{x}{\Delta x}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})$$

$$= \frac{1}{x}\lim_{\Delta x\to 0}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})^{\frac{x}{\Delta x}}$$

$$= \frac{1}{x}\lim_{s\to\infty}\ln(1+\frac{1}{s})^{s}, \quad s = x/\Delta x$$

$$= \frac{1}{x}\ln e = \frac{1}{x}$$

$$\frac{d\ln x}{dx} = \frac{1}{x} \quad \text{の証明}$$

$$\frac{d\ln x}{dx} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(x+\Delta x)-\ln x}{\Delta x}$$

$$= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln\frac{x+\Delta x}{x}}{\Delta x} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(1+\frac{\Delta x}{x})}{\Delta x}$$

$$= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{1}{x}\frac{x}{\Delta x}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})$$

$$= \frac{1}{x}\lim_{\Delta x\to 0}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})^{\frac{x}{\Delta x}}$$

$$= \frac{1}{x}\lim_{s\to\infty}\ln(1+\frac{1}{s})^{s}, \quad s = x/\Delta x$$

$$= \frac{1}{x}\ln e = \frac{1}{x}$$

$$\frac{d\ln x}{dx} = \frac{1}{x} \quad \text{の証明}$$

$$\frac{d\ln x}{dx} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(x+\Delta x)-\ln x}{\Delta x}$$

$$= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln\frac{x+\Delta x}{x}}{\Delta x} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(1+\frac{\Delta x}{x})}{\Delta x}$$

$$= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{1}{x}\frac{x}{\Delta x}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})$$

$$= \frac{1}{x}\lim_{\Delta x\to 0}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})^{\frac{x}{\Delta x}}$$

$$= \frac{1}{x}\lim_{s\to\infty}\ln(1+\frac{1}{s})^{s}, \quad s = x/\Delta x$$

$$= \frac{1}{x}\ln e = \frac{1}{x}$$

$$\frac{d\ln x}{dx} = \frac{1}{x} \quad \text{の証明}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\ln x}{dx} &= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(x+\Delta x)-\ln x}{\Delta x}\\
&= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln\frac{x+\Delta x}{x}}{\Delta x} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(1+\frac{\Delta x}{x})}{\Delta x}\\
&= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{1}{x}\frac{x}{\Delta x}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})\\
&= \frac{1}{x}\lim_{\Delta x\to 0}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})^{\frac{x}{\Delta x}}\\
&= \frac{1}{x}\lim_{s\to\infty}\ln(1+\frac{1}{s})^{s}, \quad s = x/\Delta x\\
&= \frac{1}{x}\ln e = \frac{1}{x}
\end{aligned}$$

$$\frac{d\ln x}{dx} = \frac{1}{x} \quad \text{の証明}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\ln x}{dx} &= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(x+\Delta x)-\ln x}{\Delta x} \\
&= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln\frac{x+\Delta x}{x}}{\Delta x} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(1+\frac{\Delta x}{x})}{\Delta x} \\
&= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{1}{x}\frac{x}{\Delta x}\ln(1+\frac{\Delta x}{x}) \\
&= \frac{1}{x}\lim_{\Delta x\to 0}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})^{\frac{x}{\Delta x}} \\
&= \frac{1}{x}\lim_{s\to\infty}\ln(1+\frac{1}{s})^{s}, \quad s = x/\Delta x \\
&= \frac{1}{x}\ln e = \frac{1}{x}
\end{aligned}$$

関数の積の微分

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}(fg)}{\mathrm{d}x} &= \lim_{\mathrm{d}x\to 0} \frac{f(x+\mathrm{d}x)g(x+\mathrm{d}x) - f(x)g(x)}{(x+\mathrm{d}x) - x} \\
&= \lim_{\mathrm{d}x\to 0} \frac{1}{\mathrm{d}x}[f(x+\mathrm{d}x)g(x+\mathrm{d}x) - f(x)g(x+\mathrm{d}x) + f(x)g(x+\mathrm{d}x) - f(x)g(x)] \\
&= \lim_{\mathrm{d}x\to 0} \left\{ \left[\frac{f(x+\mathrm{d}x) - f(x)}{\mathrm{d}x} \right] g(x+\mathrm{d}x) + f(x) \left[\frac{g(x+\mathrm{d}x) - g(x)}{\mathrm{d}x} \right] \right\} \\
&= \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} g + f \frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x}
\end{aligned}
$$

$$\frac{\mathrm{d}(fg)}{\mathrm{d}x} = f\frac{\mathrm{d}g}{\mathrm{d}x} + \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}g$$

両辺に$\mathrm{d}x$をかけると

$$\mathrm{d}(fg) = f(\mathrm{d}g) + (\mathrm{d}f)g$$

3つの関数の積の微分

$$(fg)' = f'g + fg'$$

$$f(x) = r(x)p(x)$$

$$[(rp)g]' = (rp)'g + rpg' = (r'p + rp')g + rpg'$$

$$(rpg)' = r'pg + rp'g + rpg'$$

関数の積の微分（別解）

$$\frac{d(fg)}{dx} = f'g + fg'$$

$$\begin{aligned}\frac{d(fg)}{dx} &= \lim_{dx\to 0}\frac{f(x+dx)g(x+dx)-f(x)g(x)}{dx}\\ &= \lim_{dx\to 0}\frac{f(x)g(x)+f'dxg(x)+g'dxf(x)+f'g'(dx)^2-f(x)g(x)}{dx}\\ &\simeq f'g+fg'\end{aligned}$$

Here we use

$$f(x+dx) = f(x)+f'dx, \quad g(x+dx)=g(x)+g'dx$$

関数の商の微分

$$\frac{\mathrm{d}(f/g)}{\mathrm{d}x} = \frac{f'g - fg'}{g^2}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}(f/g)}{\mathrm{d}x} &= \lim_{\mathrm{d}x\to 0} \frac{f(x+\mathrm{d}x)/g(x+\mathrm{d}x) - f(x)/g(x)}{(x+\mathrm{d}x) - x} \\
&= \lim_{\mathrm{d}x\to 0} \frac{1}{\mathrm{d}x} \frac{f(x+\mathrm{d}x)g(x) - f(x)g(x+\mathrm{d}x)}{g(x+\mathrm{d}x)g(x)} \\
&= \lim_{\mathrm{d}x\to 0} \frac{1}{\mathrm{d}x} \frac{f(x+\mathrm{d}x)g(x) - f(x)g(x) + f(x)g(x) - f(x)g(x+\mathrm{d}x)}{g(x+\mathrm{d}x)g(x)} \\
&= \lim_{\mathrm{d}x\to 0} \frac{1}{g(x+\mathrm{d}x)g(x)} \left[\frac{f(x+\mathrm{d}x) - f(x)}{\mathrm{d}x} g(x) - f(x) \frac{g(x+\mathrm{d}x) - g(x)}{\mathrm{d}x} \right] \\
&= \frac{(\mathrm{d}f/\mathrm{d}x)g - f(\mathrm{d}g/\mathrm{d}x)}{g^2}
\end{aligned}$$

関数の商の微分（別解）

$$\frac{d(f/g)}{dx} = \frac{f'g - fg'}{g^2}$$

$$\frac{d(f/g)}{dx} = \lim_{dx\to 0} \frac{f(x+dx)/g(x+dx) - f(x)/g(x)}{dx}$$

$$= \lim_{dx\to 0} \frac{1}{dx}\left[\frac{f(x)+f'dx}{g(x)+g'dx} - \frac{f(x)}{g(x)}\right]$$

$$= \lim_{dx\to 0} \frac{1}{dx}\frac{fg+f'gdx-fg-fg'dx}{g^2+gg'dx}$$

$$= \lim_{dx\to 0} \frac{f'g-fg'}{g^2+gg'dx} = \frac{f'g-fg'}{g^2}$$

関数の積の微分を使って（別解2）

$$\frac{d(f/g)}{dx} = \frac{d(fg^{-1})}{dx} = f'g^{-1} + f(-1)g^{-2}g' = \frac{f'g-fg'}{g^2}$$

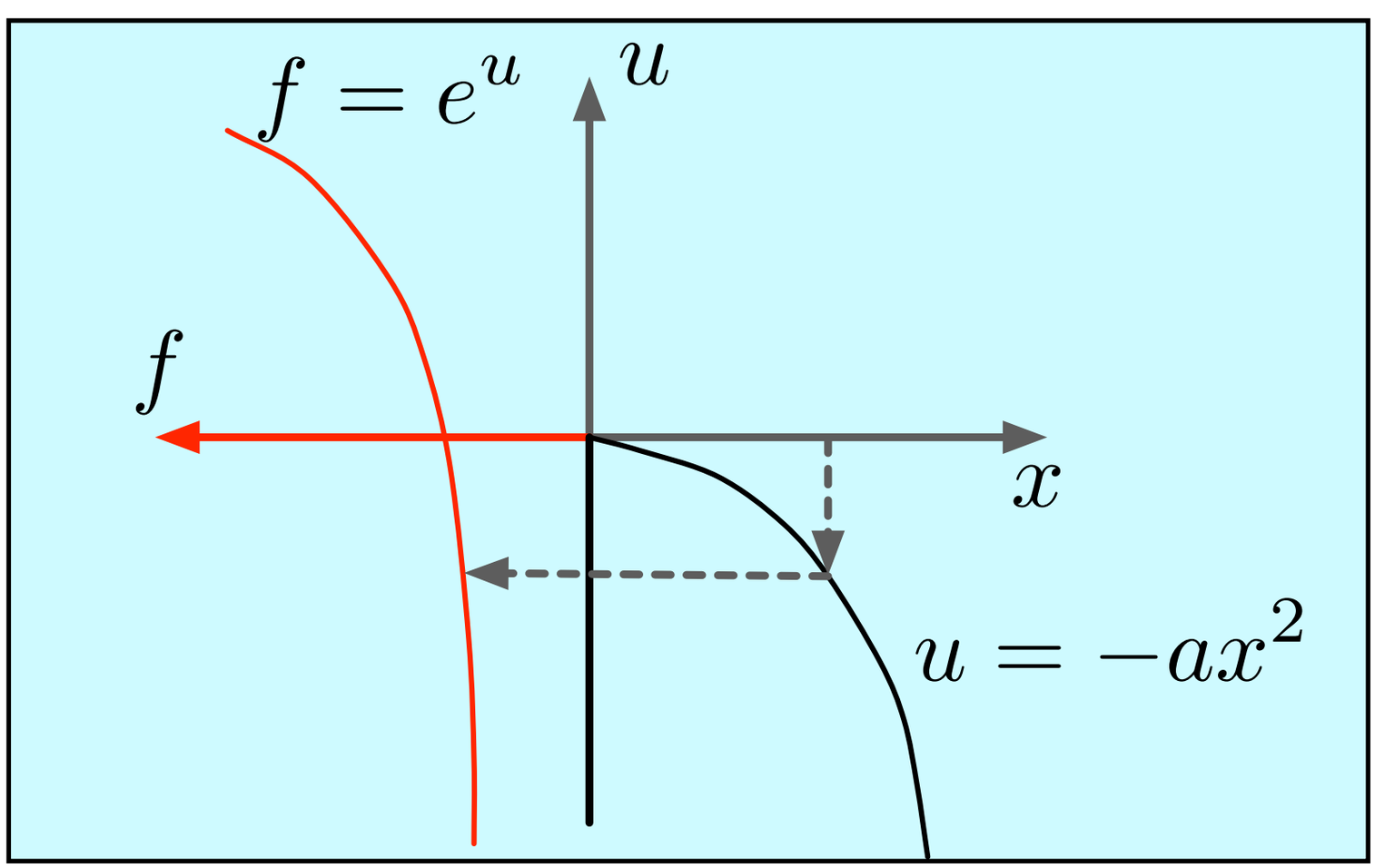
合成関数の微分：例

$$f(x) \quad = \quad \exp(-ax^2) \rightarrow \frac{df(x)}{dx} = -2ax\exp(-ax^2)$$

直感的に以下の計算をおこなっている

$$u \quad = \quad -ax^2, \quad f[u(x)] = \exp(u)$$

$$\frac{df}{dx} \quad = \quad \frac{df(u)}{du}\frac{du}{dx} = \exp(u)(-2ax) = -2ax\exp(-ax^2)$$



合成関数の微分：証明

$$
\begin{aligned}
\frac{df[u(x)]}{dx} &= \lim_{dx\to 0} \frac{f[u(x+dx)] - f[u(x)]}{dx} \\
&\simeq \lim_{dx\to 0} \frac{f[u(x) + (du/dx)dx] - f[u(x)]}{dx} \\
&\simeq \lim_{dx\to 0} \frac{f[u(x)] + (df/du)(du/dx)dx - f[u(x)]}{dx} \\
&= \frac{df}{du}\frac{du}{dx}
\end{aligned}
$$

ここで，以下の関係を使った

$$u(x+dx) \simeq u(x) + u'dx, f(u+du) \simeq f(u) + f'du$$

2階微分

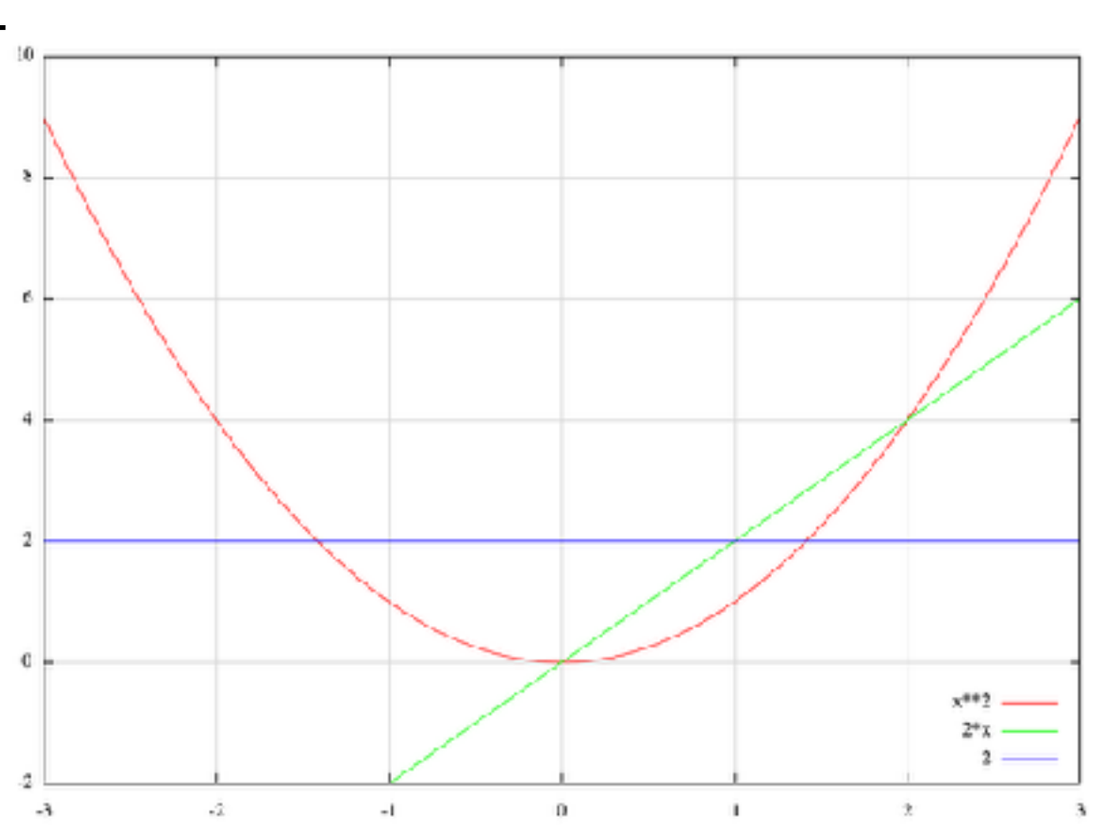
$$f''(x) = \frac{df'(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{f'(x+dx) - f'(x)}{dx}$$

$$f''(x) = \frac{d}{dx}\frac{df(x)}{dx} = \frac{d^2 f(x)}{dx^2}$$

$$f(x) = a + bx + cx^2 + dx^3$$

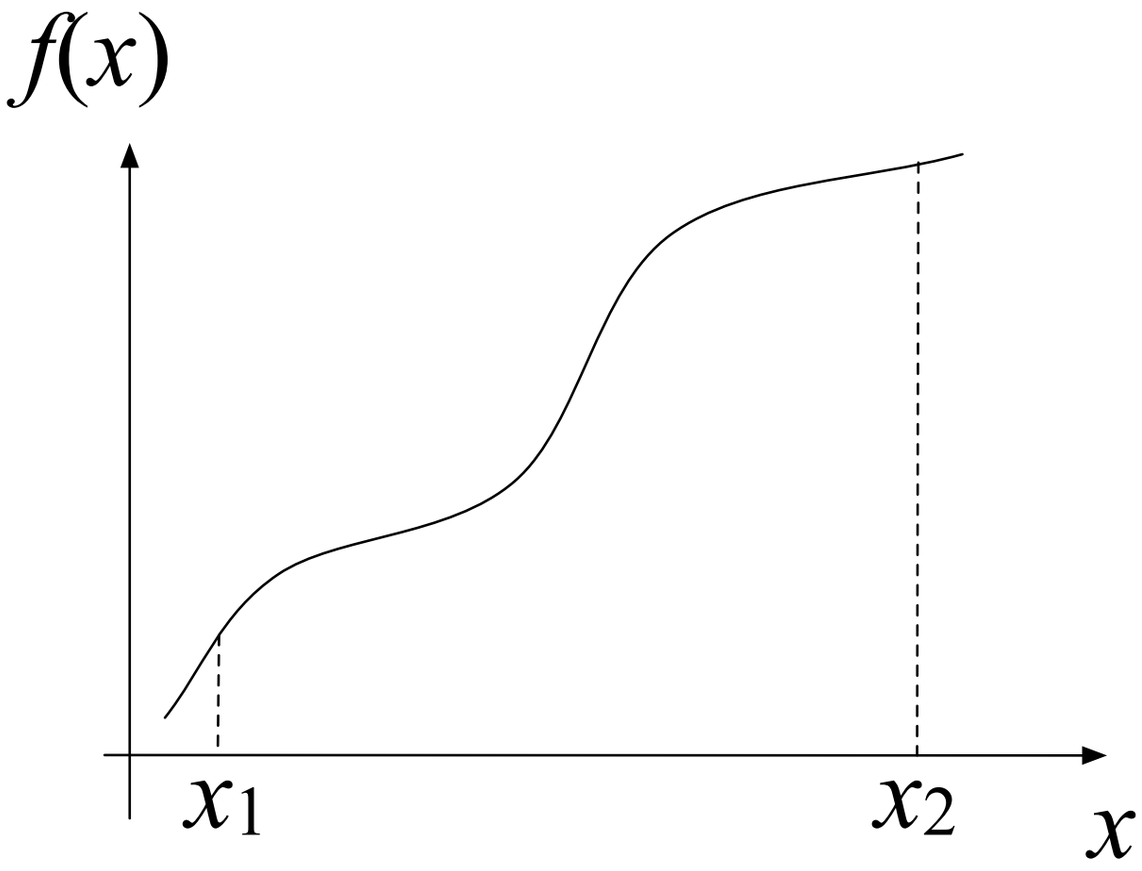
$$f'(x) = b + 2cx + 3dx^2$$

$$f''(x) = 2c + 6dx$$



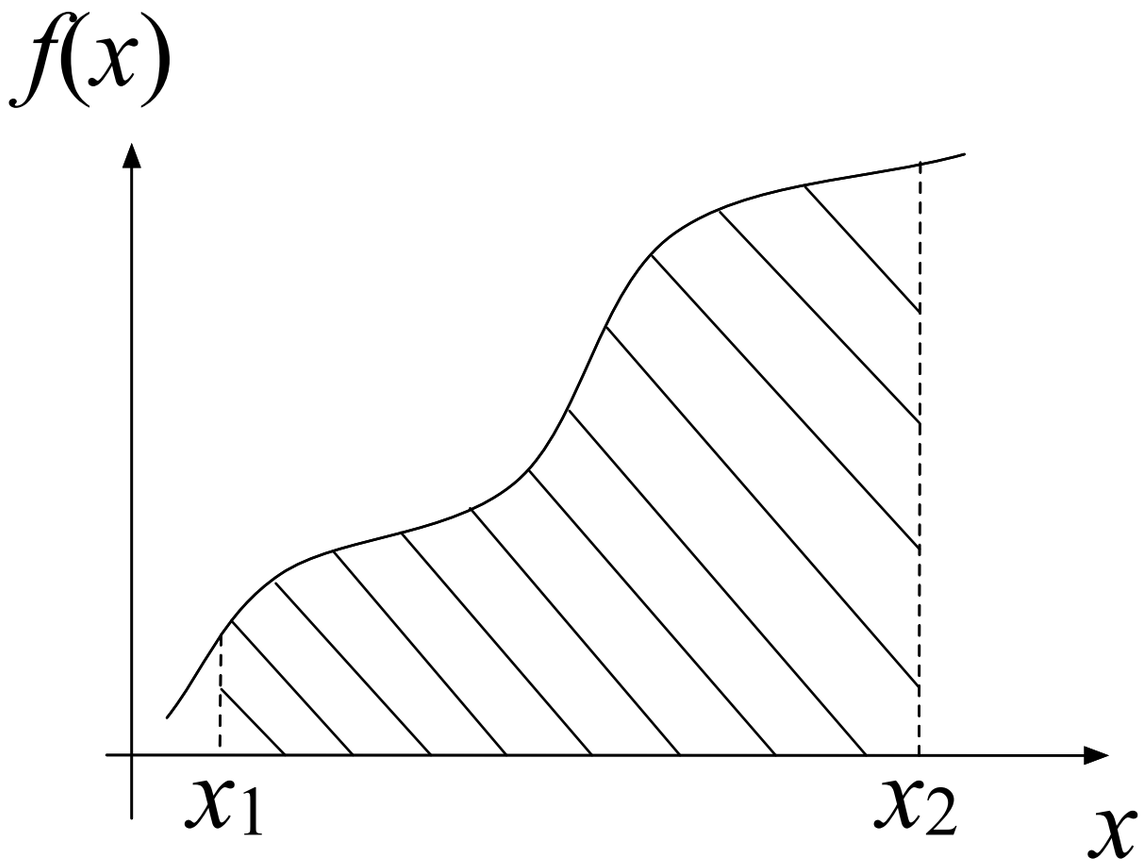
積分

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x)dx$$



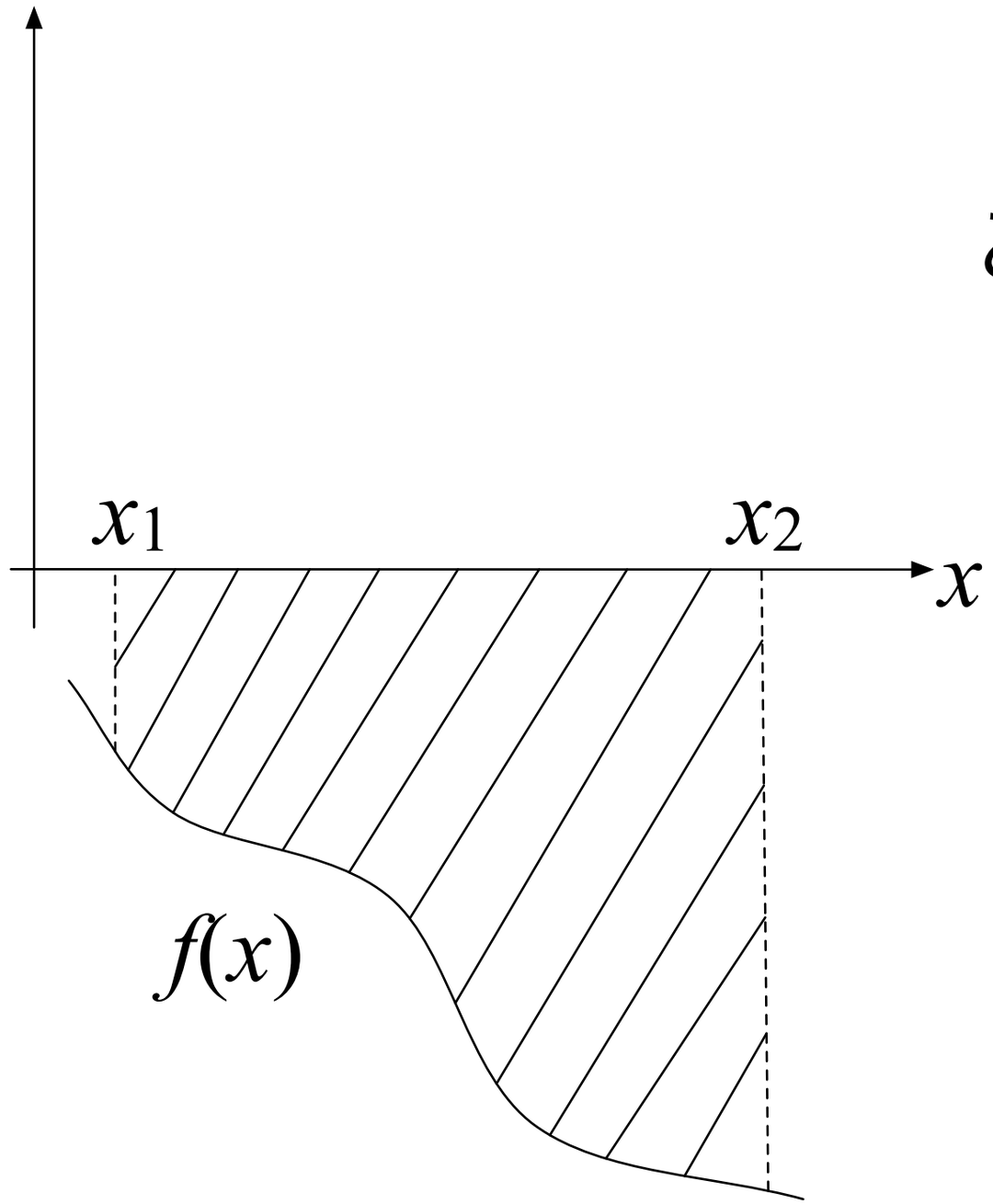
積分

$$\int_{x_1}^{x_2} f(x)dx$$



積分

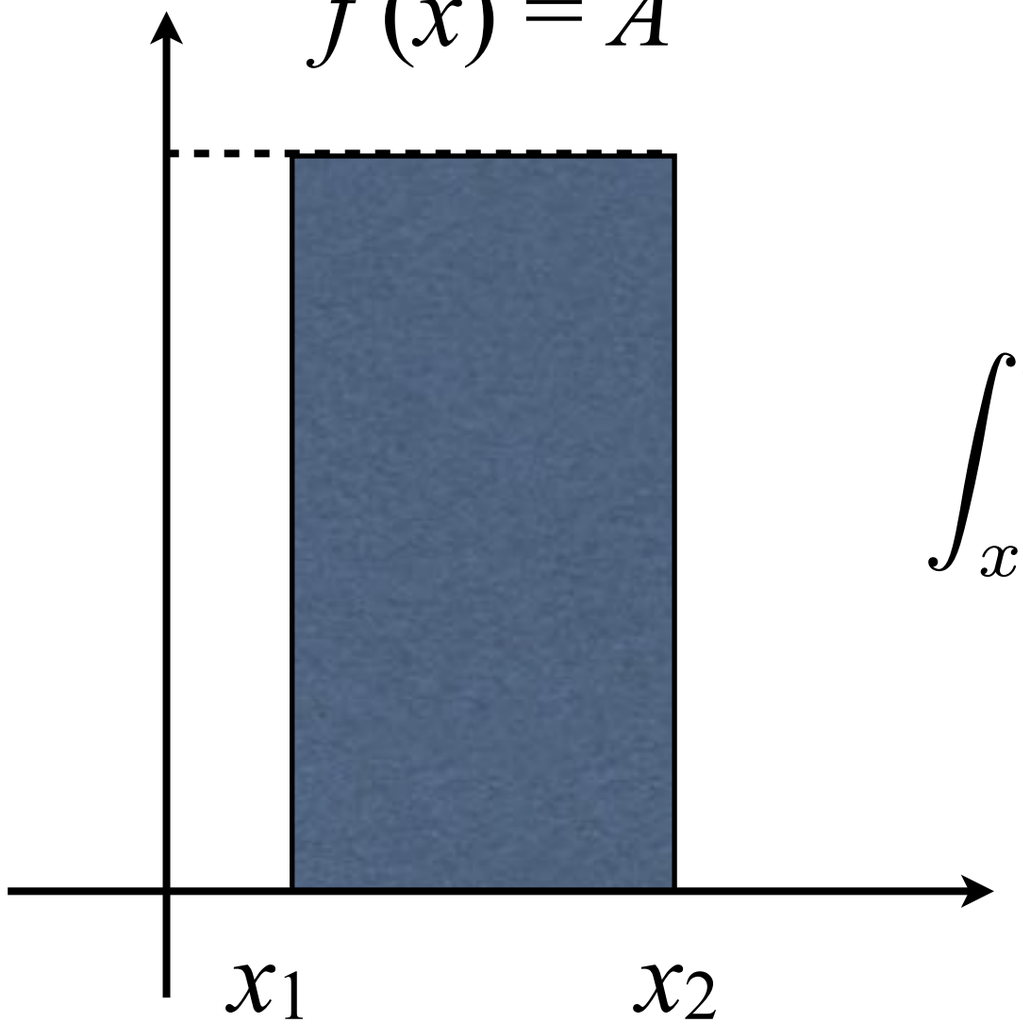
$$\int_{x_1}^{x_2} f(x)dx$$



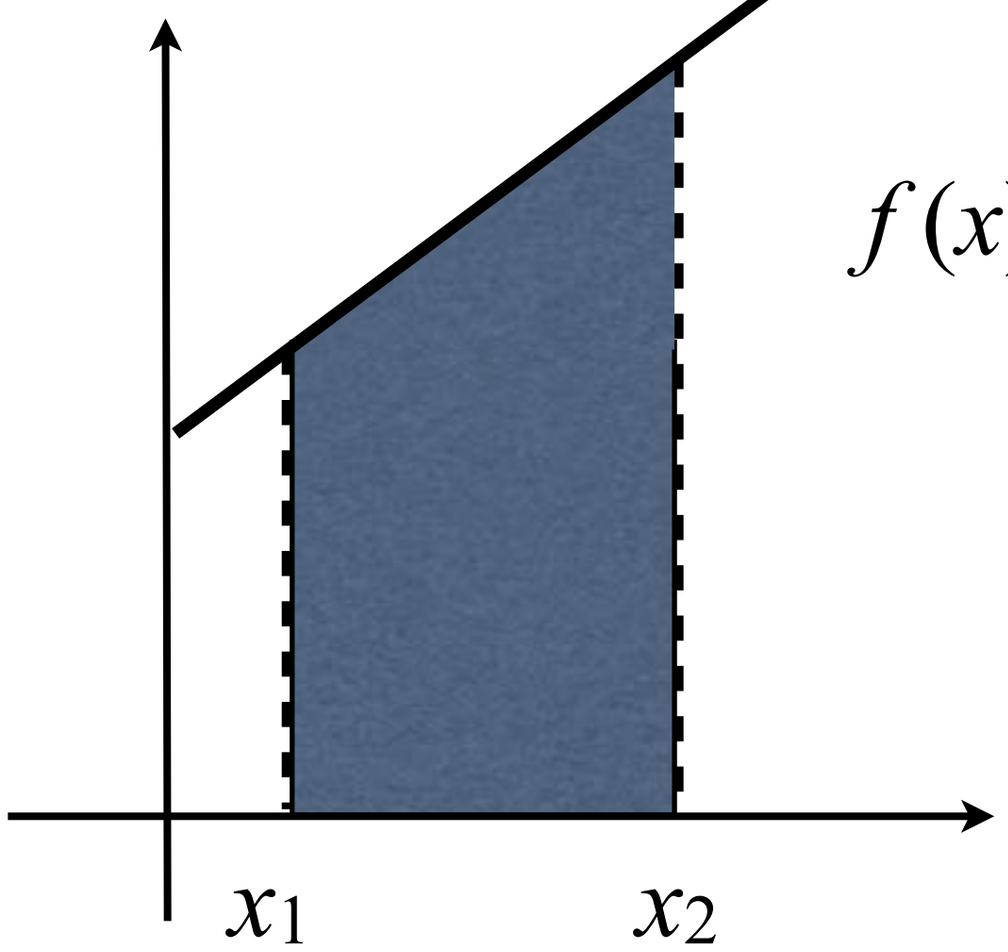
この場合は積分は
負の量になる！

$A(x_2 - x_1)$

$f(x) = A$



$$\int_{x_1}^{x_2} A dx = [Ax]_{x_1}^{x_2} = A(x_2 - x_1)$$

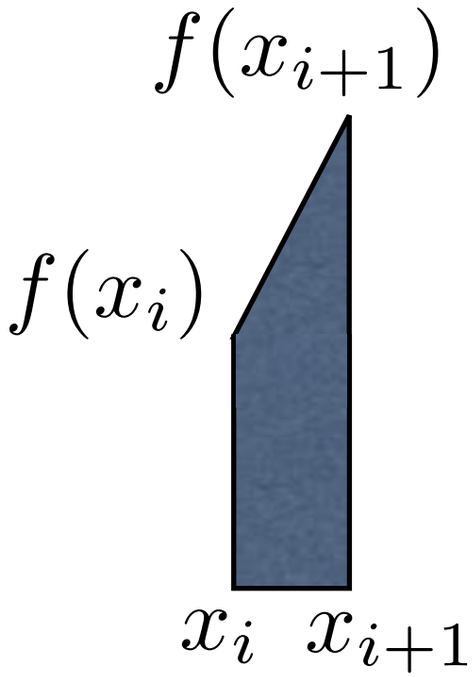


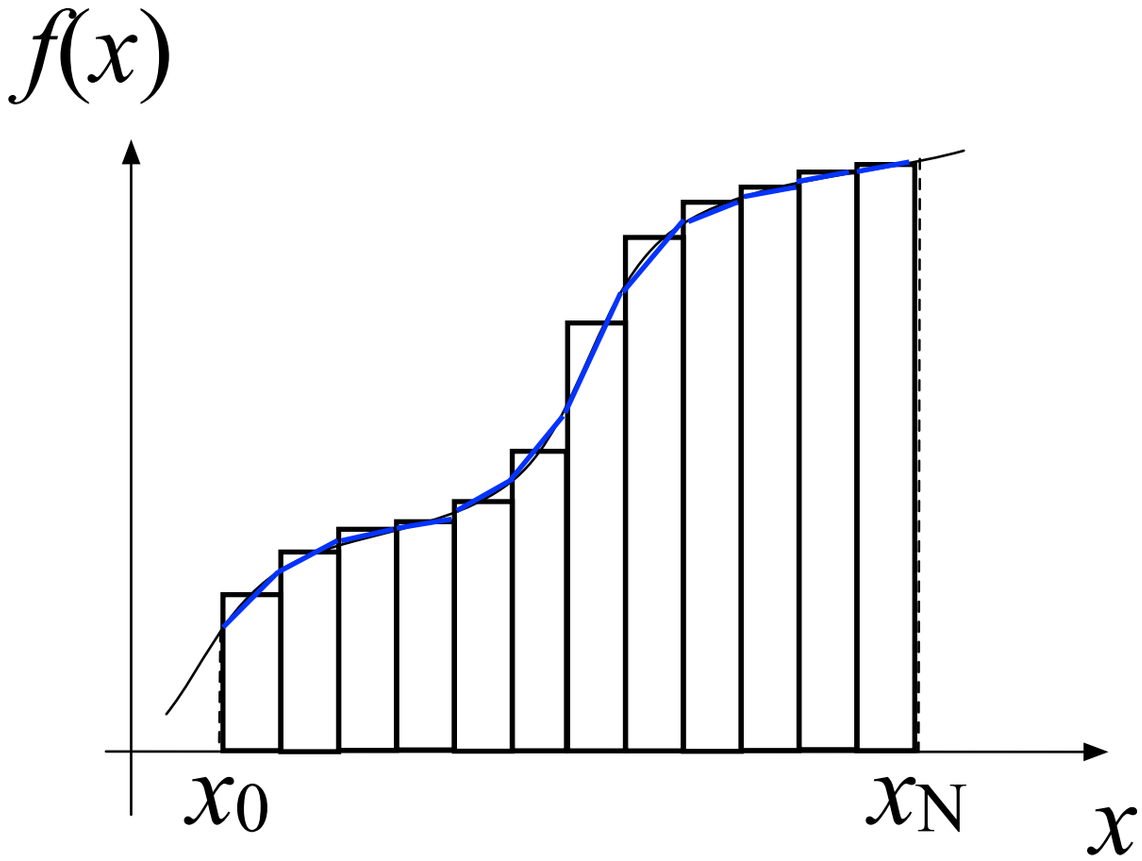
$$f(x) = Ax + B$$

$$\begin{aligned}
\int_{x_1}^{x_2} (Ax + B)dx &= \left[\frac{1}{2}Ax^2 + Bx\right]_{x_1}^{x_2} \\
&= \frac{1}{2}A(x_2^2 - x_1^2) + B(x_2 - x_1) \\
&= \frac{1}{2}(x_2 - x_1)[A(x_1 + x_2) + 2B] \\
&= [(Ax_1 + B) + (Ax_2 + B)]\frac{x_2 - x_1}{2}
\end{aligned}$$

上底　　下底　　高さ/2

積分

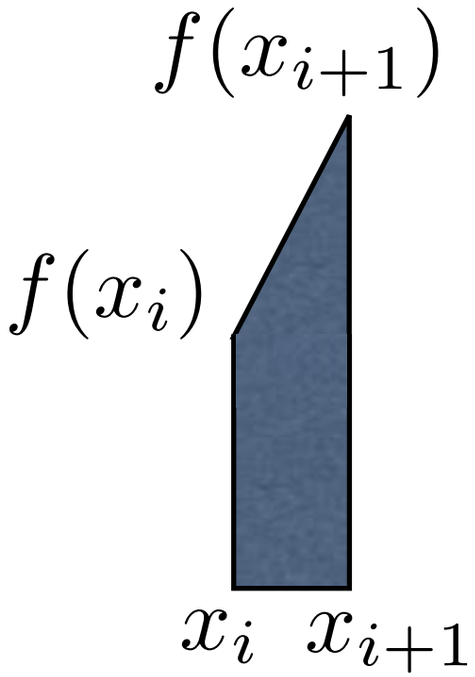


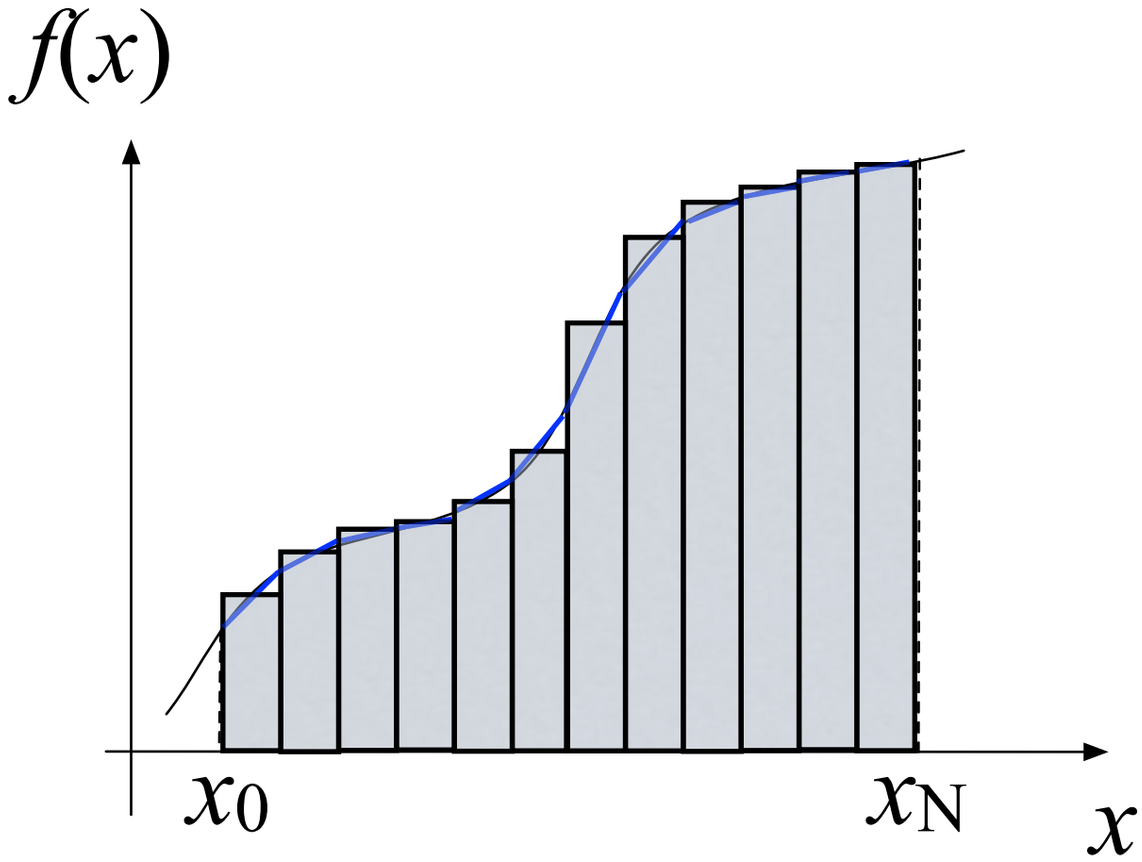


$$\int_{x_0}^{x_N} f(x)dx \simeq \sum_{i=0}^{N-1} \frac{f(x_i)+f(x_{i+1})}{2}(x_{i+1}-x_i)$$ ☞台形公式

$$\simeq \lim_{dx\to 0} \sum_{i=0}^{N-1} f(x_i)dx$$ ☞短冊の面積の和

積分





$$\int_{x_0}^{x_N} f(x)dx \simeq \sum_{i=0}^{N-1} \frac{f(x_i)+f(x_{i+1})}{2}(x_{i+1}-x_i)$$ ☞台形公式

$$\simeq \lim_{dx\to 0} \sum_{i=0}^{N-1} f(x_i)dx$$ ☞短冊の面積の和

「微分」の積分　$\int_a^b \frac{df}{dx}dx = [f]_a^b = f(b) - f(a)$

$$
\begin{aligned}
\int_{x_0}^{x_N} \frac{df}{dx}dx &= \lim_{\Delta x \to 0} \sum_{i=0}^{N-1} f'(x_i)\Delta x \\
&\simeq \lim_{\Delta x \to 0} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{f(x_{i+1}) - f(x_i)}{\Delta x}\Delta x \\
&= \sum_{i=0}^{N-1} [f(x_{i+1}) - f(x_i)] \\
&= f(x_N) - f(x_{N-1}) + ... \\
&\quad + f(x_2) - f(x_1) + f(x_1) - f(x_0) \\
&= f(x_N) - f(x_0)
\end{aligned}
$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \qquad \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{d \ln V}{dV} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \qquad \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{d \ln V}{dV} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

多くの間違い

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \left[-\frac{1}{V^2} \right]_{V_1}^{V_2} = \ldots$$

$$= [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln(V_2 - V_1)$$

$$= [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \frac{\ln V_2}{\ln V_1}$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \qquad \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{d \ln V}{dV} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

多くの間違い

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \left[-\frac{1}{V^2} \right]_{V_1}^{V_2} = \ldots$$

$$= [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln(V_2 - V_1)$$

$$= [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \frac{\ln V_2}{\ln V_1}$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \qquad \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{d \ln V}{dV} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

多くの間違い

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \left[-\frac{1}{V^2} \right]_{V_1}^{V_2} = \ldots$$

$$= [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln(V_2 - V_1)$$

$$= [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \frac{\ln V_2}{\ln V_1}$$

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x} \qquad \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{d \ln V}{dV} dV = [\ln V]_{V_1}^{V_2}$$

多くの間違い

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V} dV = \left[-\frac{1}{V^2} \right]_{V_1}^{V_2} = \ldots$$

$$= [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \ln V_2 - \ln V_1 = \ln(V_2 - V_1)$$

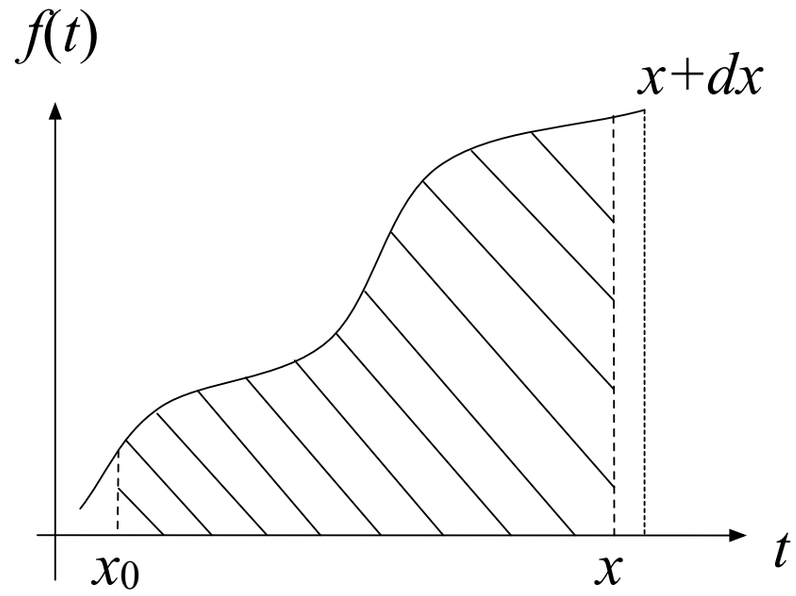
$$= [\ln V]_{V_1}^{V_2} = \frac{\ln V_2}{\ln V_1}$$

積分の微分

$$F(x_N) - F(x_0) = \int_{x_0}^{x_N} f(x)dx$$

$$F(x) - F(x_0) = \int_{x_0}^{x} f(t)dt$$

$$F(x+dx) - F(x_0) = \int_{x_0}^{x+dx} f(t)dt$$



$$F(x+dx) - F(x) = \int_{x}^{x+dx} f(t)dt = f(x)dx$$

$$\frac{F(x+dx) - F(x)}{dx} = f(x)$$

$$\frac{dF(x)}{dx} = f(x)$$

$$F(x) = F(x_0) + \int_{x_0}^{x} f(t)dt$$

$$\frac{dF(x)}{dx} = \frac{d}{dx}\left[\int_{x_0}^{x} f(t)dt\right] = f(x)$$

同じく

積分の微分

$$F(x_N) - F(x_0) = \int_{x_0}^{x_N} f(t)dt$$

$$F(x_N) - F(x) = \int_{x}^{x_N} f(t)dt$$

$$F(x_N) - F(x+dx) = \int_{x+dx}^{x_N} f(t)dt$$

x x_{N}

$$F(x+dx) - F(x) = \int_{x}^{x+dx} f(t)dt = f(x)dx$$

$$\frac{dF(x)}{dx} = f(x)$$

$$\frac{d}{dx}\left[\int_{x}^{x_N} f(t)dt\right] = \frac{d}{dx}[F(x_N) - F(x)] = -f(x)$$

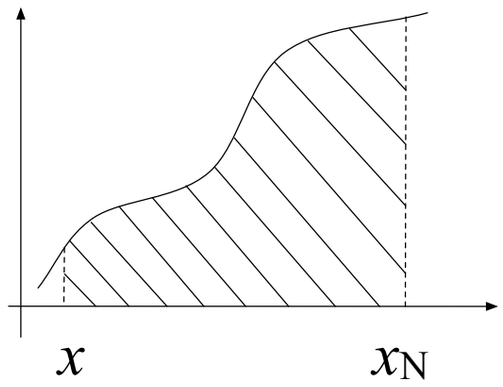
$$\boxed{\frac{d}{dx}\left[\int_{x}^{x_N} f(t)dt\right] = -f(x)}$$

同じく

積分の微分

$$F(x_N) - F(x_0) = \int_{x_0}^{x_N} f(t)dt$$

$$F(x_N) - F(x) = \int_{x}^{x_N} f(t)dt$$



$$F(x_N) - F(x+dx) = \int_{x+dx}^{x_N} f(t)dt$$

$$F(x+dx) - F(x) = \int_{x}^{x+dx} f(t)dt = f(x)dx$$

$$\frac{dF(x)}{dx} = f(x)$$

$$\frac{d}{dx}\left[\int_{x}^{x_N} f(t)dt\right] = \frac{d}{dx}[F(x_N) - F(x)] = -f(x)$$

$$\boxed{\frac{d}{dx}\left[\int_{x}^{x_N} f(t)dt\right] = -f(x)}$$

偏微分

partial differentiation

$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial x}, \quad \frac{\partial f(x,y)}{\partial y}$$

∂は，ラウンド，デル，パーシャルとか呼ぶ

$f(x,y)$：

座標x,y

での標高

２変数関数

1 変数関数

$f(x)$:df/dx = 傾斜

2次元の絵での富士山

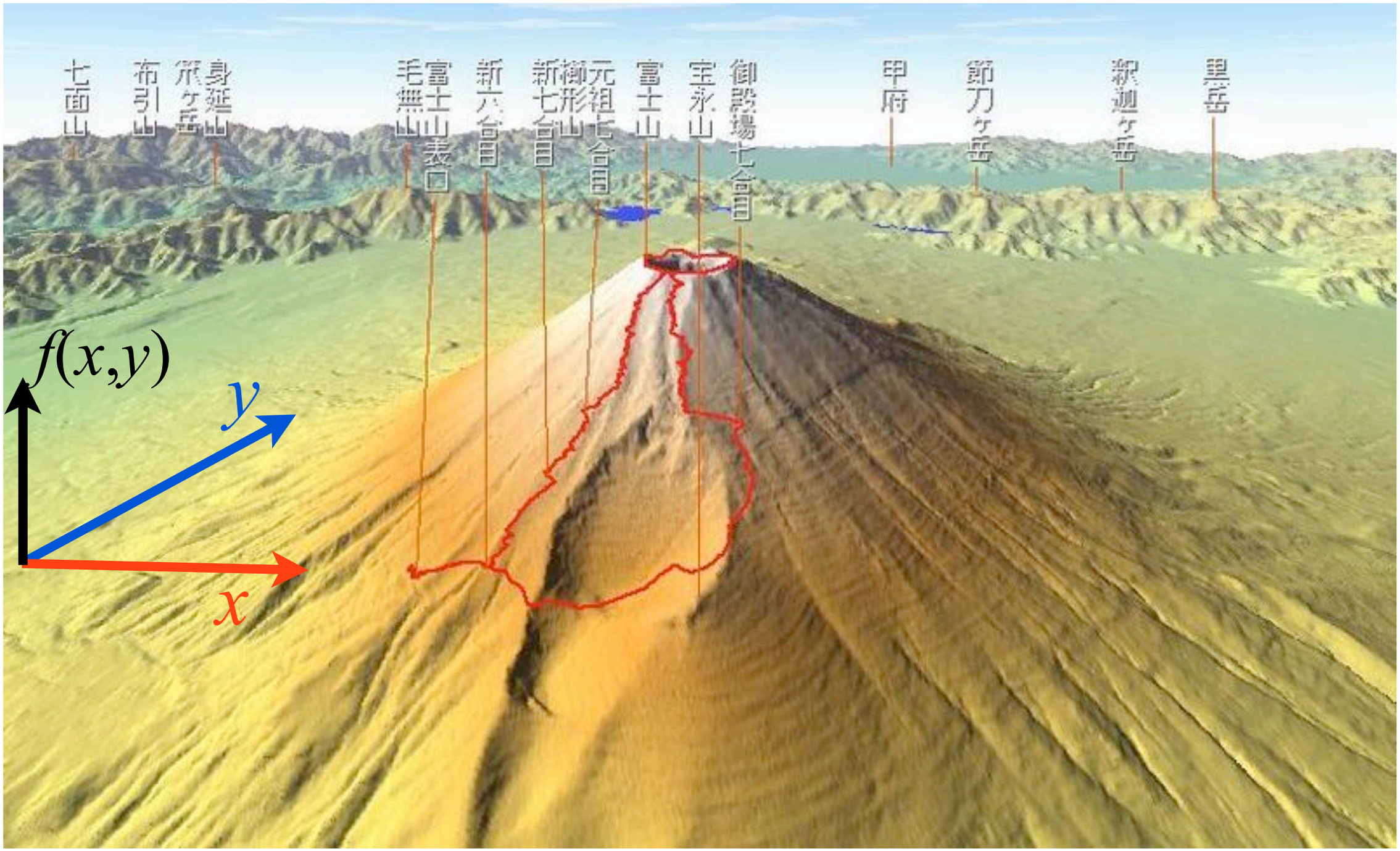
1 変数関数

$f(x)$:df/dx = 傾斜

2次元の絵での富士山

2変数関数

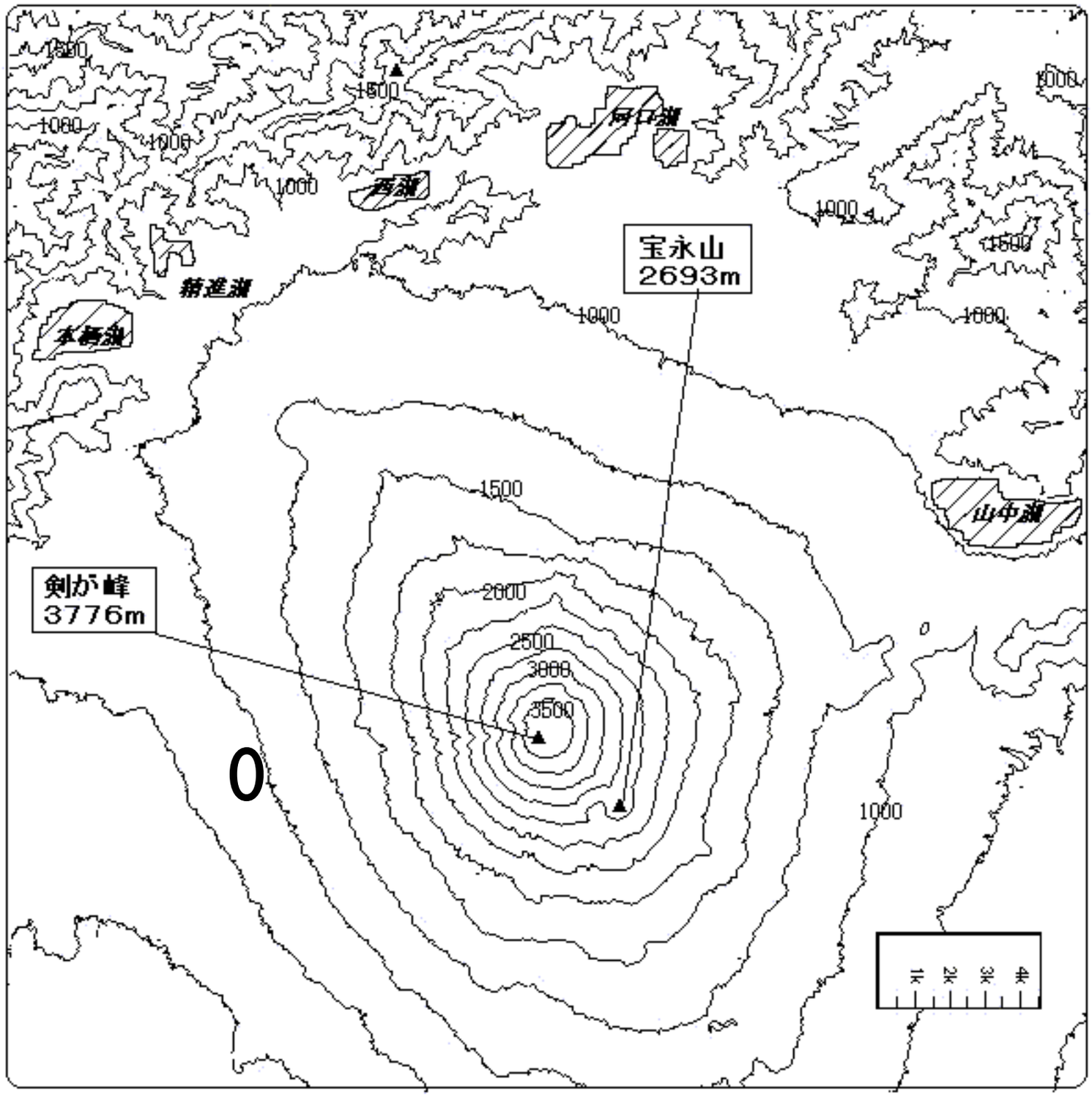
富士山



９合目からがおもろい！

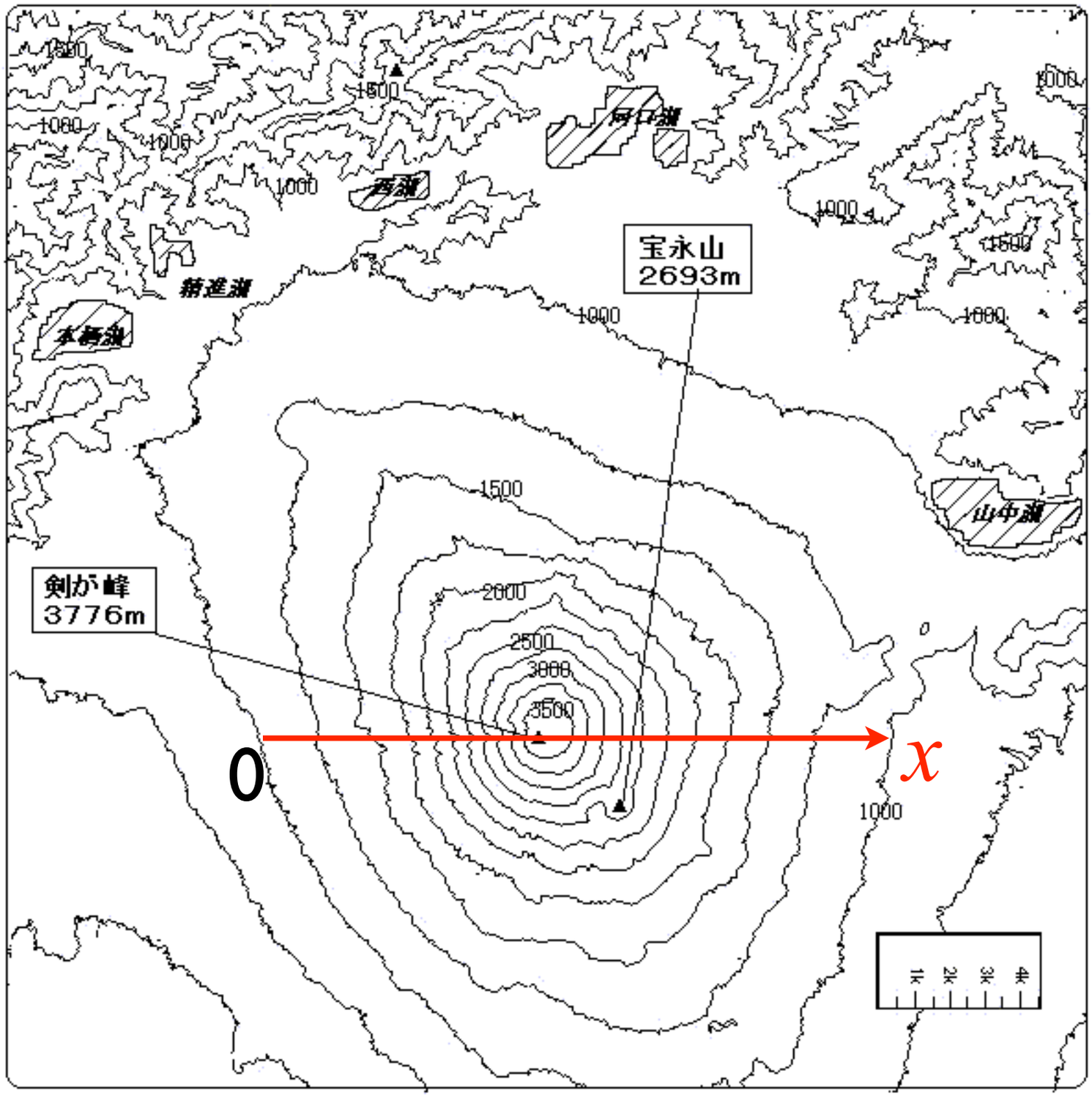
地元タクシーのおっちゃんの名言：一度は登ってみなはれ，２度登る人はあほやけど！

等高線図



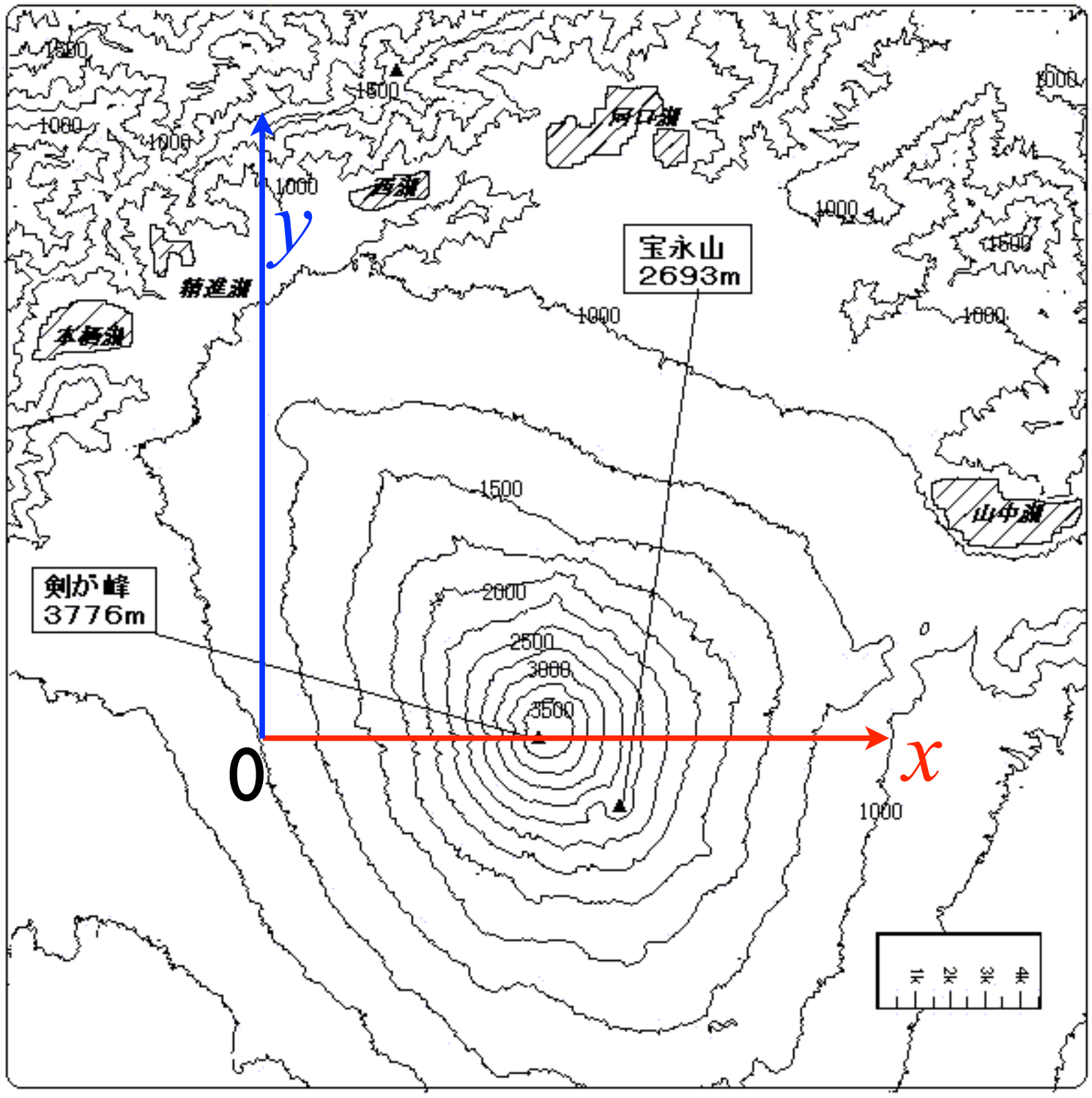
標高：$f(x, y)$　　2変数関数

等高線図



標高：$f(x, y)$　　2変数関数

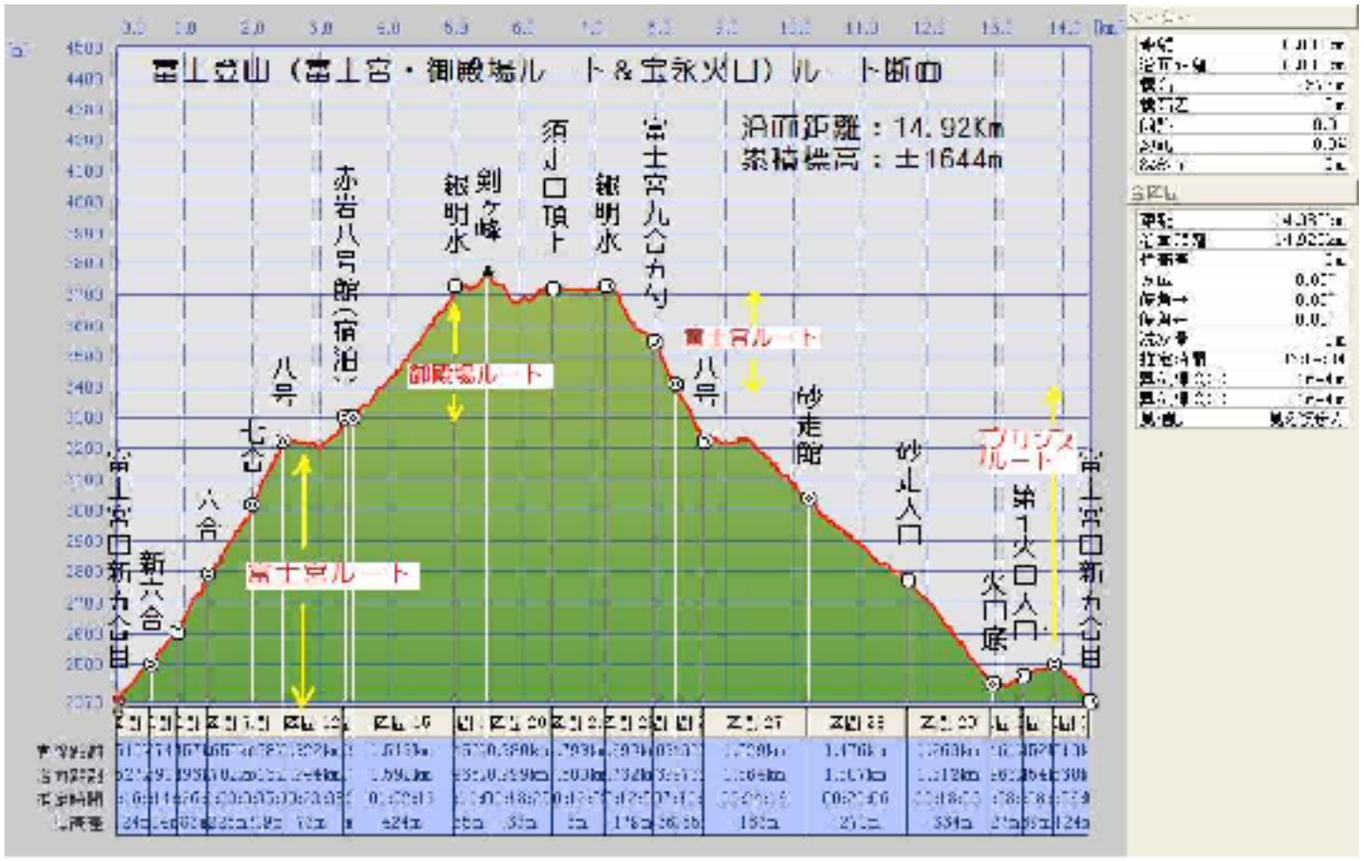
等高線図



標高：$f(x, y)$　　2変数関数

$y=0$ での断面

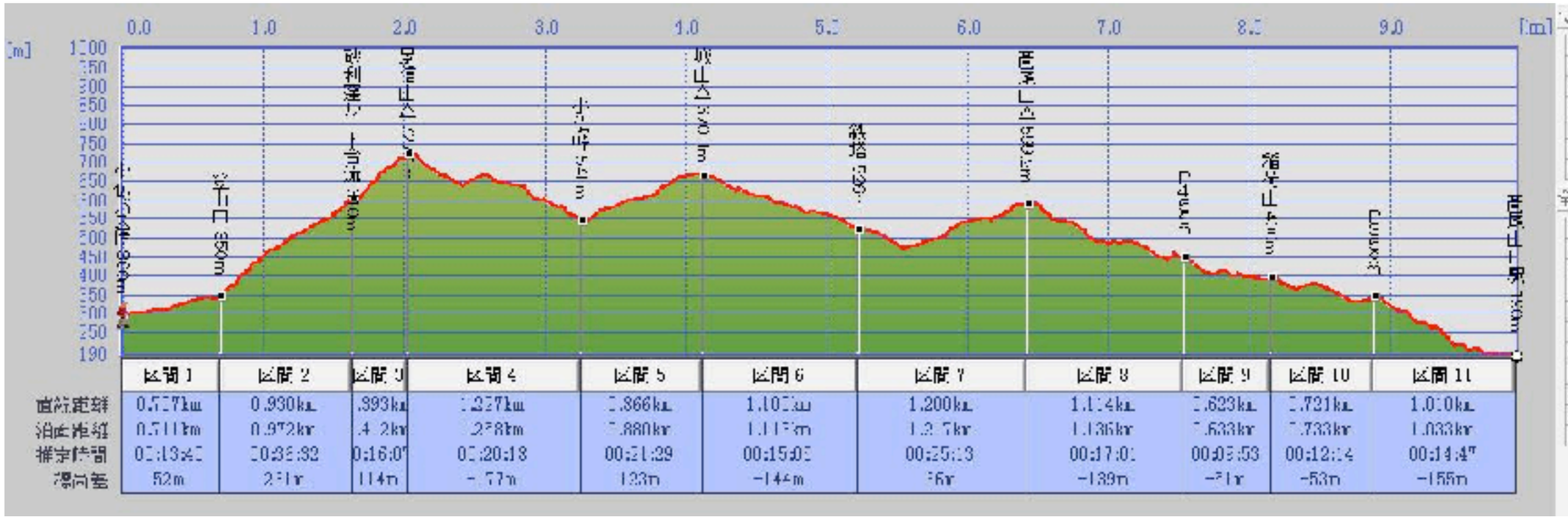
+ → 0 → -



その勾配

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y=0} = \lim_{dx \to 0} \frac{f(x+dx, y=0) - f(x, y=0)}{dx}$$

$x = 0$ での断面　　+ → 0 → -

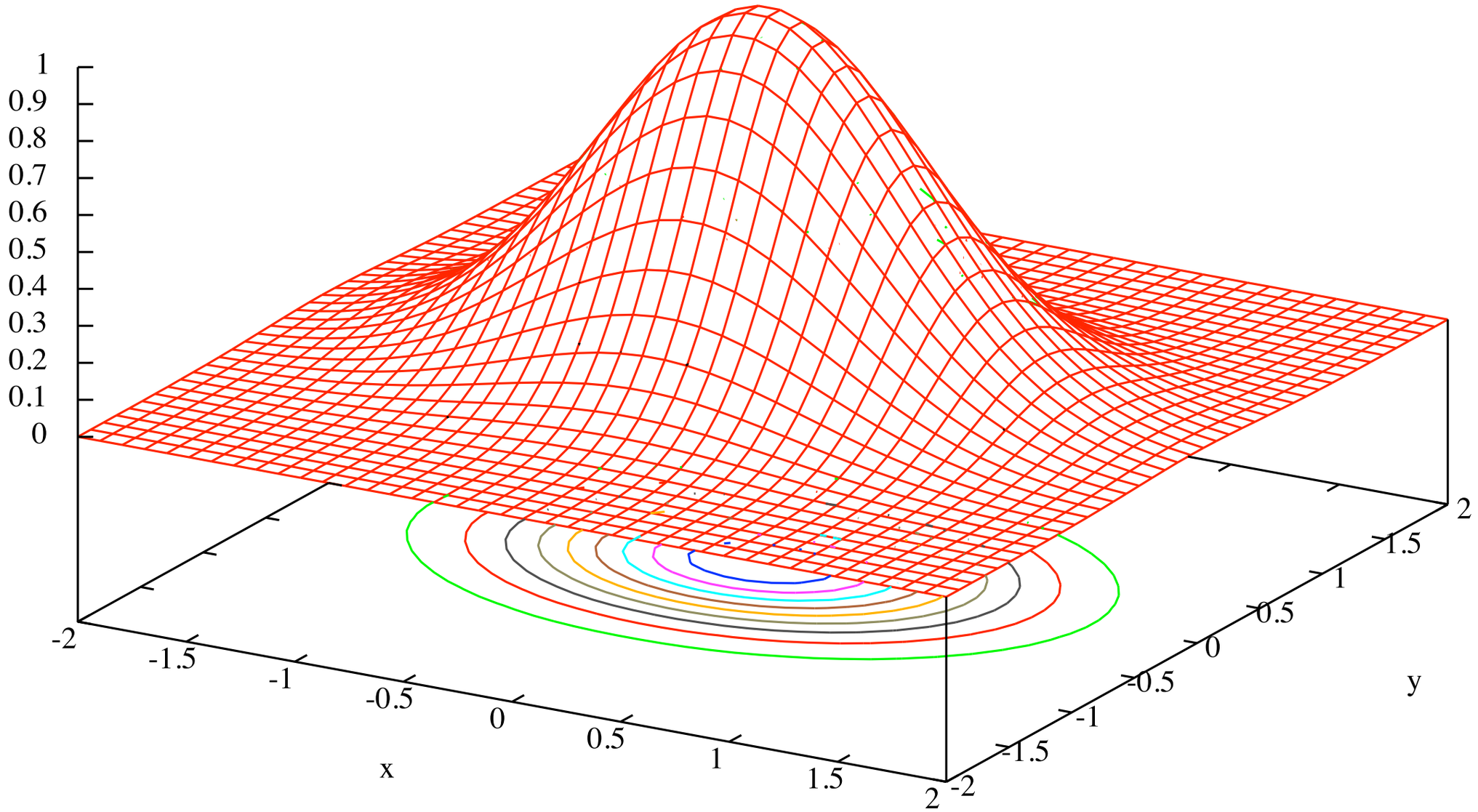


その勾配

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x=0} = \lim_{dy \to 0} \frac{f(x=0, y+dy) - f(x=0, y)}{dy}$$

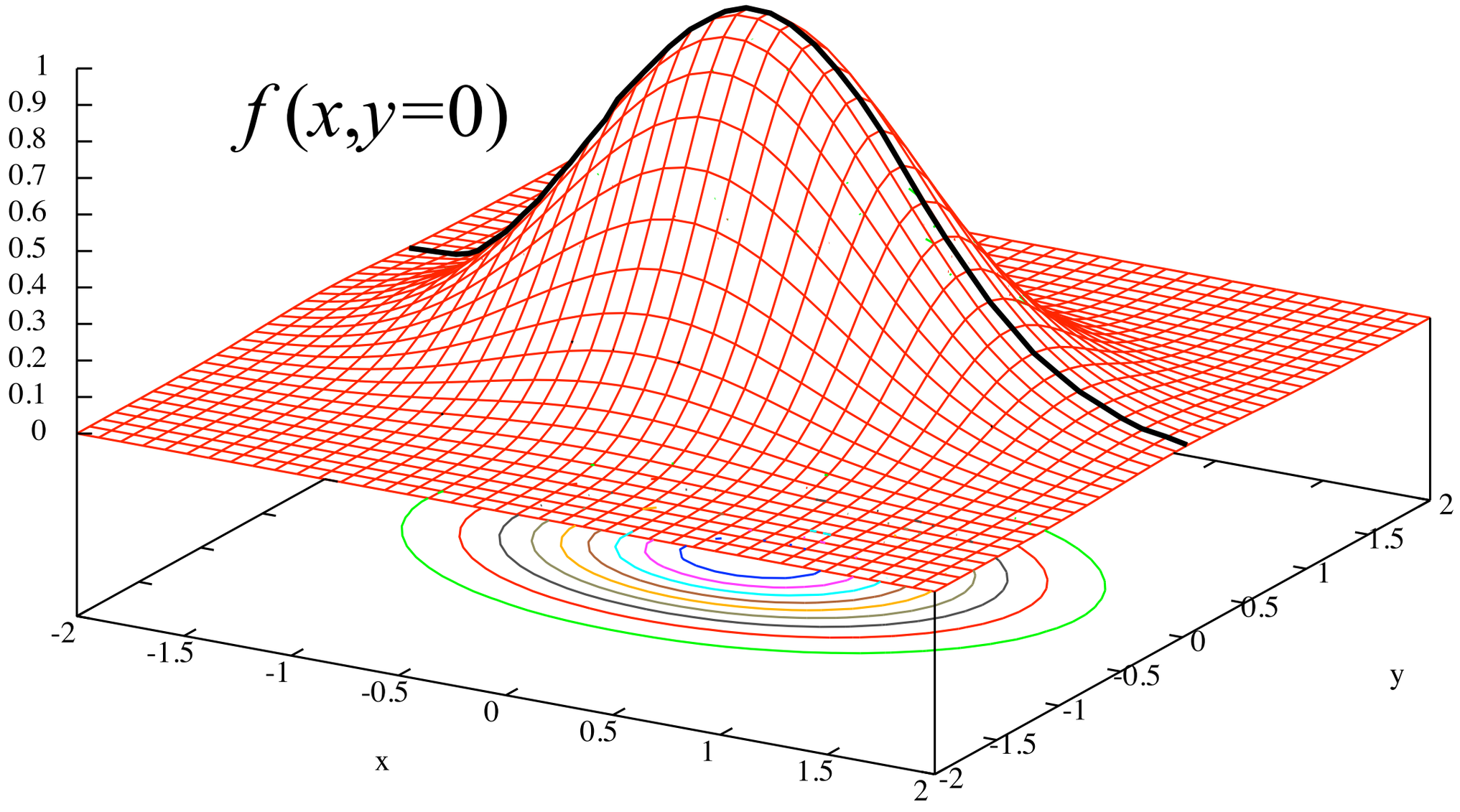
$$\frac{\partial f}{\partial x}$$

例： $f(x,y) = \exp(-x^2-2y^2)$



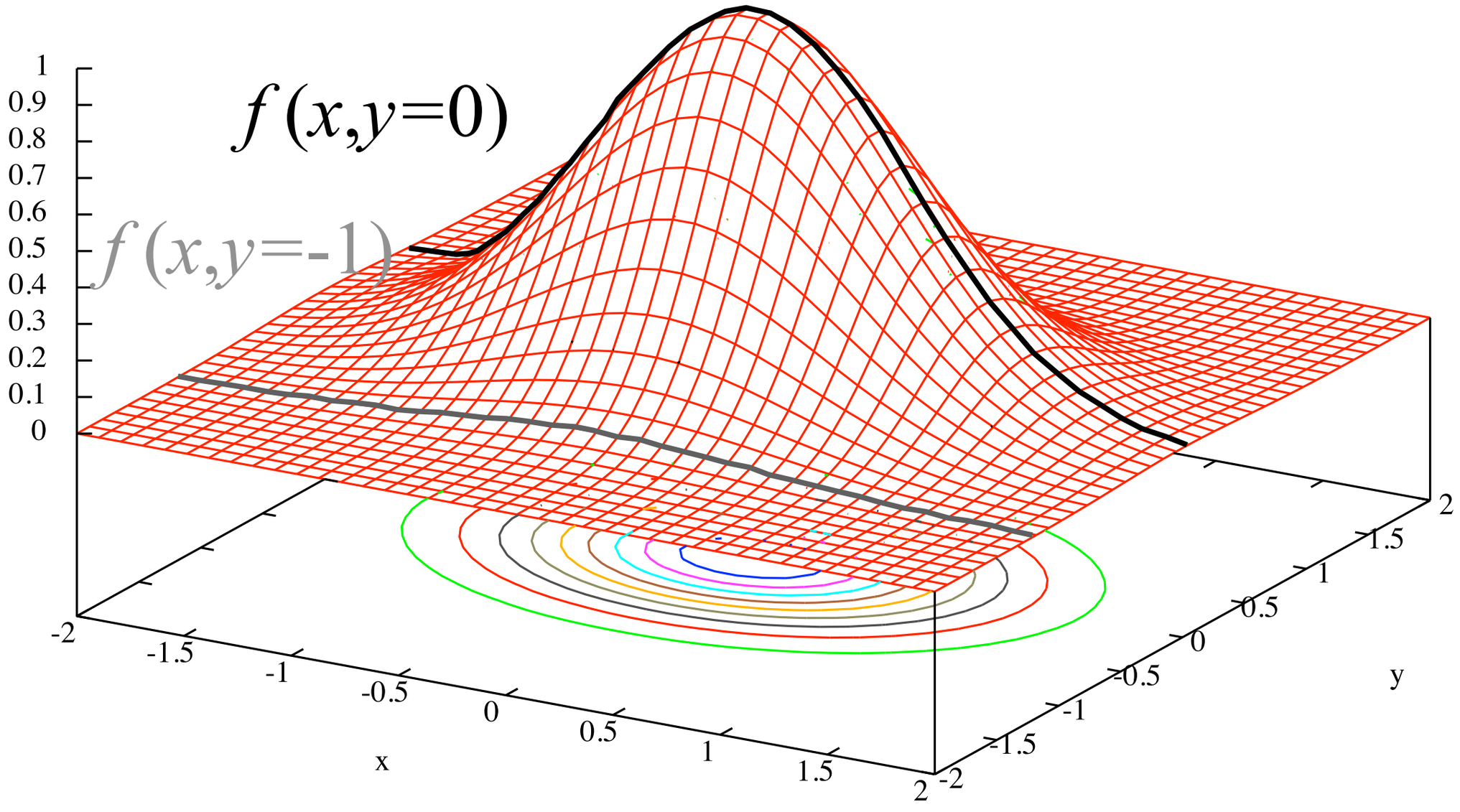
$$\frac{\partial f}{\partial x}$$

例： $f(x,y) = \exp(-x^2-2y^2)$



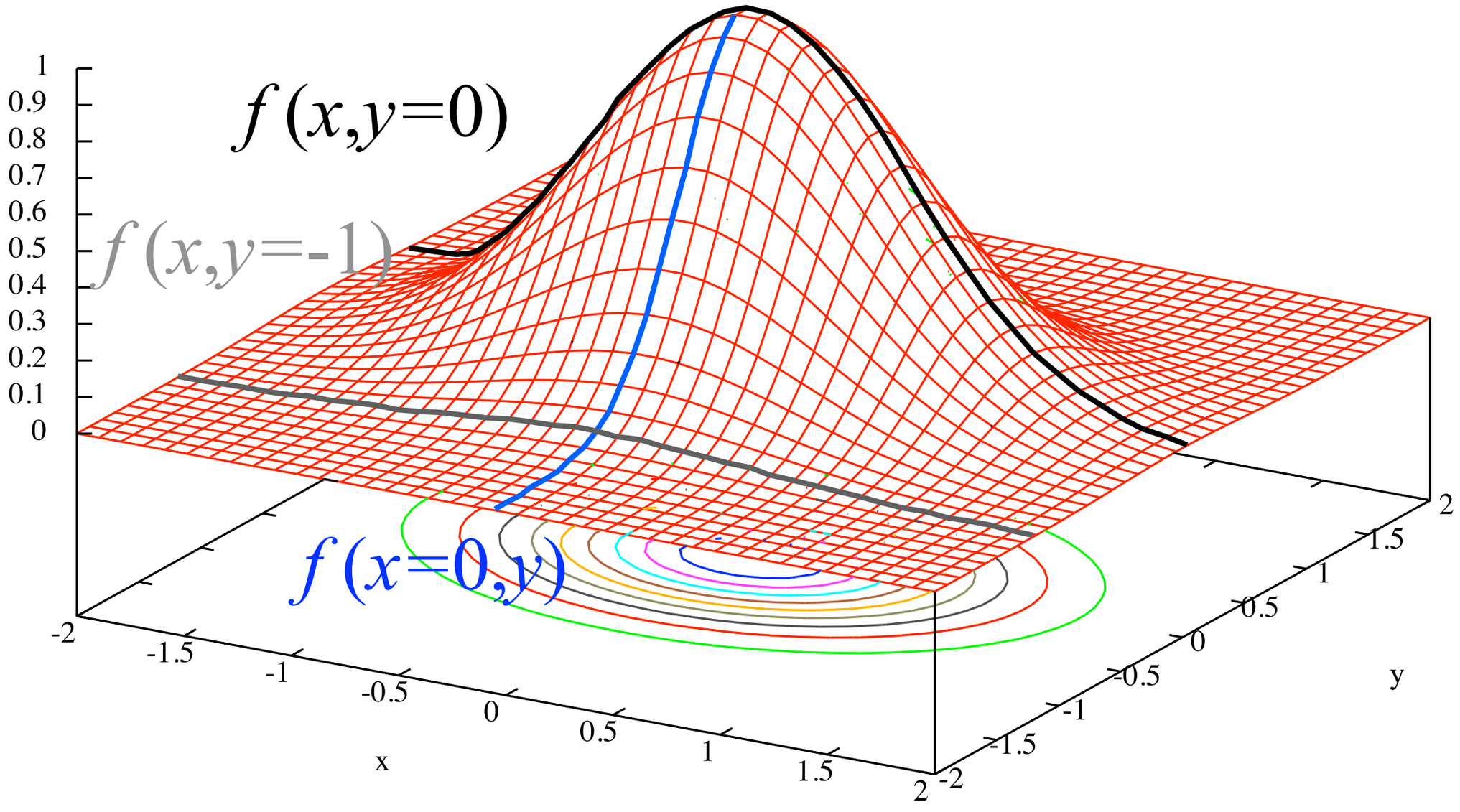
$$\frac{\partial f}{\partial x}$$

例： $f(x,y) = \exp(-x^2-2y^2)$



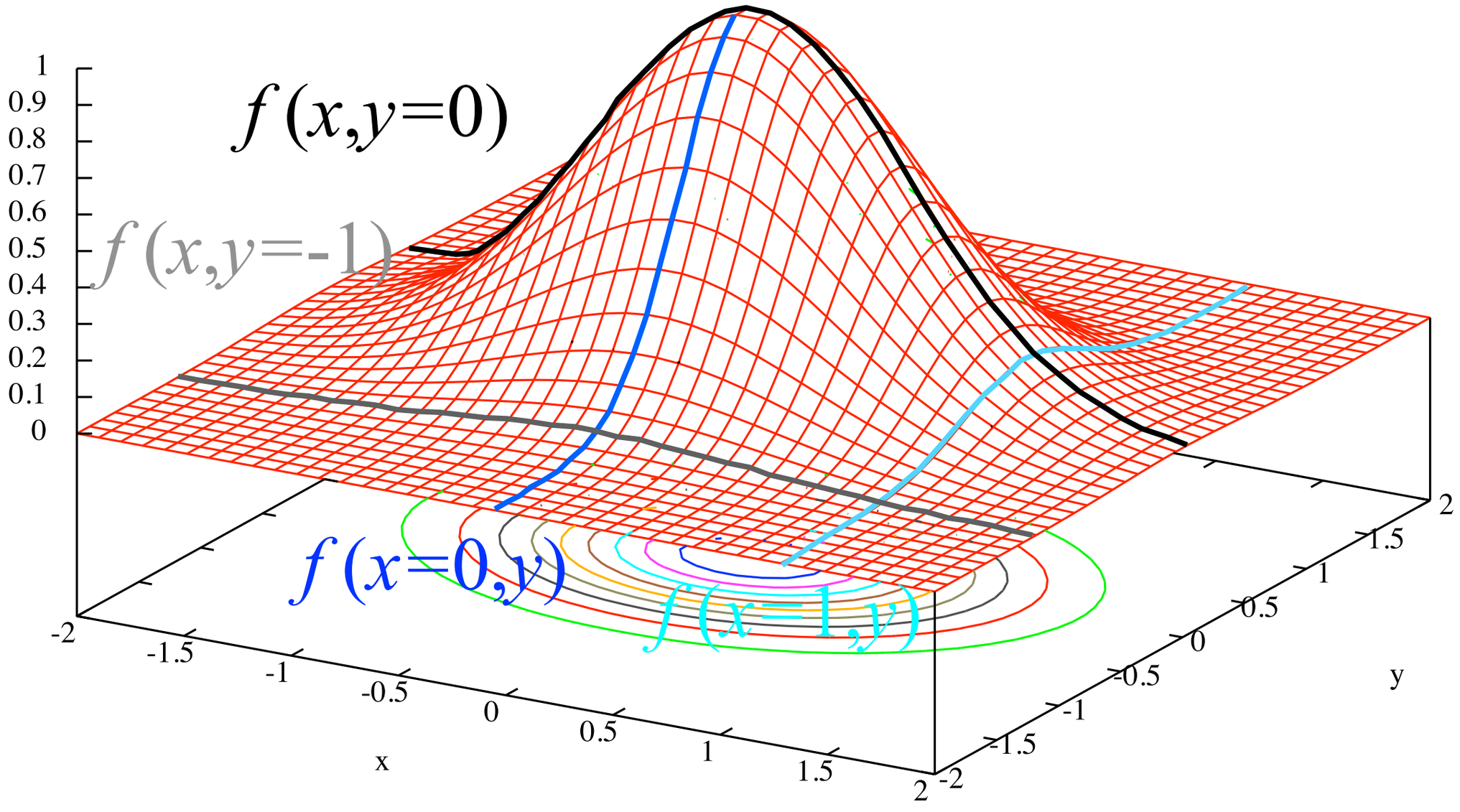
$$\frac{\partial f}{\partial x}$$

例： $f(x,y) = \exp(-x^2-2y^2)$



$$\frac{\partial f}{\partial x}$$

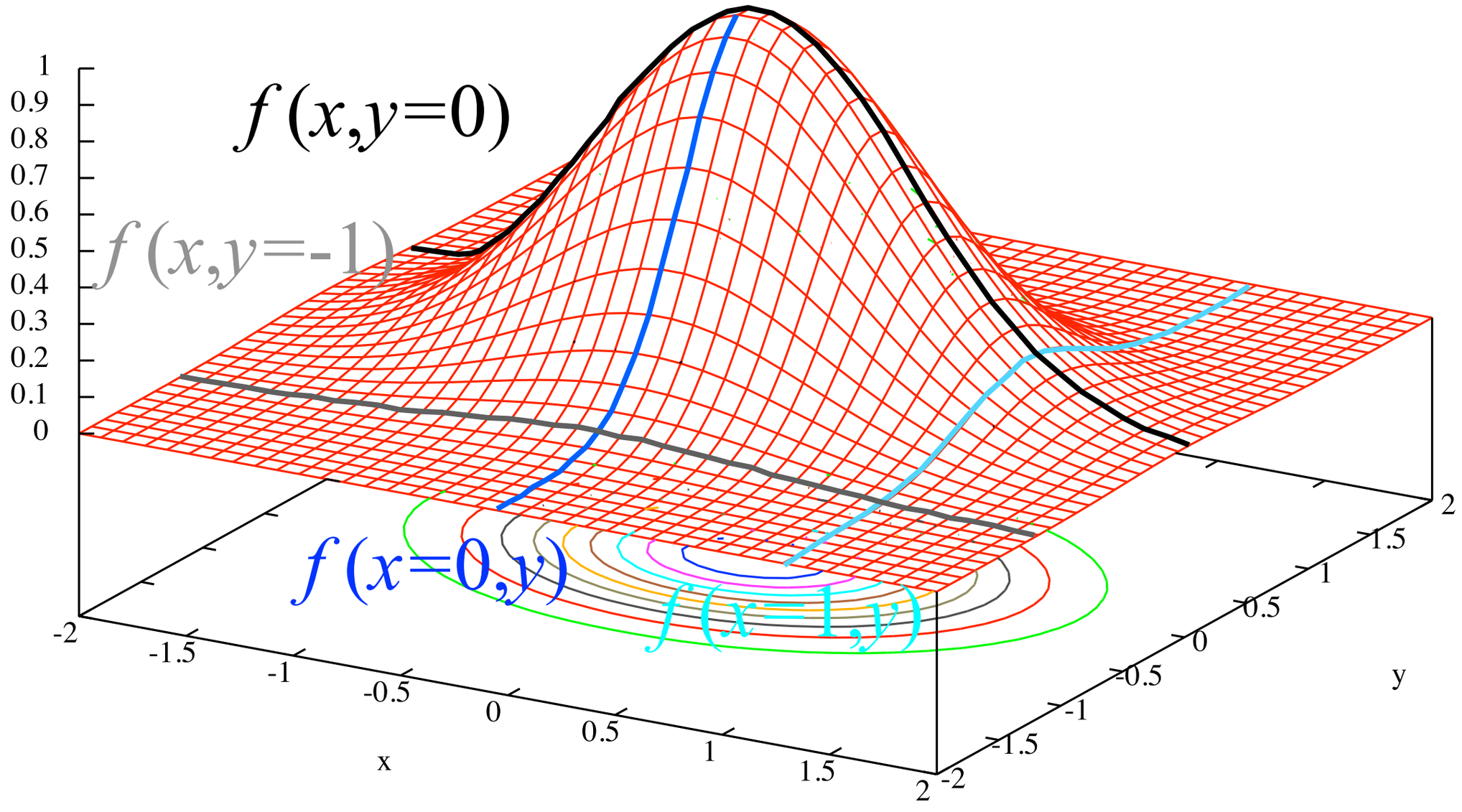
例： $f(x,y) = \exp(-x^2-2y^2)$



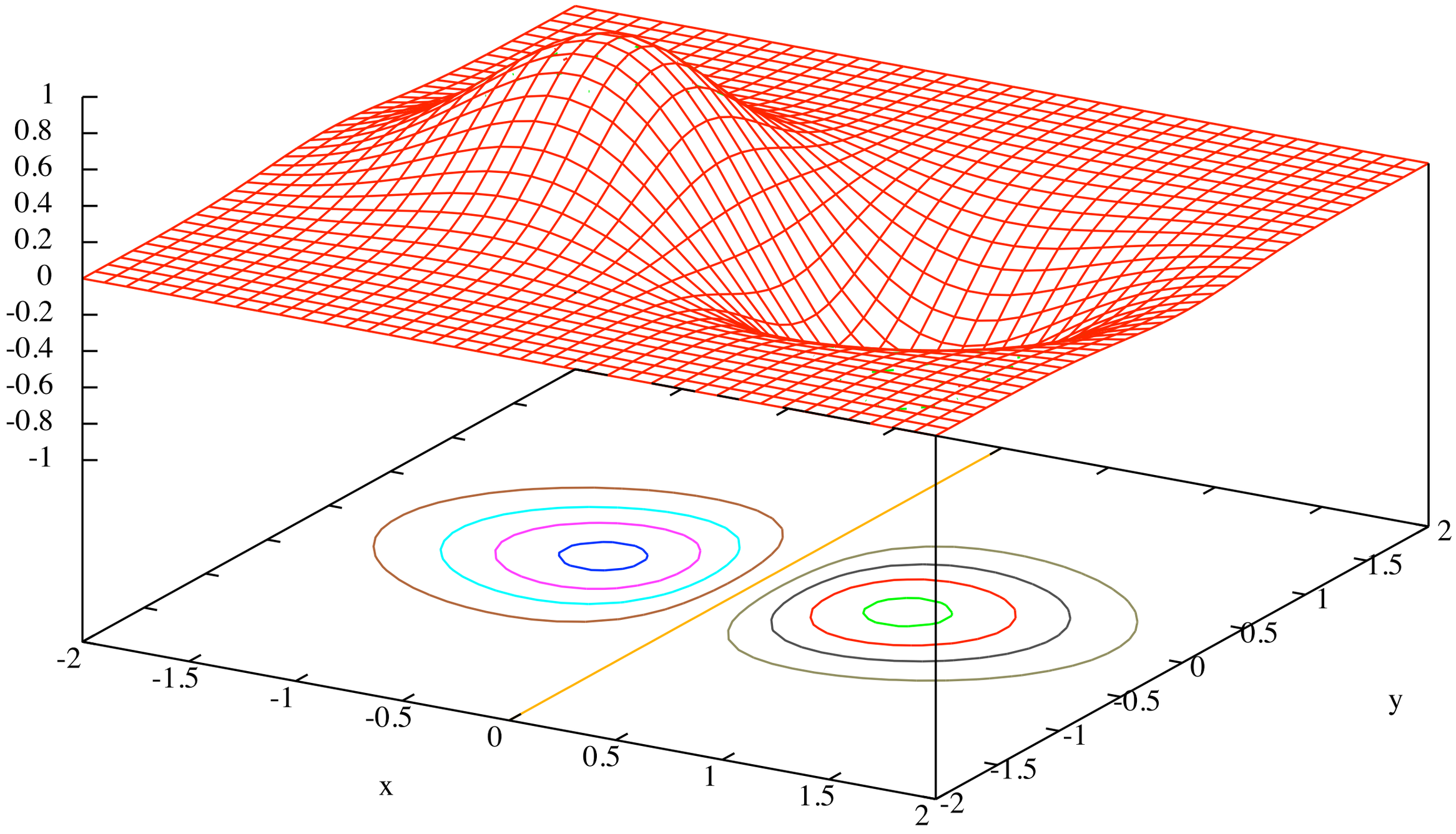
$\dfrac{\partial f}{\partial x}$ ：数学の技法としては,

yを定数と見なして,xだけで微分すればよい

例： $f(x,y) = \exp(-x^2-2y^2)$

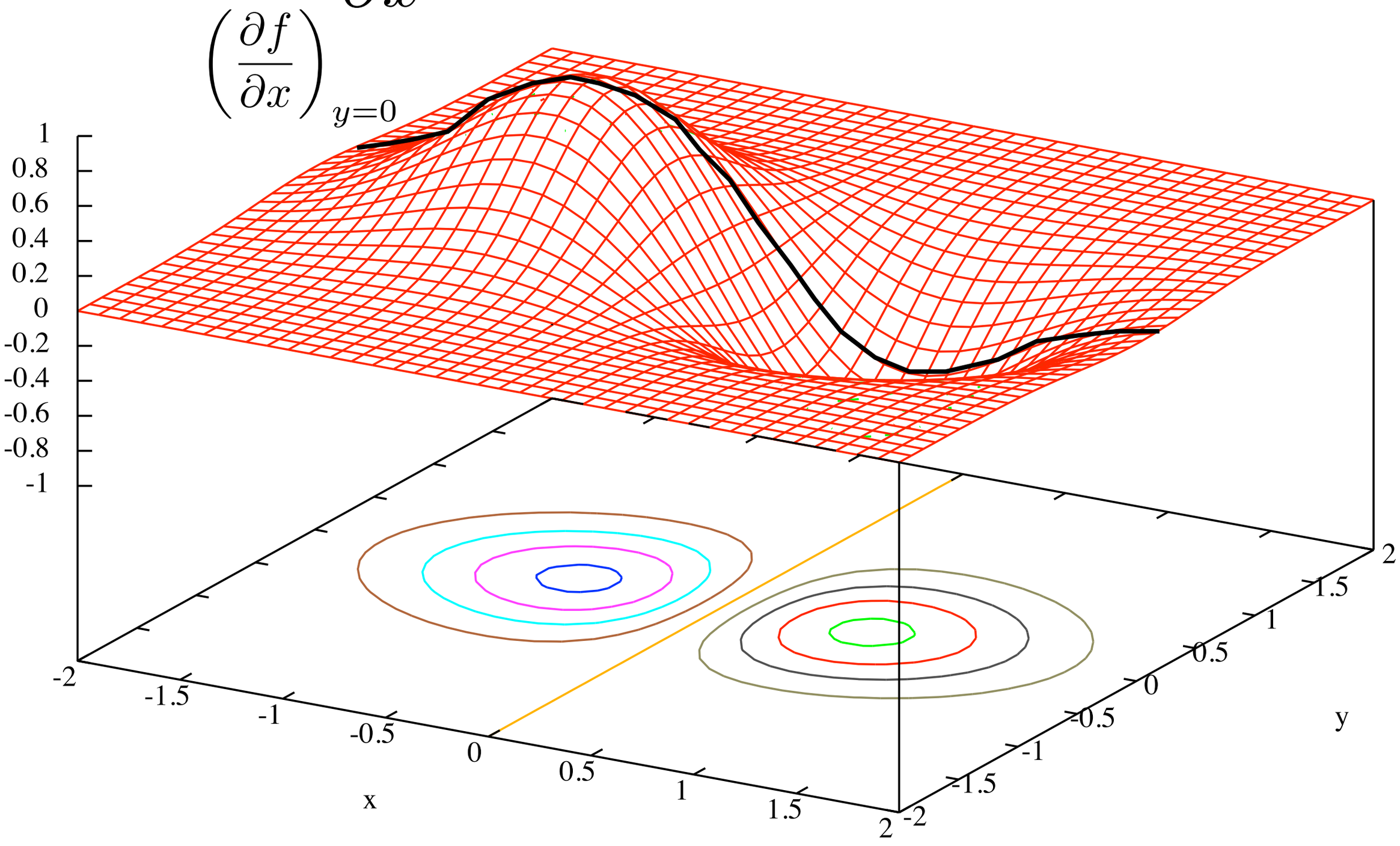


$$\frac{\partial f}{\partial x} = -2x \exp(-x^2 - 2y^2)$$



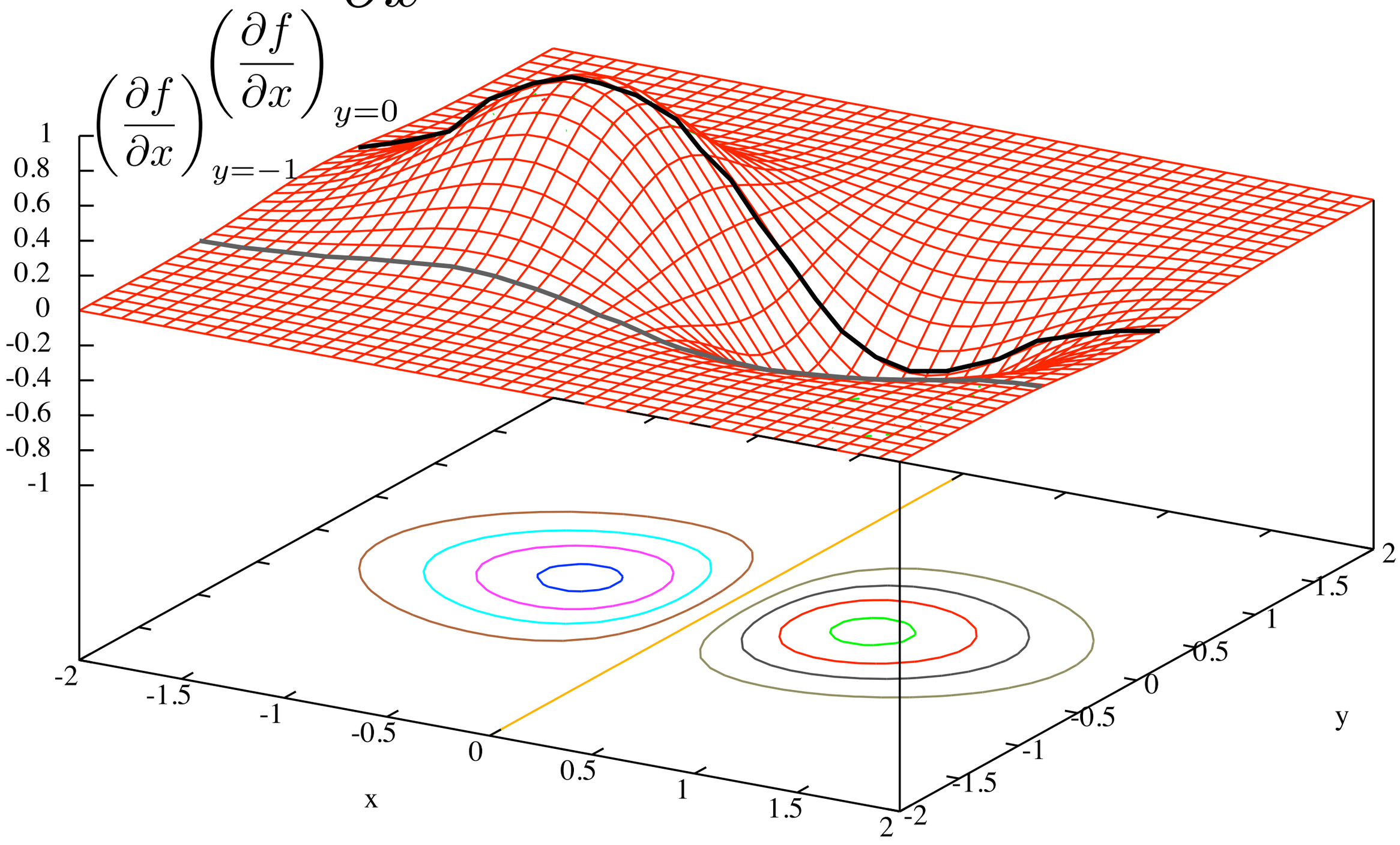
すべてのx,yで定義可能なことに注意

$$\frac{\partial f}{\partial x} = -2x \exp(-x^2 - 2y^2)$$



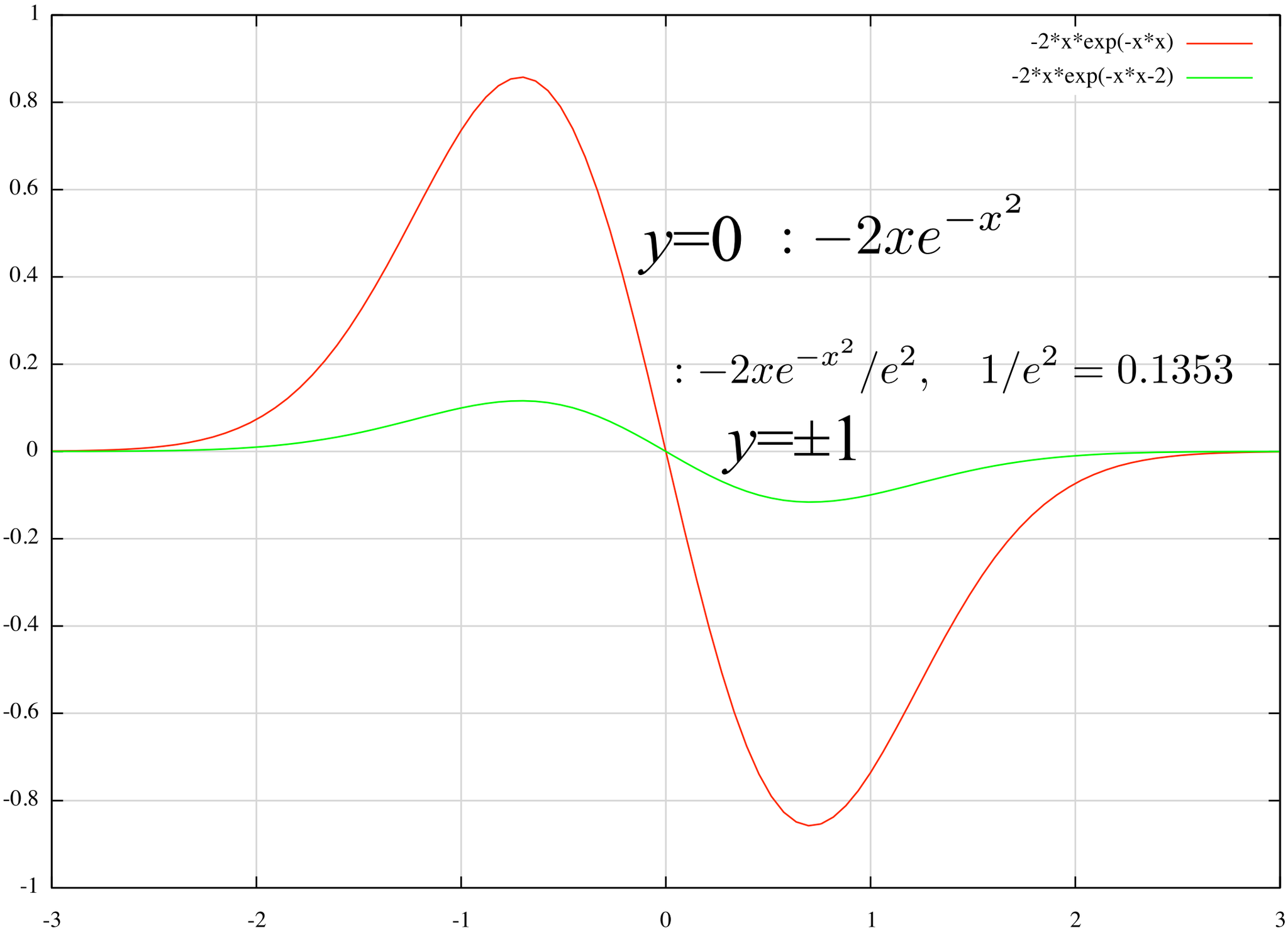
すべてのx,yで定義可能なことに注意

$$\frac{\partial f}{\partial x} = -2x \exp(-x^2 - 2y^2)$$

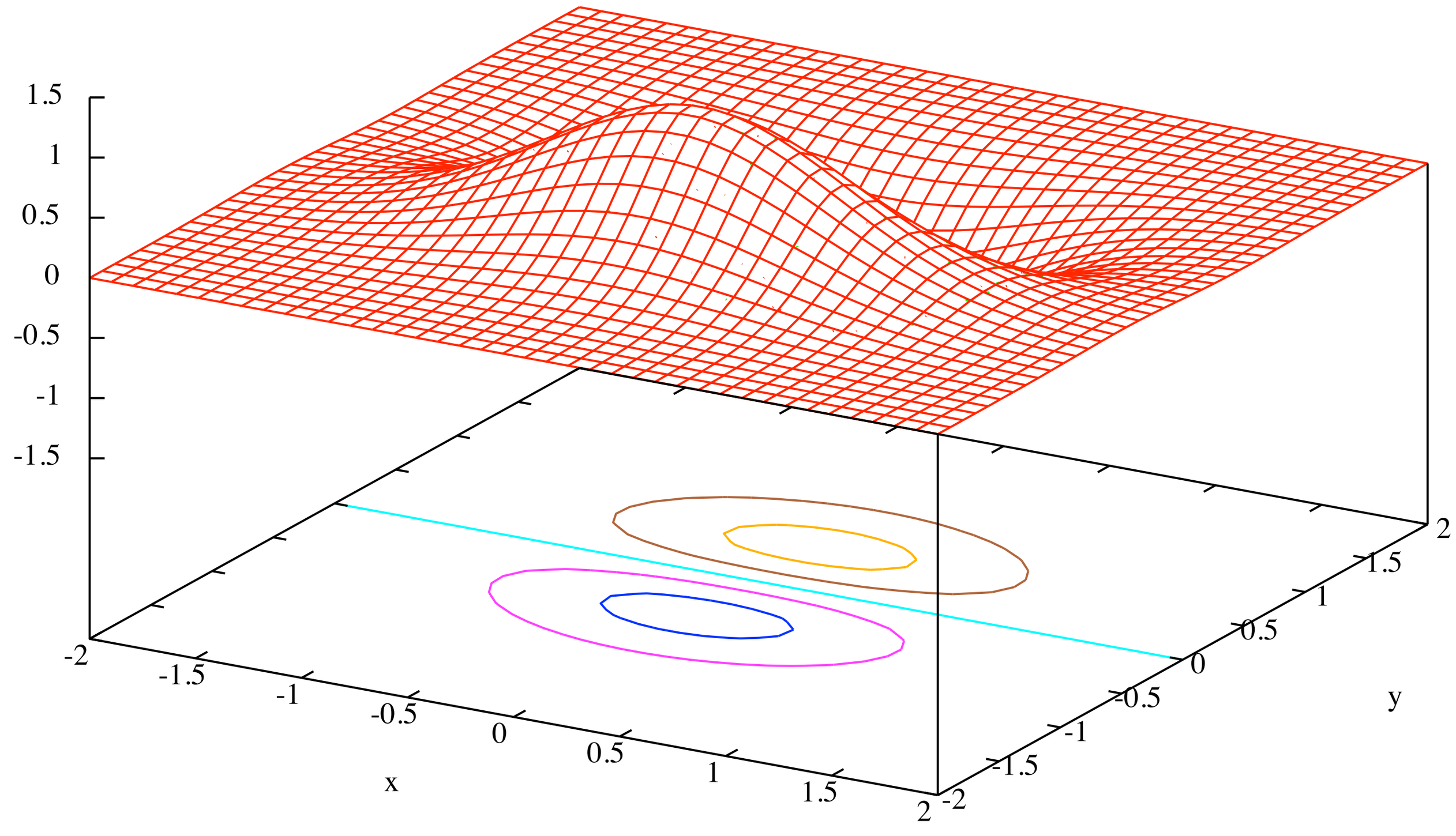


すべてのx,yで定義可能なことに注意

$$\frac{\partial f}{\partial x} = -2x \exp(-x^2 - 2y^2)$$

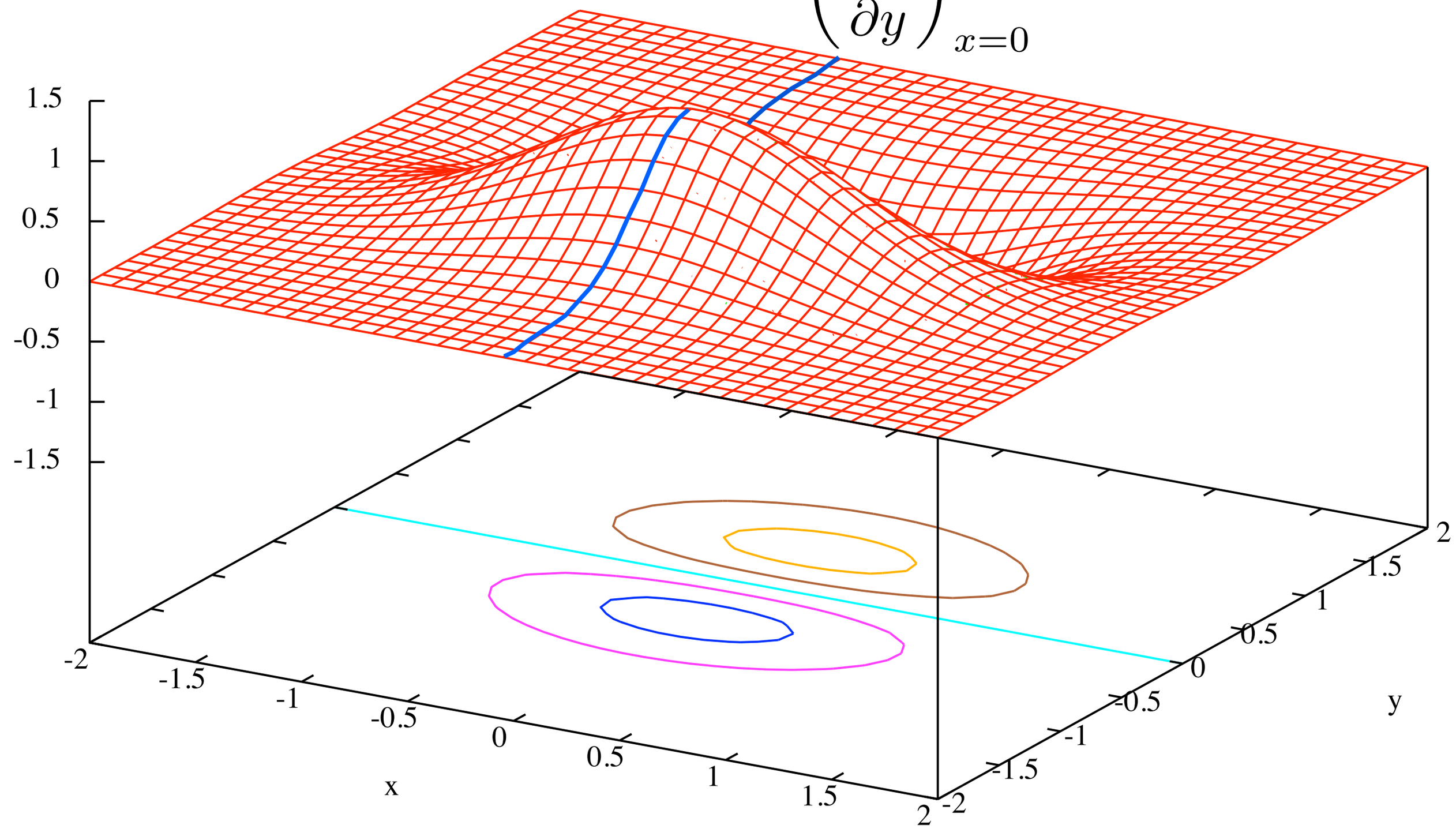


$$\frac{\partial f}{\partial y} = -4y \exp(-x^2 - 2y^2)$$

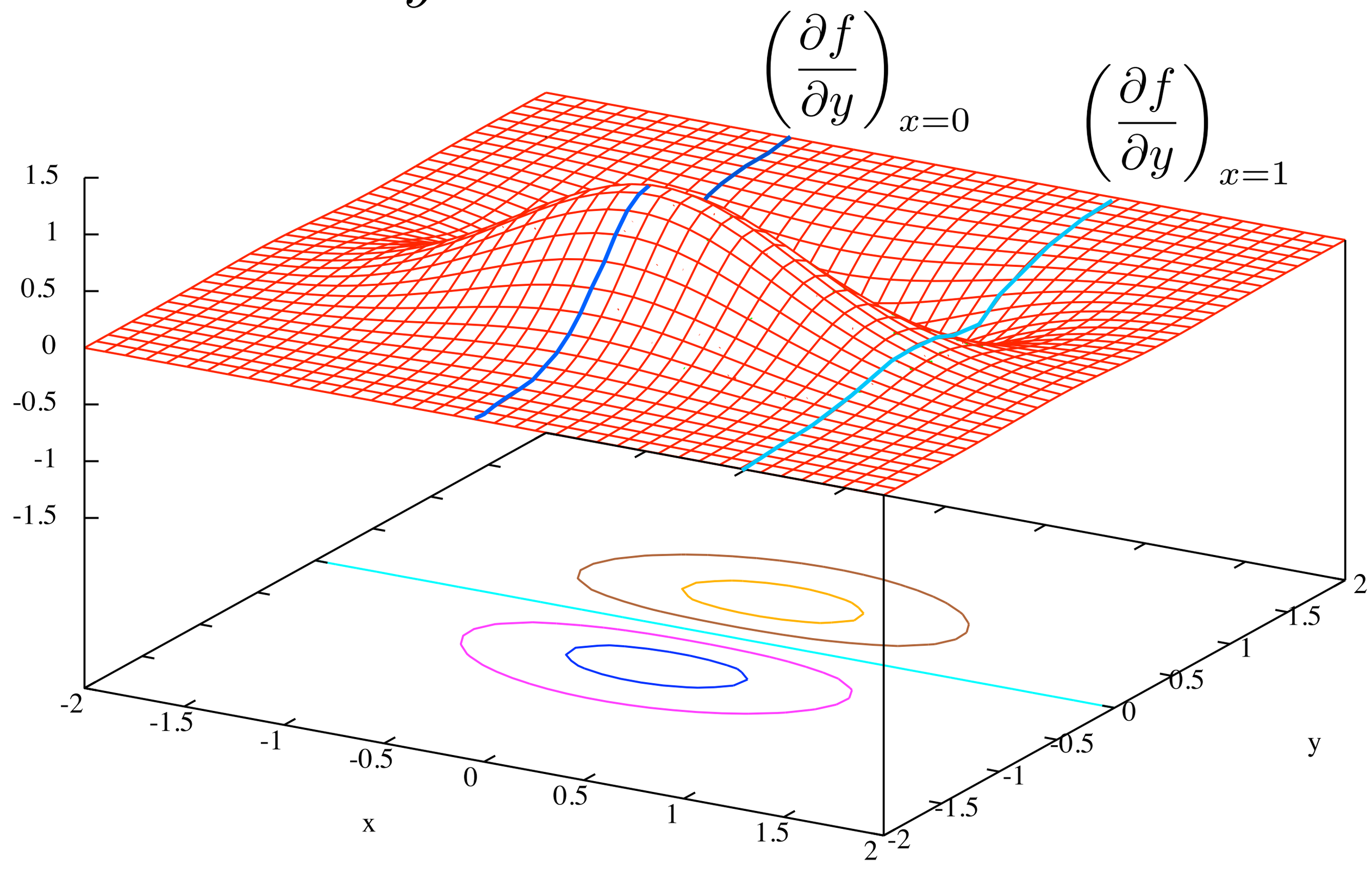


$$\frac{\partial f}{\partial y} = -4y \exp(-x^2 - 2y^2)$$

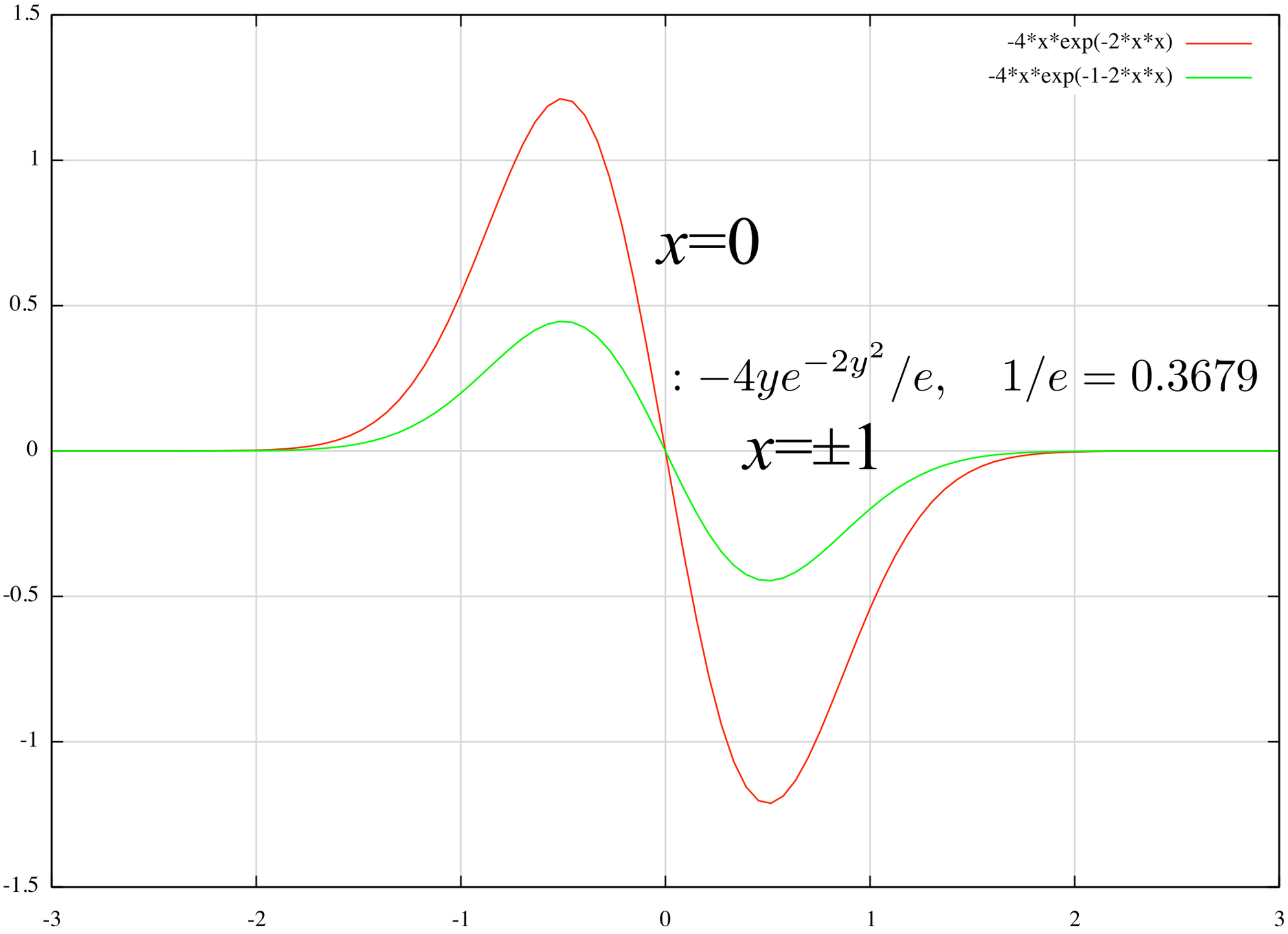
$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x=0}$$



$$\frac{\partial f}{\partial y} = -4y \exp(-x^2 - 2y^2)$$



$$\frac{\partial f}{\partial y} = -4y \exp(-x^2 - 2y^2)$$



余談ですが

数式をグラフにする方法

0) 関数電卓で計算してグラフ用紙に
プロットする

時間がかかりすぎる！

数式をグラフにする方法

1）エクセル　おすすめしない

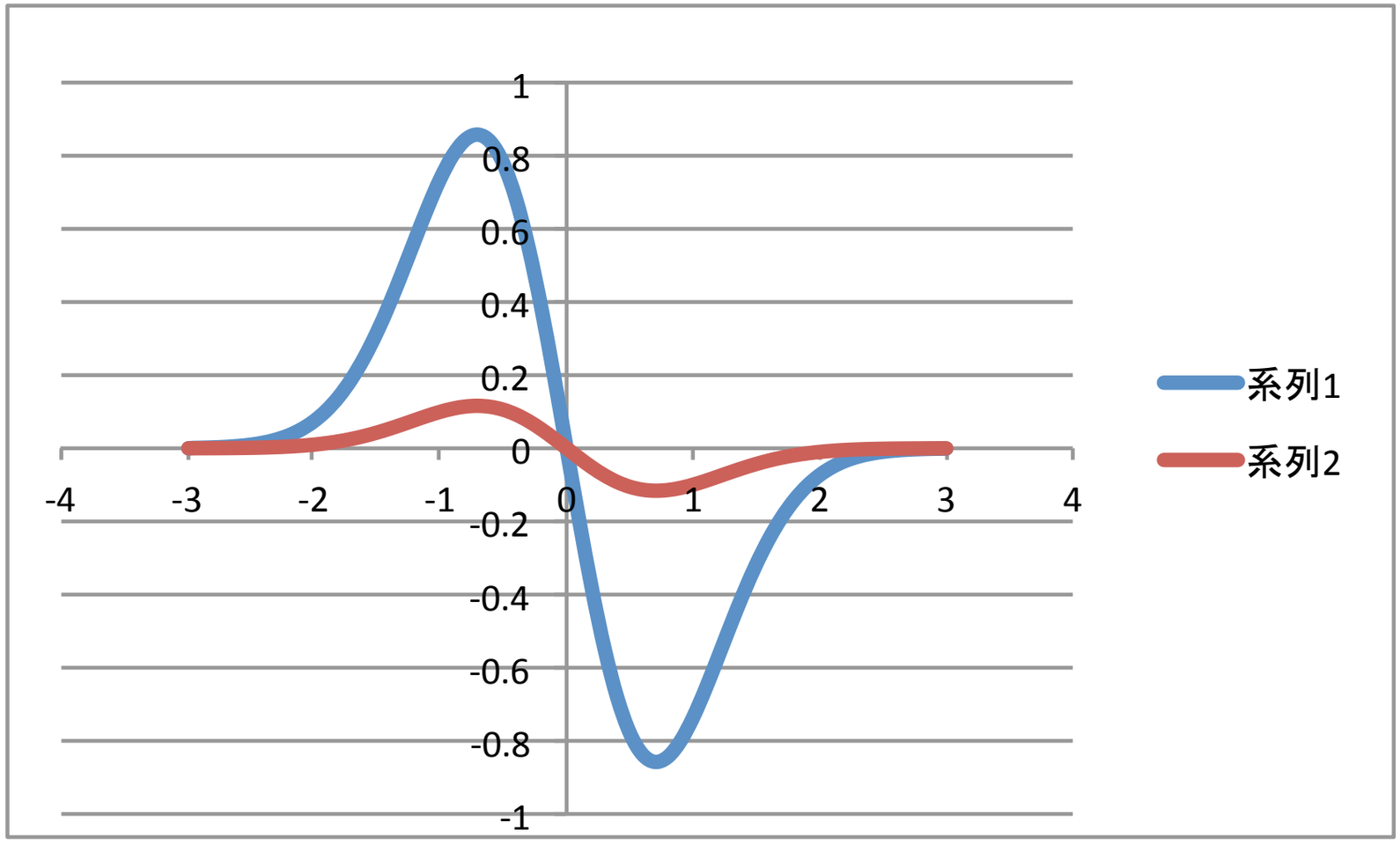
Aのカラムをつくる

Bのカラム　=−2*A1*EXP(−A1*A1)

Cのカラム　=−2*A1*EXP(−A1*A1−2)

	A	B	C
1	−3	0.000740459	0.00010021
2	−2.9	0.001291253	0.000174752
3	−2.8	0.002204547	0.000298353
4	−2.7	0.003684571	0.000498653
5	−2.6	0.006027992	0.0008158
6	−2.5	0.009652271	0.001306293
7	−2.4	0.015125336	0.002046992
8	−2.3	0.023192097	0.003138709
9	−2.2	0.034791038	0.004708455
10	−2.1	0.051051749	0.006909103
11	−2	0.073262556	0.009915009
12	−1.9	0.102797018	0.013912064
13	−1.8	0.140990022	0.019080925
14	−1.7	0.188959123	0.025572836
15	−1.6	0.247375169	0.033478589
16	−1.5	0.316197674	0.042792702
17	−1.4	0.394403579	0.05337672
18	−1.3	0.479750762	0.064927205
19	−1.2	0.568626621	0.076955245
20	−1.1	0.656034015	0.088784549
21	−1	0.735758882	0.099574137

３つのカラムを指定して,
グラフ・散布図・平滑線



数式をグラフにする方法

2）フリーソフトGNUPLOTを使う。センターにあり。

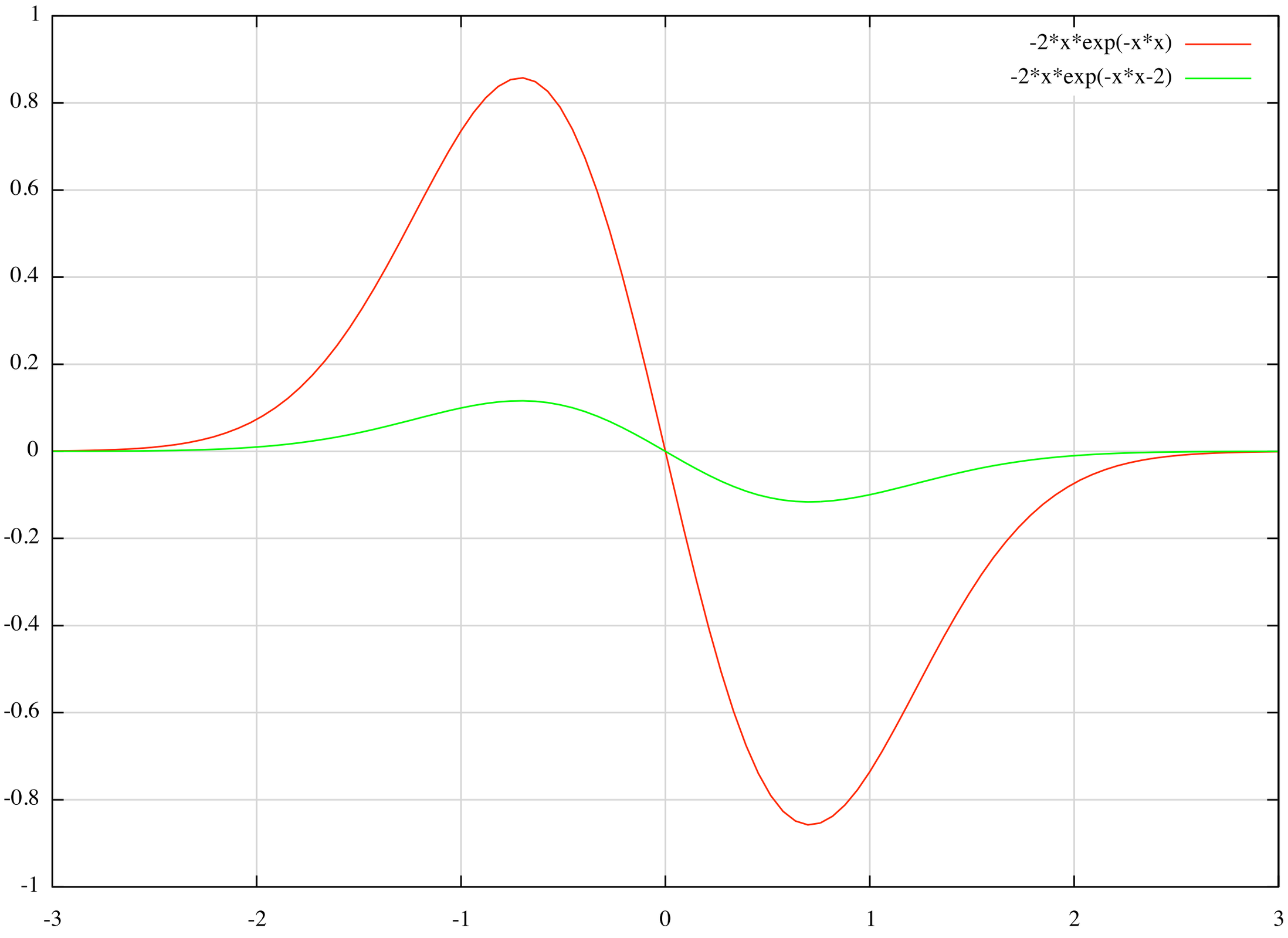
家のPC，MACでも使用可。

式をいれたコマンドを叩くだけ

```
gnuplot> plot -2*x*exp(-x*x), -2*x*exp(-x*x-2)
gnuplot> set grid
gnuplot> set xrange [-3:3]
gnuplot> replot
```

詳しい使い方は「gnuplot tips」で検索を

http://folk.uio.no/hpl/scripting/doc/gnuplot/Kawano/

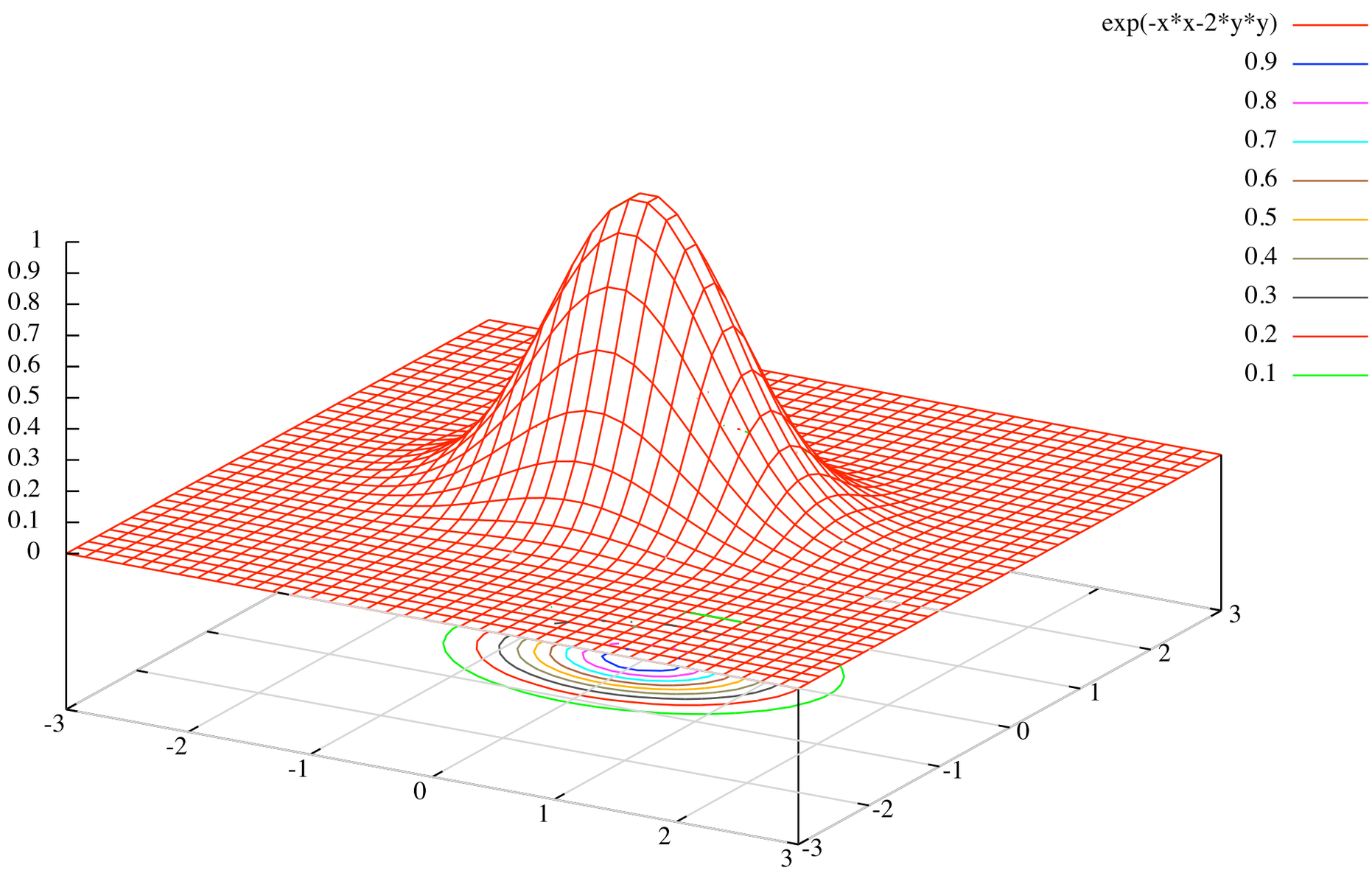

-2*x*exp(-x*x)
-2*x*exp(-x*x-2)
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1
-3
-2
-1
0
1
2
3

３次元プロットもできる

```
gnuplot> splot exp(-x*x-2*y*y)
gnuplot> set hidden3d
gnuplot> set isosample 40
gnuplot> set xrange [-3:3]
gnuplot> set yrange [-3:3]
gnuplot> set contour
        gnuplot> set cntrparam level 10
gnuplot> replot
```

３次元プロットもできる

```
gnuplot> splot exp(-x*x-2*y*y)
gnuplot> set hidden3d
gnuplot> set isosample 40
gnu
gnu
gnu
gnu
```



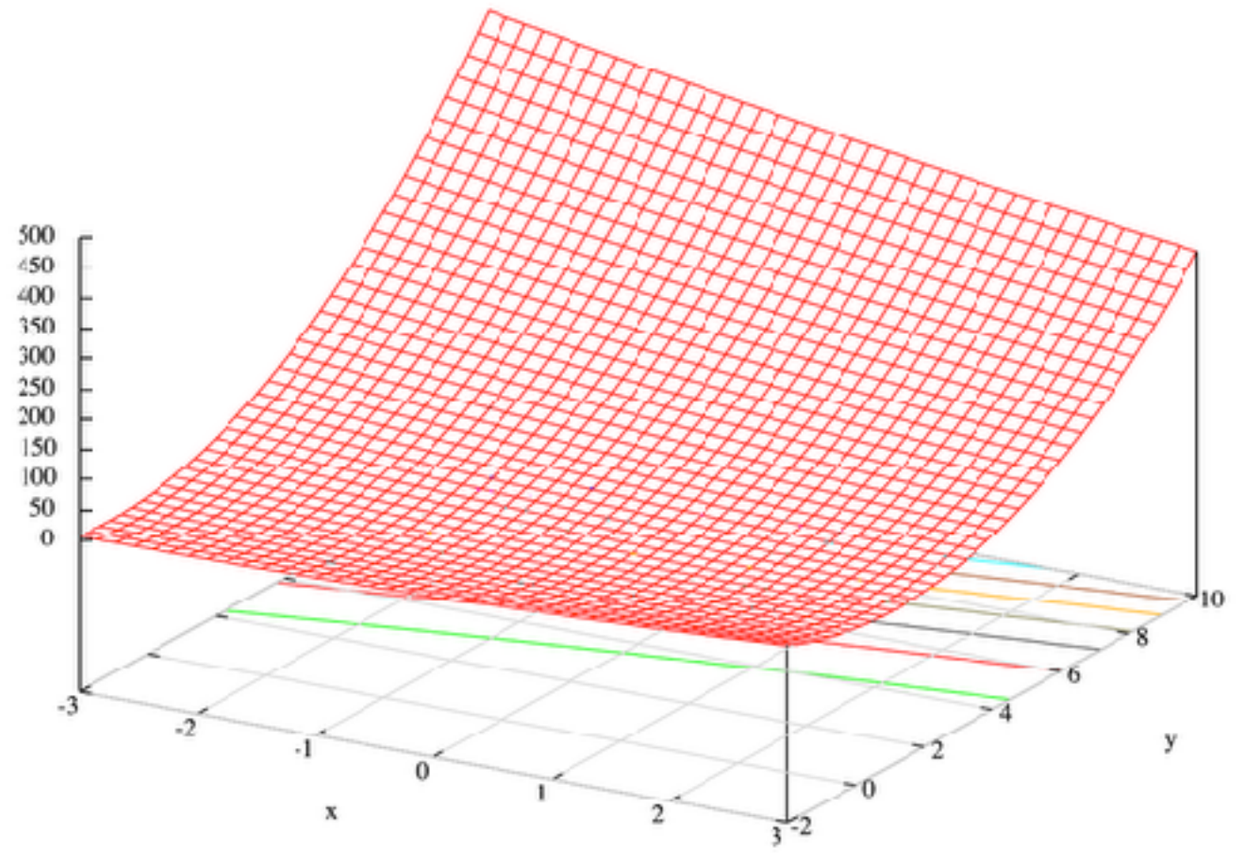
閑話休題

演習 I

$$f(x,y) = x^2 - 3xy + 4y^2$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = ?$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = ?$$

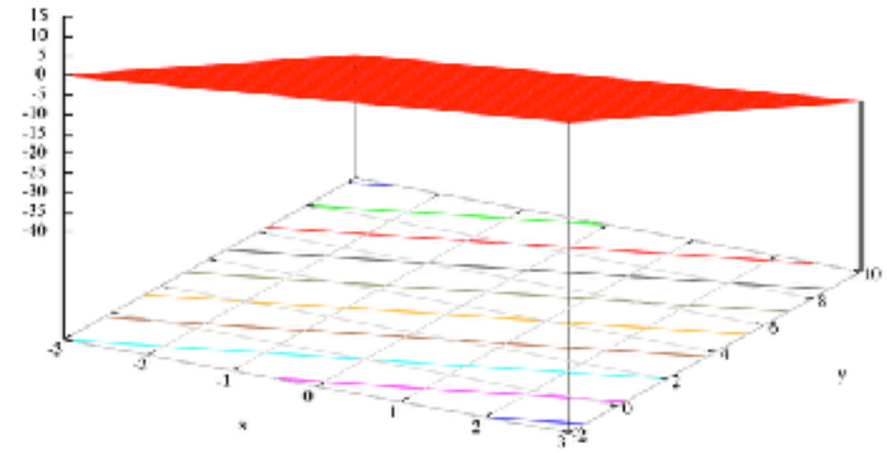


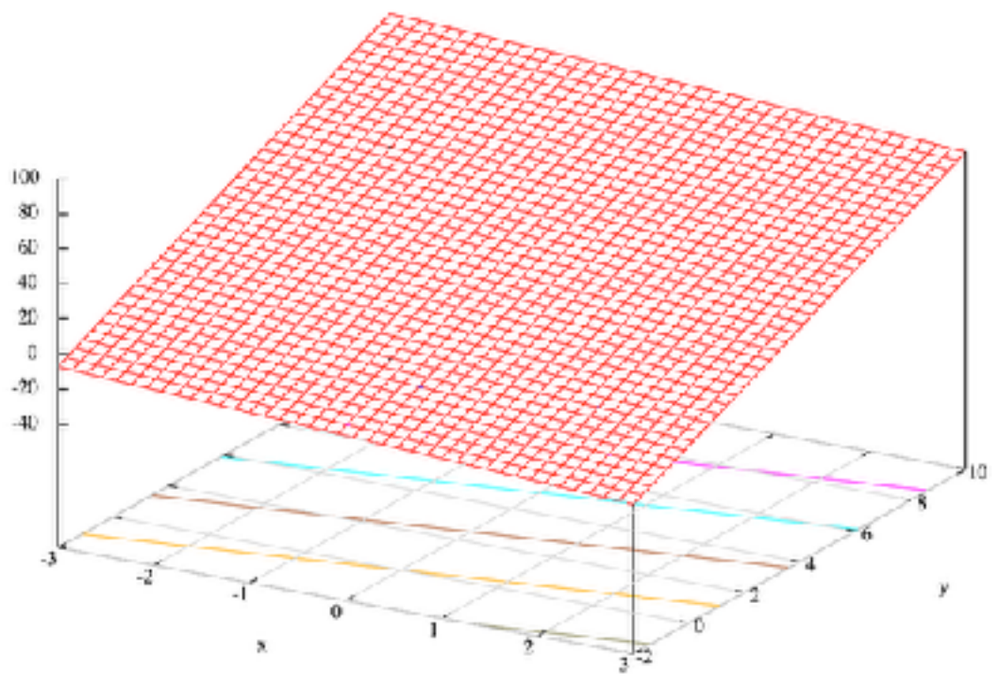
解答I

$$f(x,y) = x^2 - 3xy + 4y^2$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2x - 3y$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = -3x + 8y$$



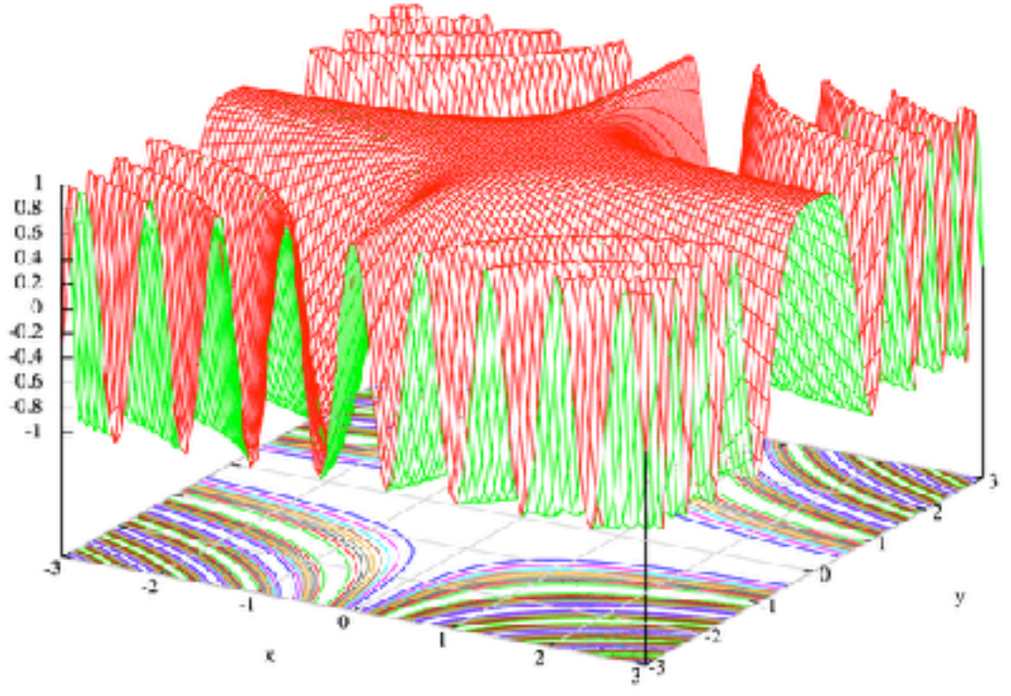


演習 II

$$f(x,y) = \cos(xy^2)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = ?$$

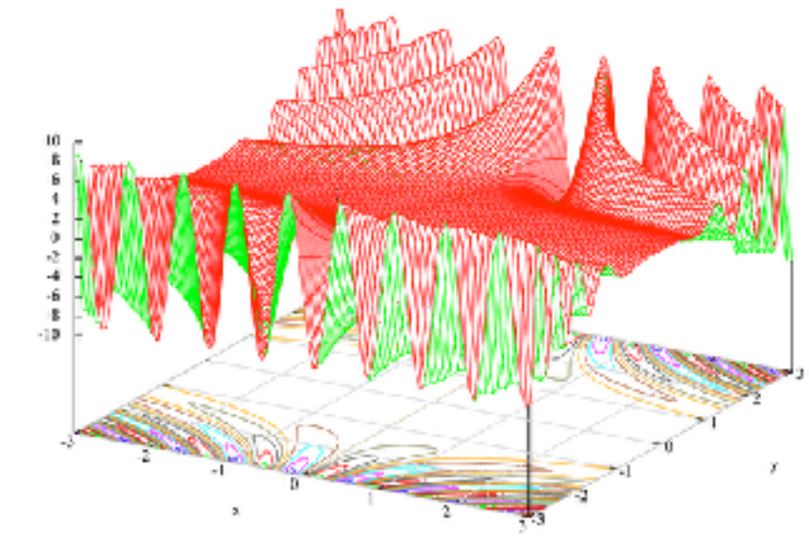
$$\frac{\partial f}{\partial y} = ?$$



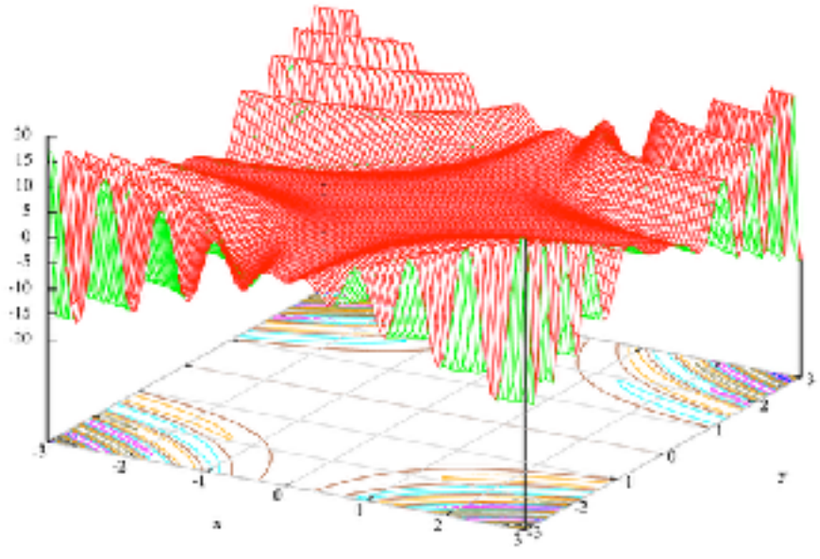
解答II

$$f(x,y) = \cos(xy^2)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = -\sin(xy^2)y^2$$



$$\frac{\partial f}{\partial y} = -\sin(xy^2)2xy$$



演習 III

$$f(x,y) = (2x+3y)\ln(x^2+y^2)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} =?$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} =?$$

解答III

$$f(x,y) = (2x+3y)\ln(x^2+y^2)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2\ln(x^2+y^2) + (2x+3y)\frac{1}{x^2+y^2}2x$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = 3\ln(x^2+y^2) + (2x+3y)\frac{1}{x^2+y^2}2y$$

演習 IV

$$f(x,y) = \frac{x-y}{x+y}$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} =?$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} =?$$

解答IV

$$f(x,y) = \frac{x-y}{x+y}$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{1}{x+y} - \frac{x-y}{(x+y)^2} = \frac{2y}{(x+y)^2}$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{-1}{x+y} - \frac{x-y}{(x+y)^2} = -\frac{2x}{(x+y)^2}$$

２階偏微分

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$$

交差微分 $\dfrac{\partial}{\partial y}\dfrac{\partial f}{\partial x} = \dfrac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$ ：xを先にyが後

交差微分 $\dfrac{\partial}{\partial x}\dfrac{\partial f}{\partial y} = \dfrac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$ ：yを先にxが後

演習V

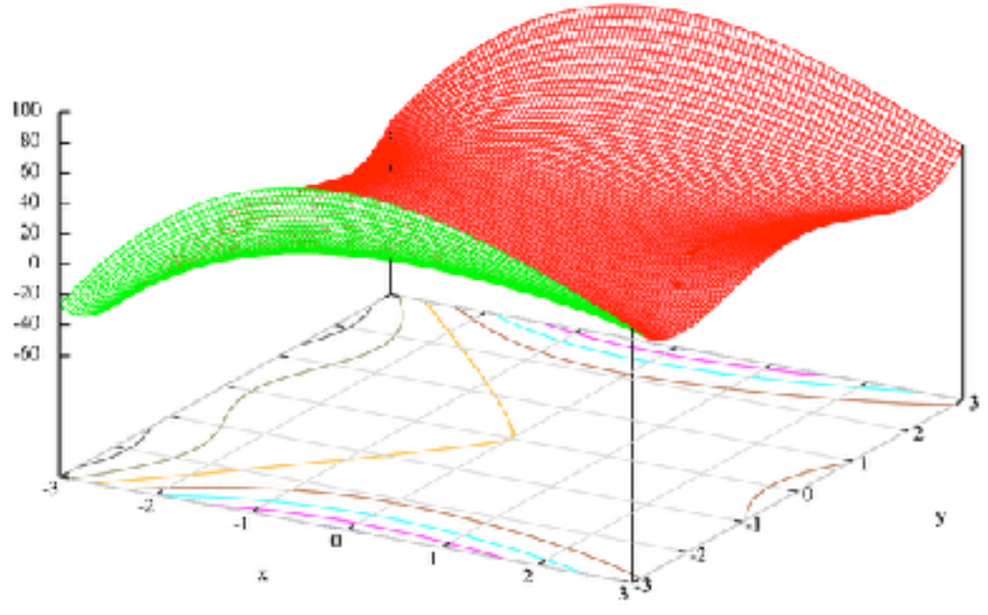
$$f(x,y) = x^3 - x^2y^2 + y^4$$

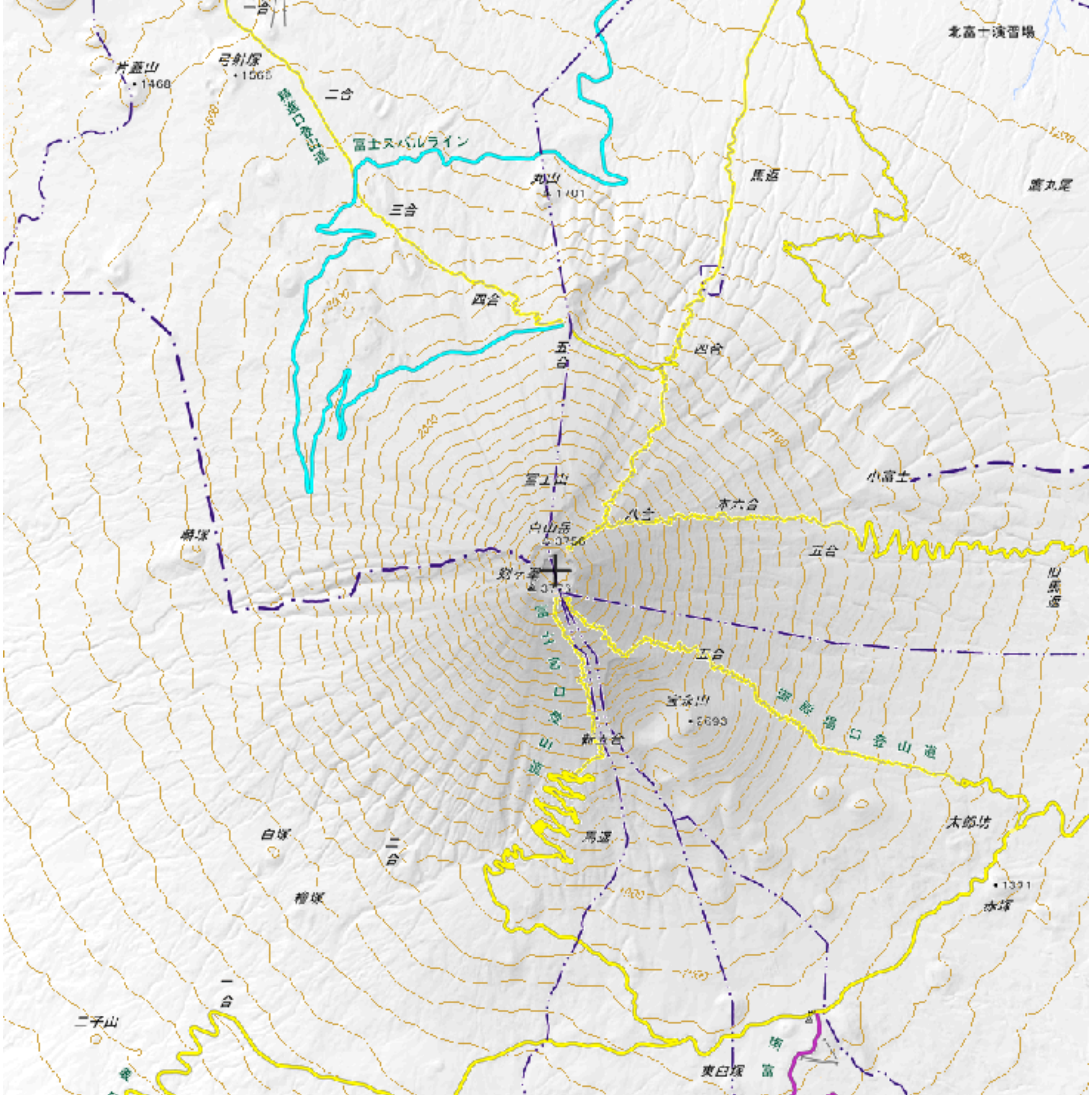
$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = ?$$

$$\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = ?$$

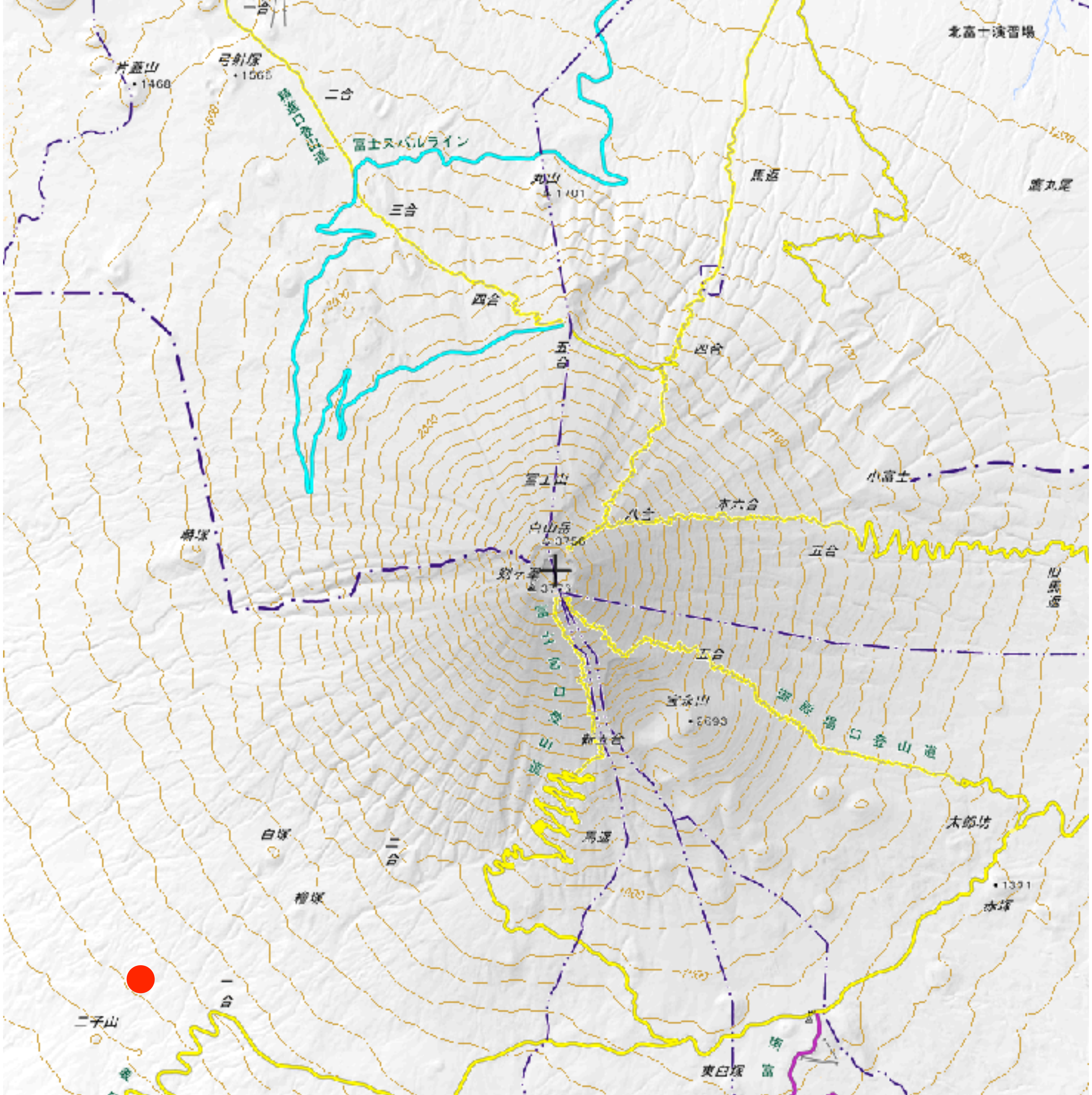
$$\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = ?$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = ?$$

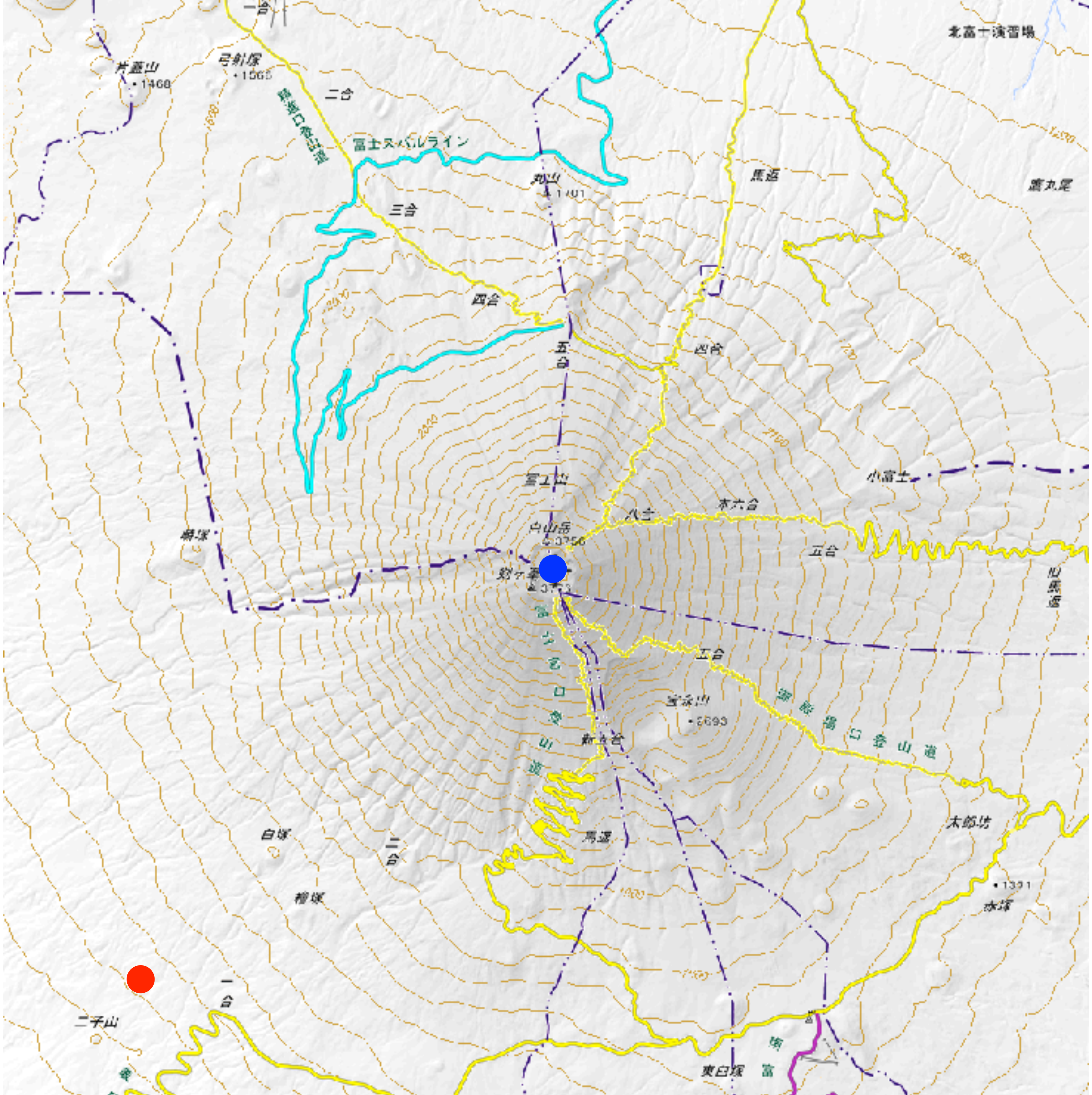




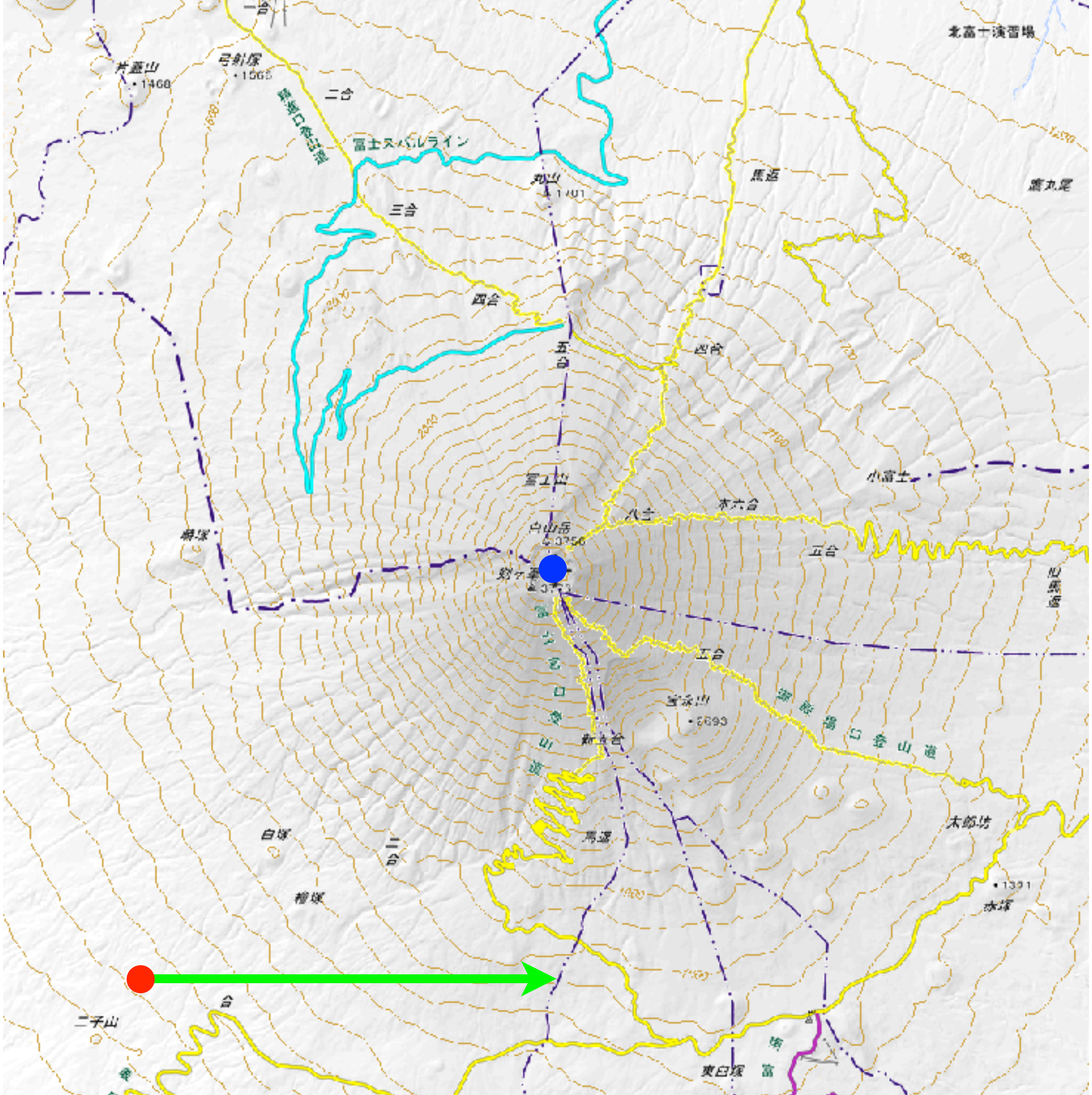
北富士演習場
片蓋山
1468
弓射塚
1565
二合
精進口登山道
富士スバルライン
馬返
三合
四合
五合
四合
富士山
小富士
八合
本六合
白山岳
3756
五合
剣ヶ峯
富士宮口登山道
五合
宝永山
2693
新五合
御殿場口登山道
太郎坊
白塚
二合
馬返
檜塚
一合
二子山
東臼塚



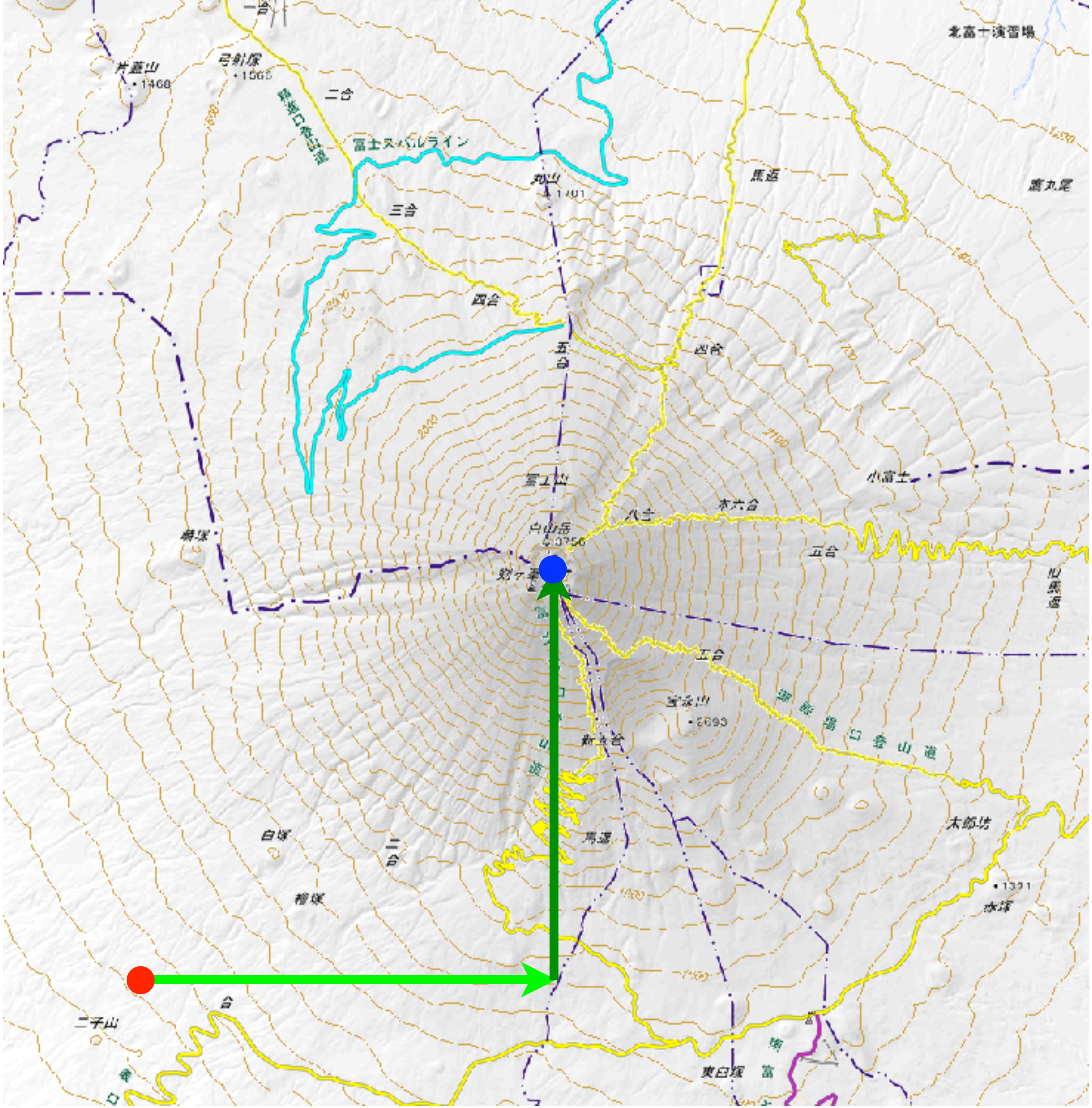
北富士演習場
片蓋山
1468
弓射塚
1565
二合
富士スバルライン
三合
四合
五合
馬返
鷹丸尾
四合
富士山
白山岳
3756
剣ヶ峯
小富士
八合
本六合
五合
五合
宝永山
御殿場口登山道
太郎坊
赤塚
二合
白塚
檜塚
一合
二子山
東臼塚



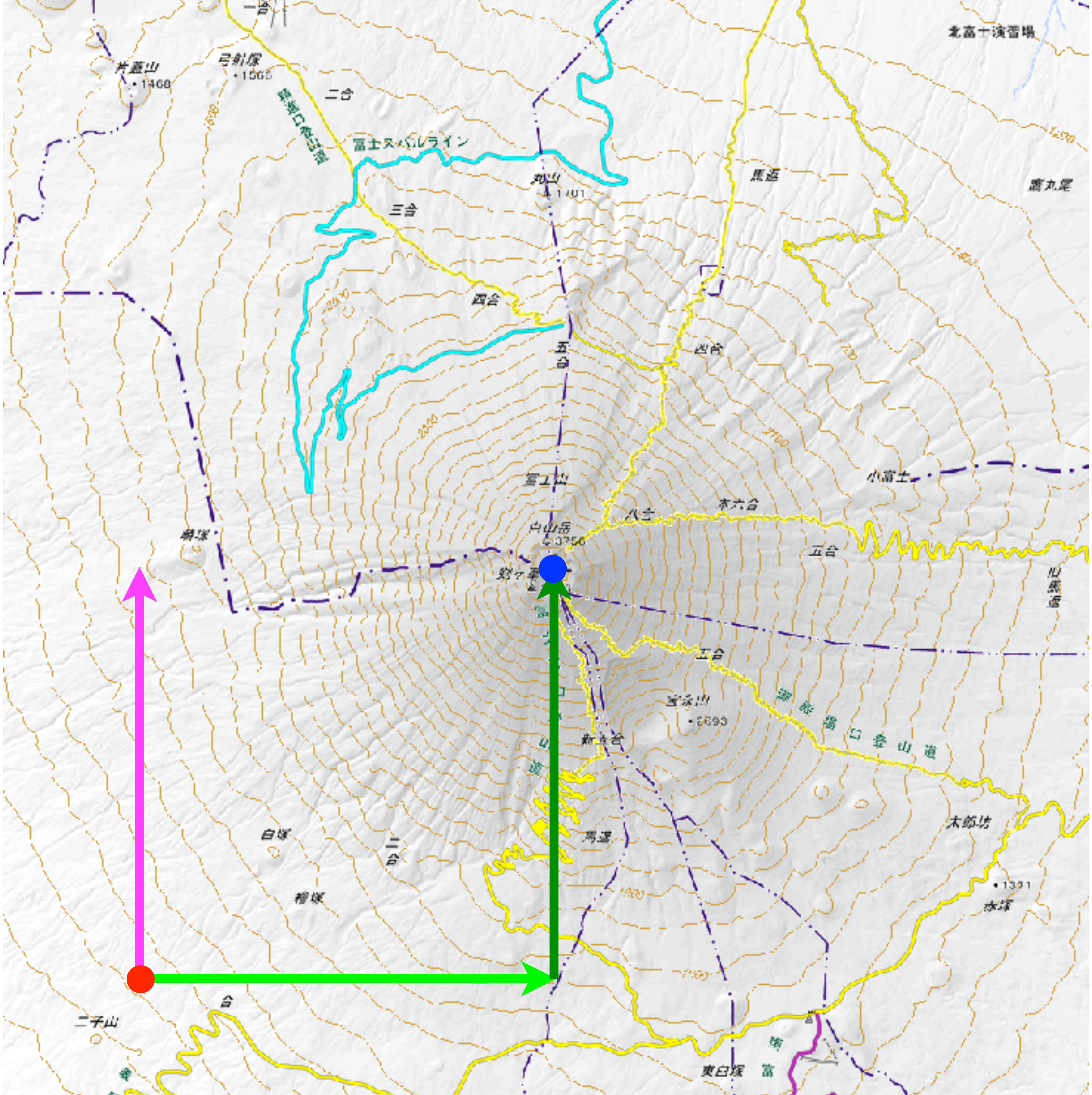
北富士演習場
片蓋山
1468
弓射塚
1565
二合
富士スバルライン
三合
四合
五合
馬返
鷹丸尾
四合
富士山
小富士
八合
本六合
白山岳
3756
五合
剣ヶ峯
五合
宝永山
2693
御殿場口登山道
新五合
馬返
太郎坊
1321
白塚
二合
一合
二子山
東臼塚



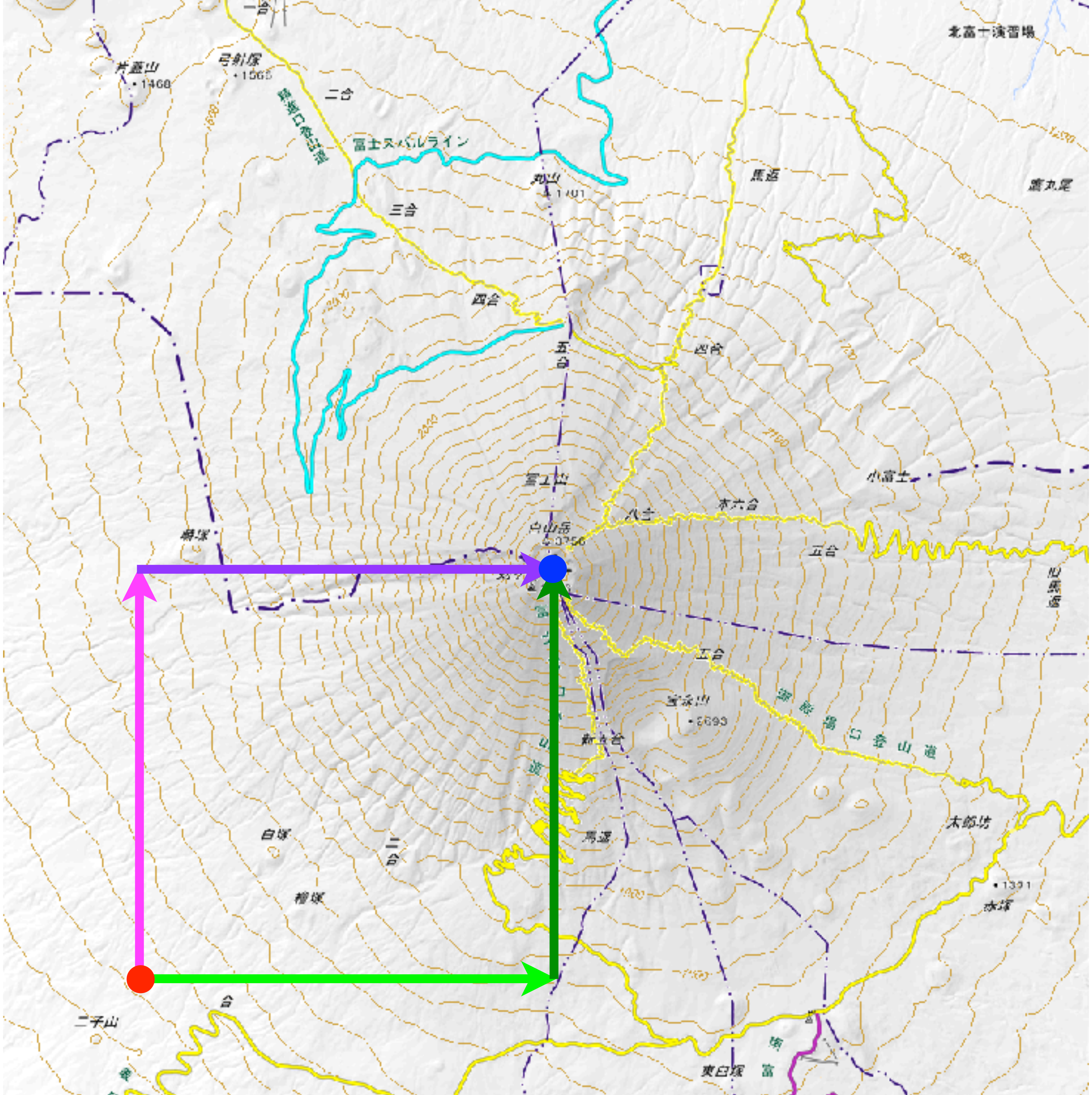
片蓋山
1468
弓射塚
1565
二合
富士スバルライン
三合
四合
五合
馬返
北富士演習場
鷹丸尾
四合
富士山
白山岳
3756
小富士
八合
本六合
五合
五合
御殿場口登山道
宝永山
2693
新五合
馬返
太郎坊
赤塚
白塚
二合
檜塚
二子山
東臼塚



北富士演習場
片蓋山
1468
弓射塚
1565
二合
富士スバルライン
三合
馬返
鷹丸尾
四合
五合
富士山
白山岳
3756
剣ヶ峯
小富士
八合
五合
宝永山
2693
須走口登山道
太郎坊
1321
赤塚
白塚
檜塚
二子山
東臼塚



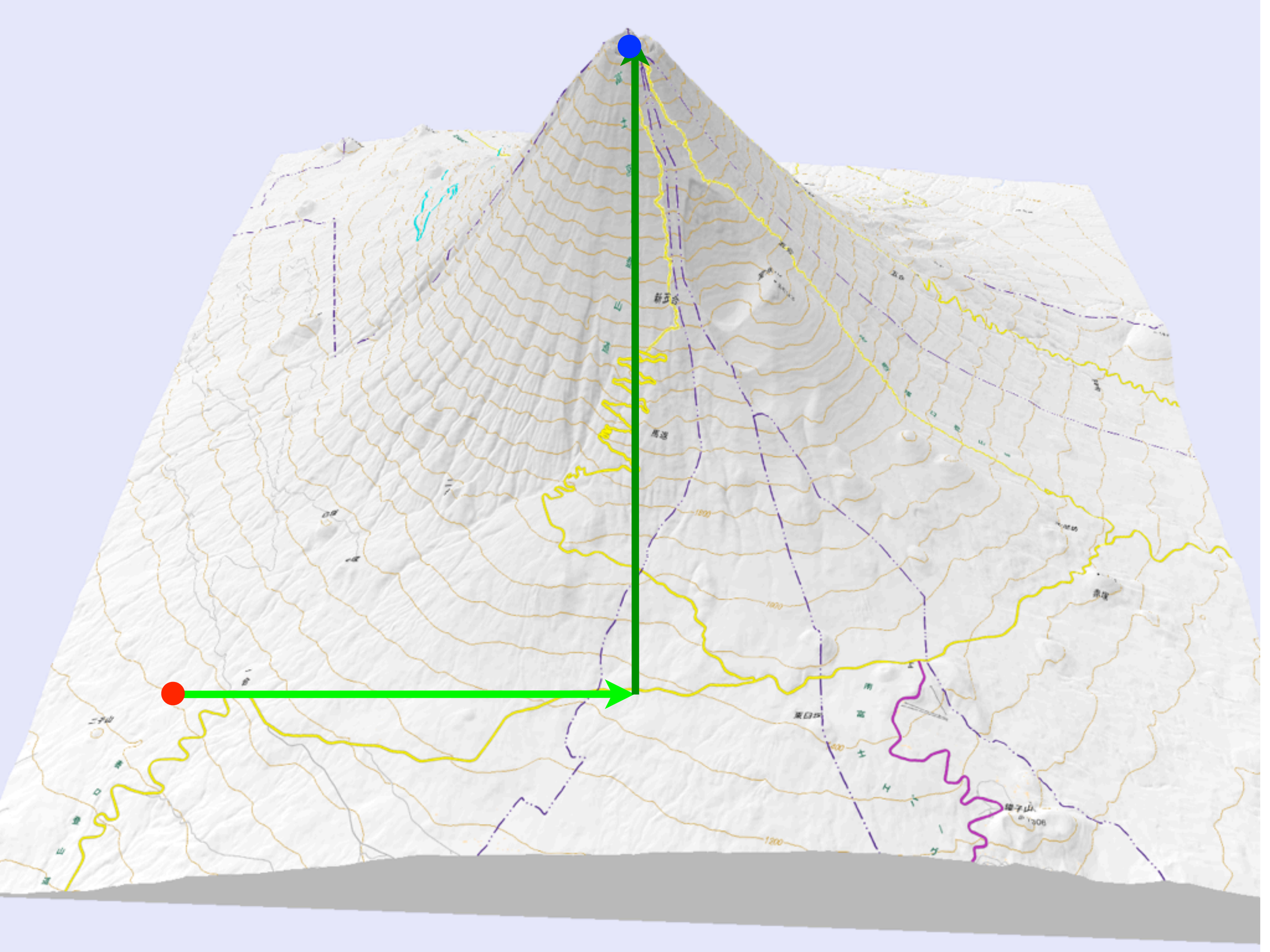
北富士演習場
片蓋山
1468
弓射塚
1565
二合
富士スバルライン
三合
馬返
鷹丸尾
四合
五合
富士山
小富士
剣ヶ峯
宝永山
2693
須走口登山道
太郎坊
1321
白塚
二子山
東臼塚

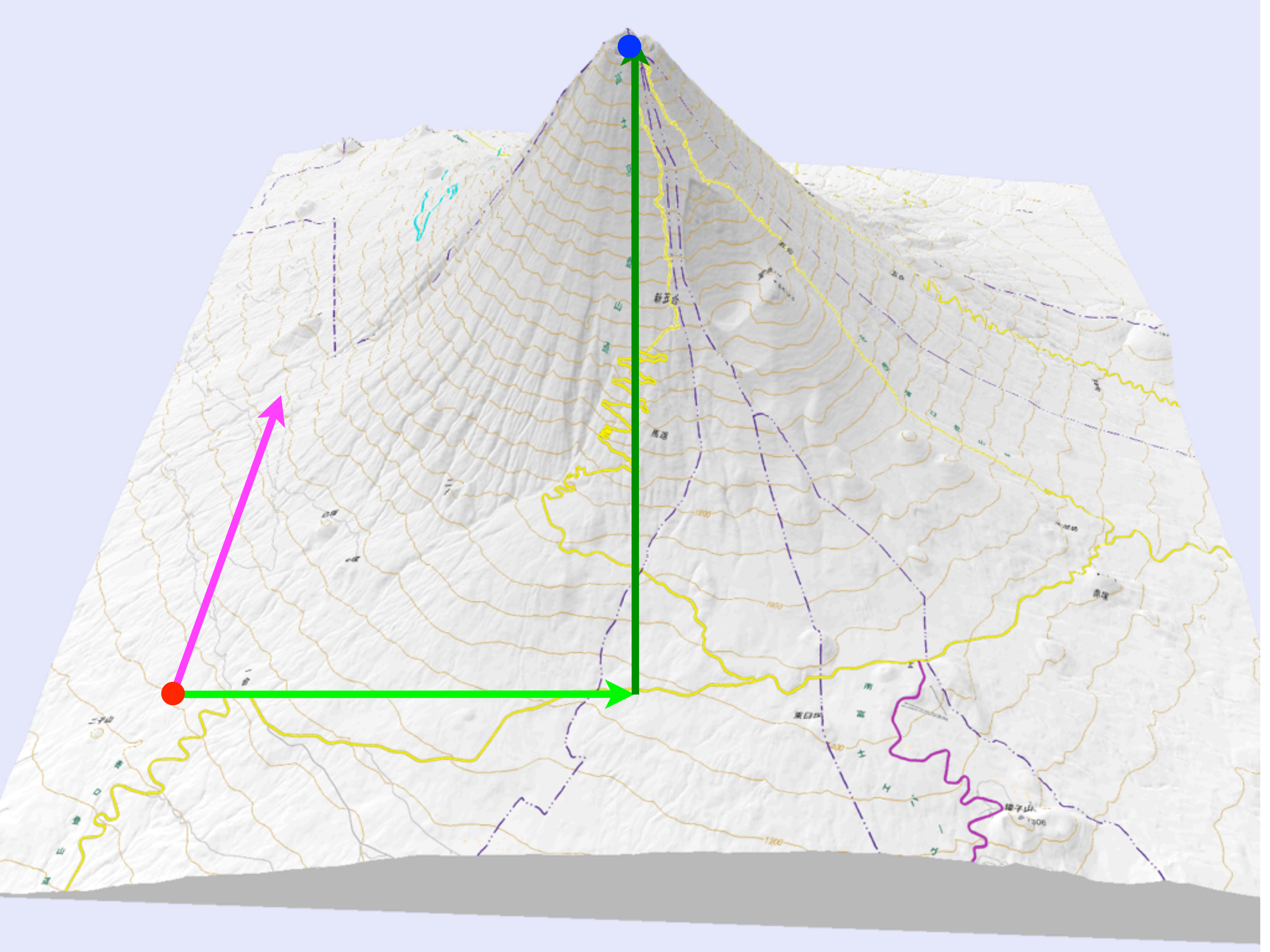


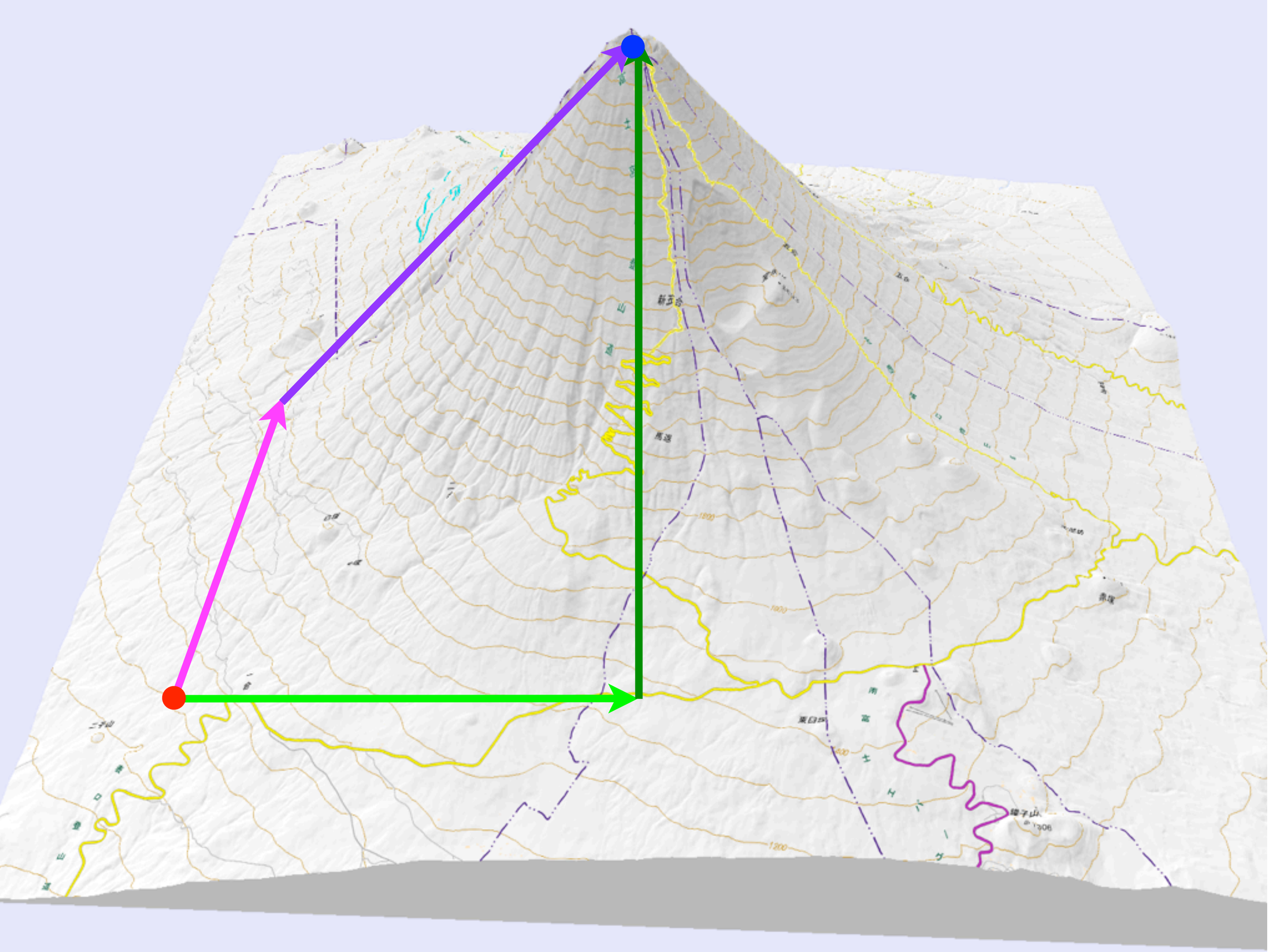
北富士演習場
片蓋山
弓射塚
二合
富士スバルライン
三合
四合
五合
馬返
鷹丸尾
小富士
富士山
白山岳
宝永山
新五合
御殿場口登山道
太郎坊
赤塚
白塚
檜塚
二子山
東臼塚

新五合
馬返
1800
1600
1200
二子山
東臼塚
1306

富士宮口登山道
新五合
馬返
1800
1200







1　Fig.1 に示した平面 OEDF の xy 平面からの高さ z を表す方程式が $z = f(x, y)$ で与えられる。

(1) 全微分 $df = (\frac{\partial f}{\partial x})_y dx + (\frac{\partial f}{\partial y})_x dy$ の意味を図を使って説明せよ。ただし，x 軸上にある線分 OA の長さを dx, y 軸と平行である線分 AB の長さを dy, z 軸に平行な BD の長さを df とする。AE の長さと BC の長さは等しい。ヒント：BD の長さ df を，AE と CD の長さに分けて考えよ。

(2) 面 OEDF が曲面の時も上記の関係は成り立つ。$f = \exp[-(ax^2 + by^2)]$ の時，全微分 df を求めよ。ヒント：$g(x) = \exp(-ax^2), u = -ax^2, dg/dx = (dg/du)(du/dx) = (du/dx)\exp(u)$

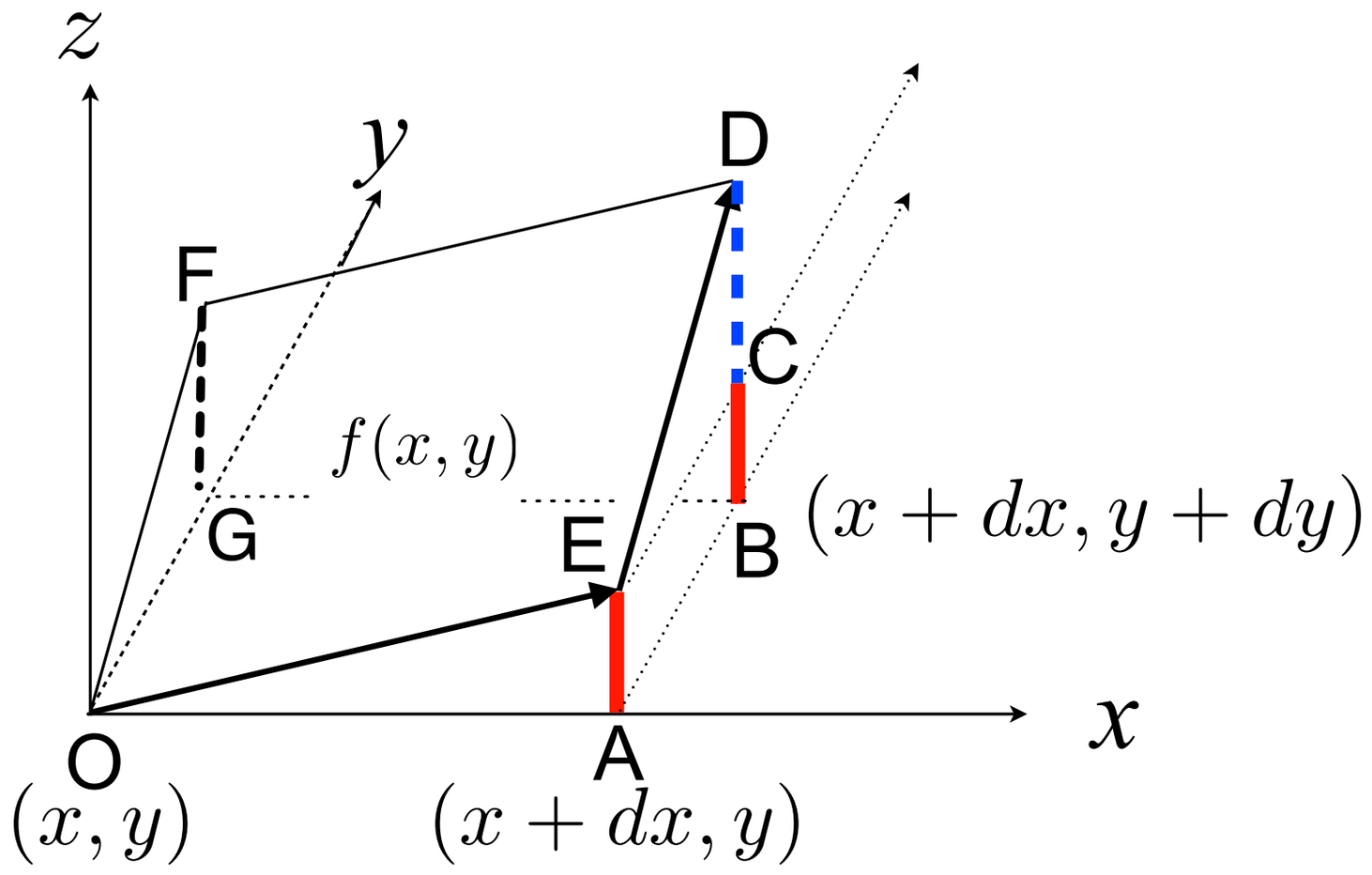
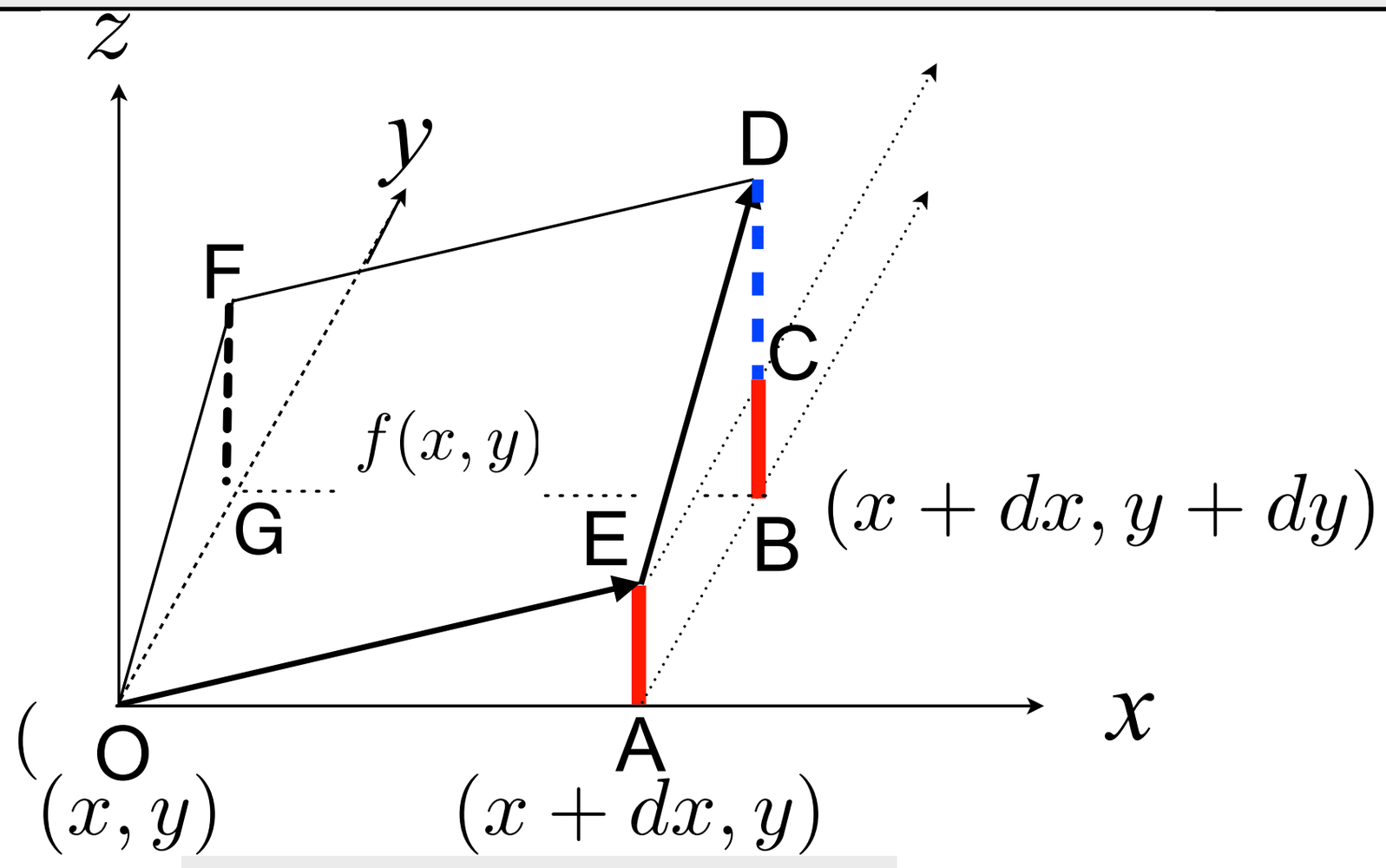


Figure 1:

1

解答：(1) $\mathrm{AE} = (\partial f/\partial x)_y dx$, $\mathrm{CD} = -(\partial f/\partial y)_x dy$, $df = \mathrm{BC} + \mathrm{CD} = \mathrm{AE} + \mathrm{CD} = (\partial f/\partial x)_y dx + (\partial f/\partial y)_x dy$.

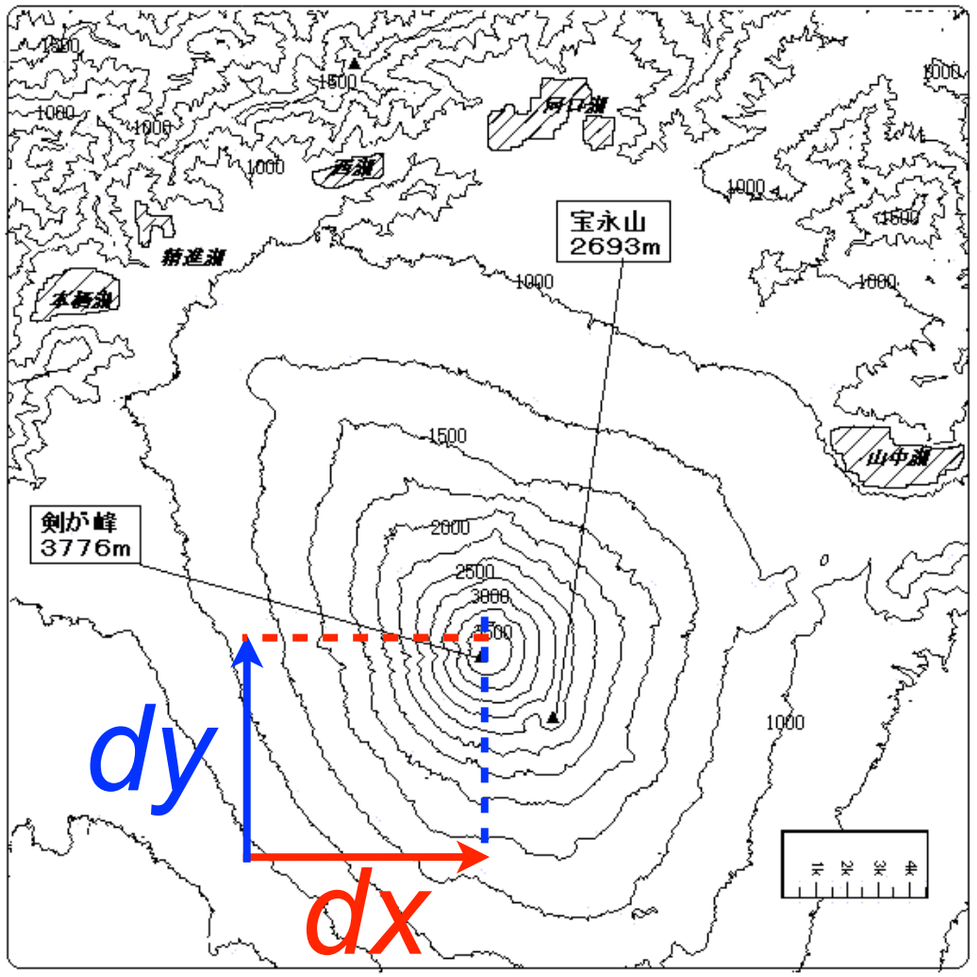
解答：(2) $df = -2(ax + by)\exp[-(ax^2 + by^2)]$



高さ＝傾き×距離

df = |BD| = |BC| + |CD| = |AE| + |CD|

= slope($\overrightarrow{OE}$)|OA| + slope($\overrightarrow{ED}$)|EC|

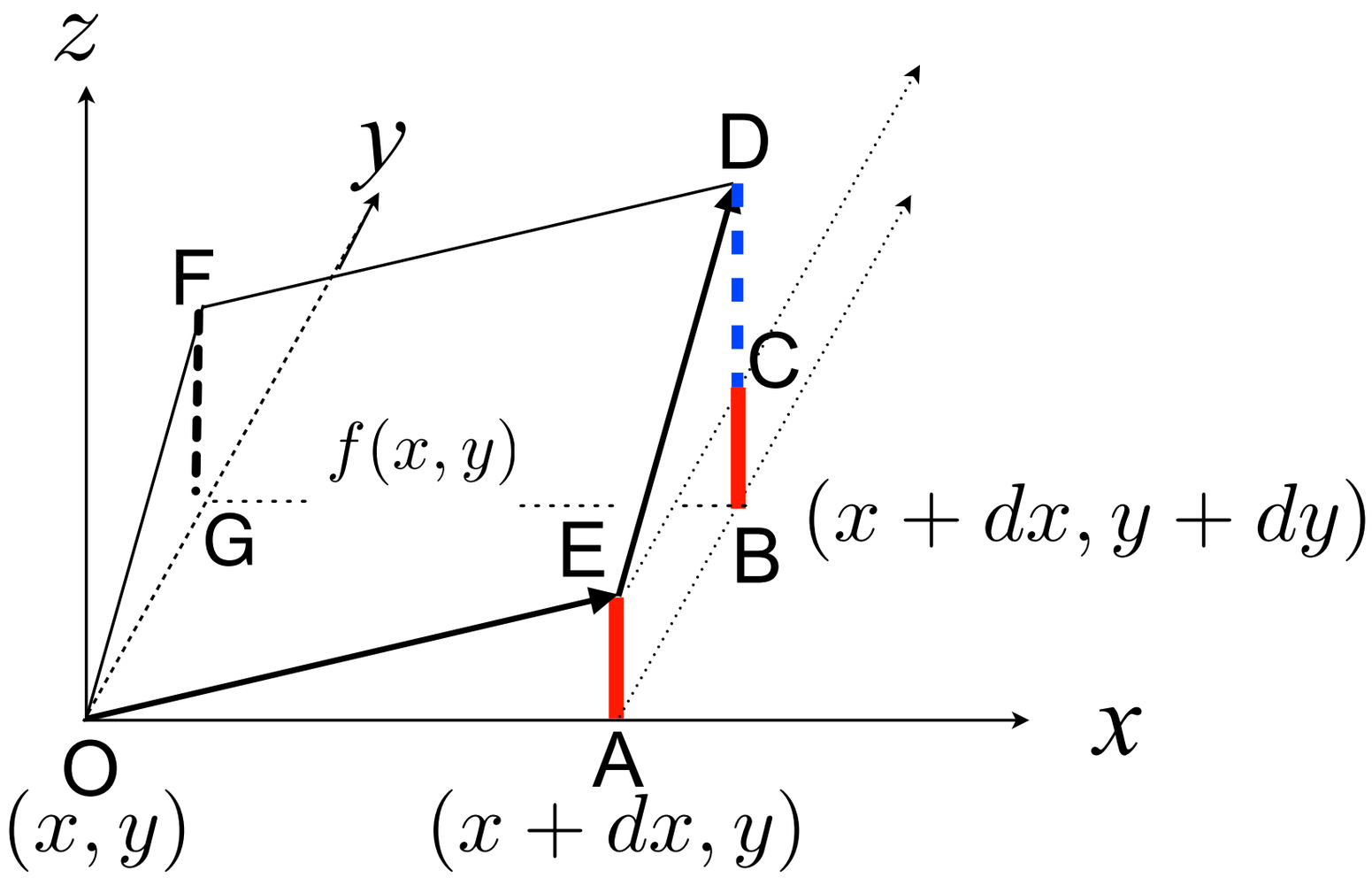


$$df = f(x + dx, y + dy) - f(x, y)$$

はどのように表されるのか？

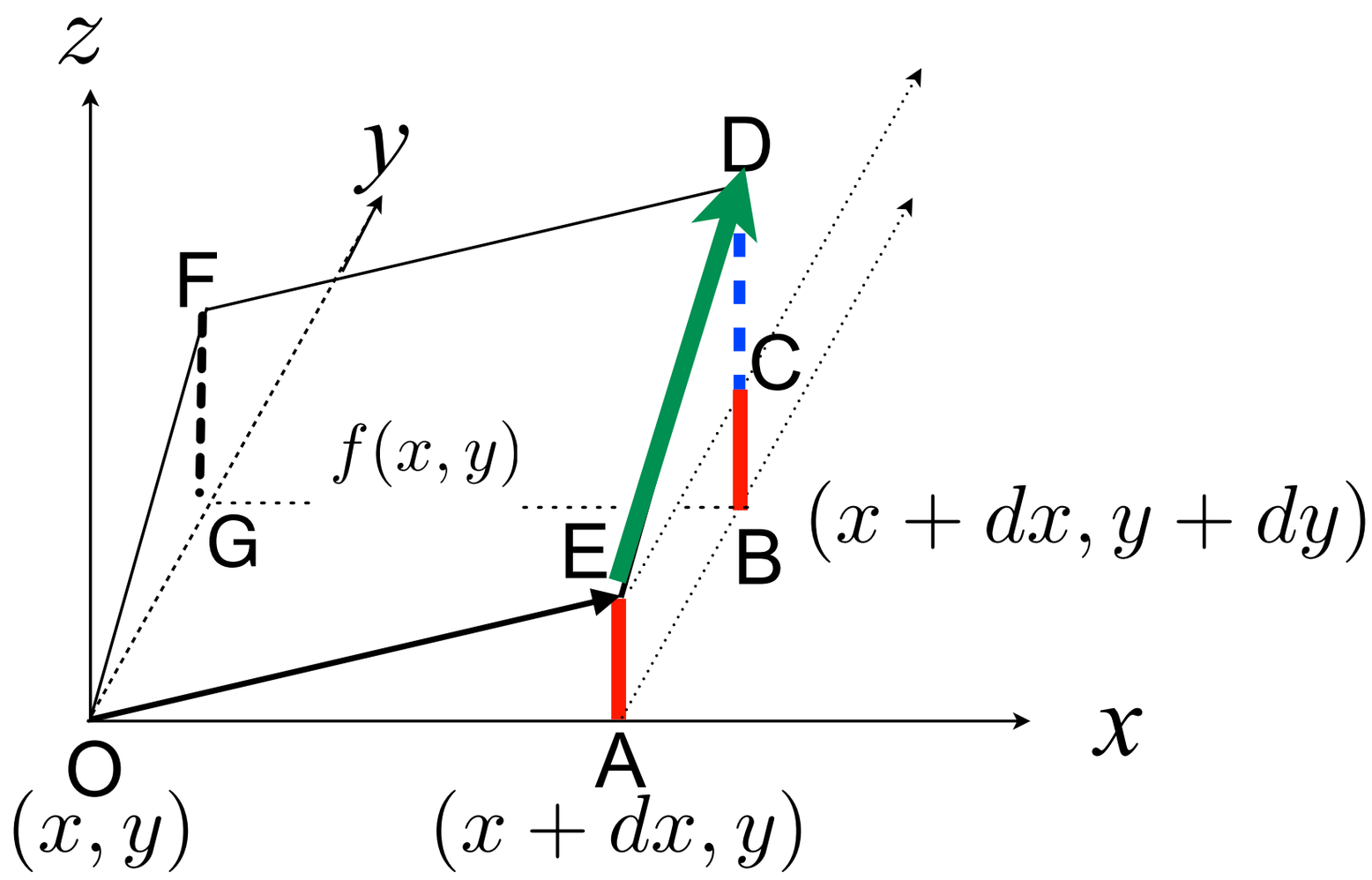
その１(緑ルート)

$$df = f(x+dx, y+dy) - f(x,y)$$
$$= [f(x+dx, y+dy) - f(x+dx, y)] + [f(x+dx, y) - f(x,y)]$$



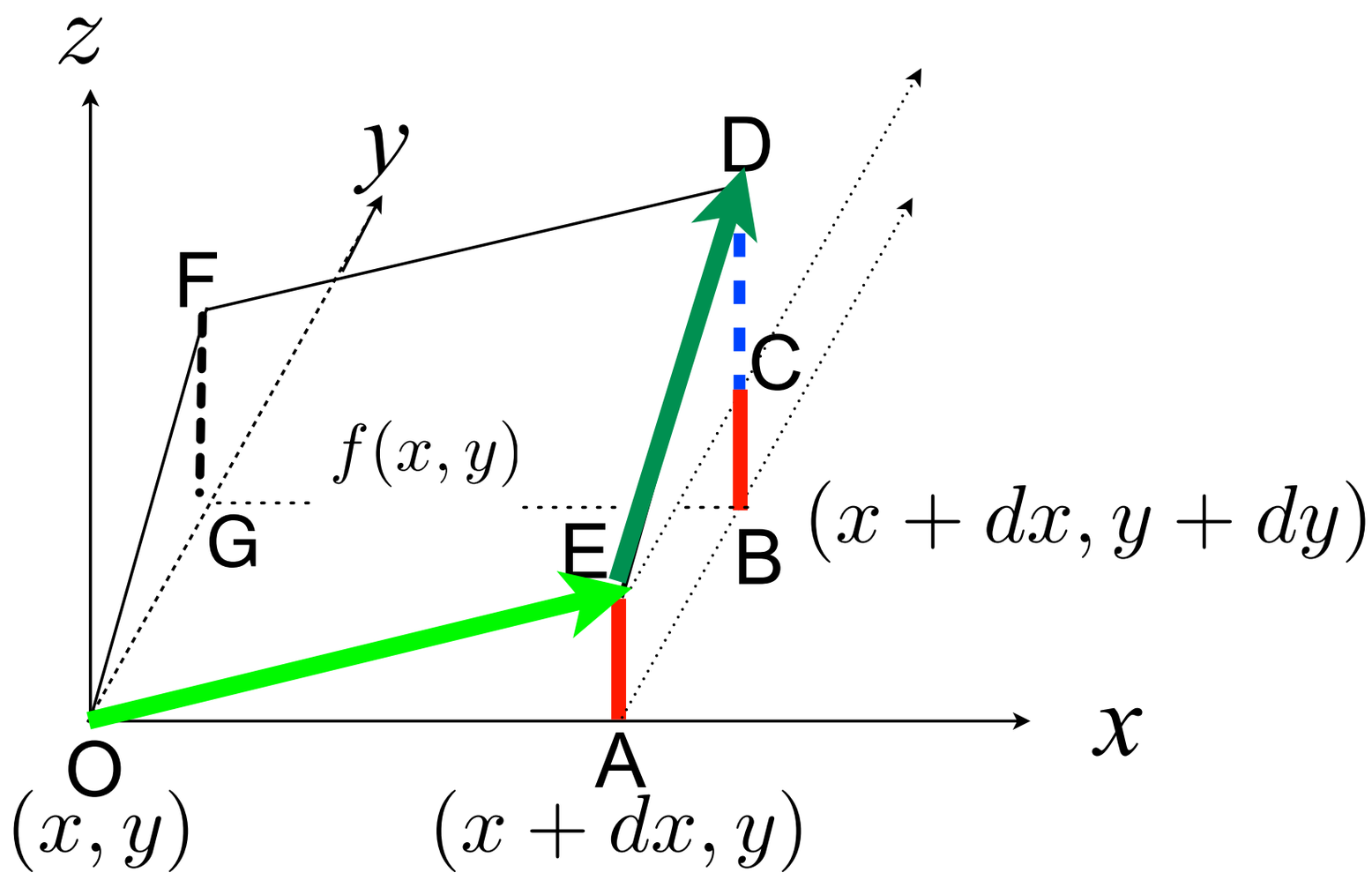
その１(緑ルート)

$$df = f(x+dx, y+dy) - f(x,y)$$
$$= [f(x+dx, y+dy) - f(x+dx, y)] + [f(x+dx, y) - f(x,y)]$$

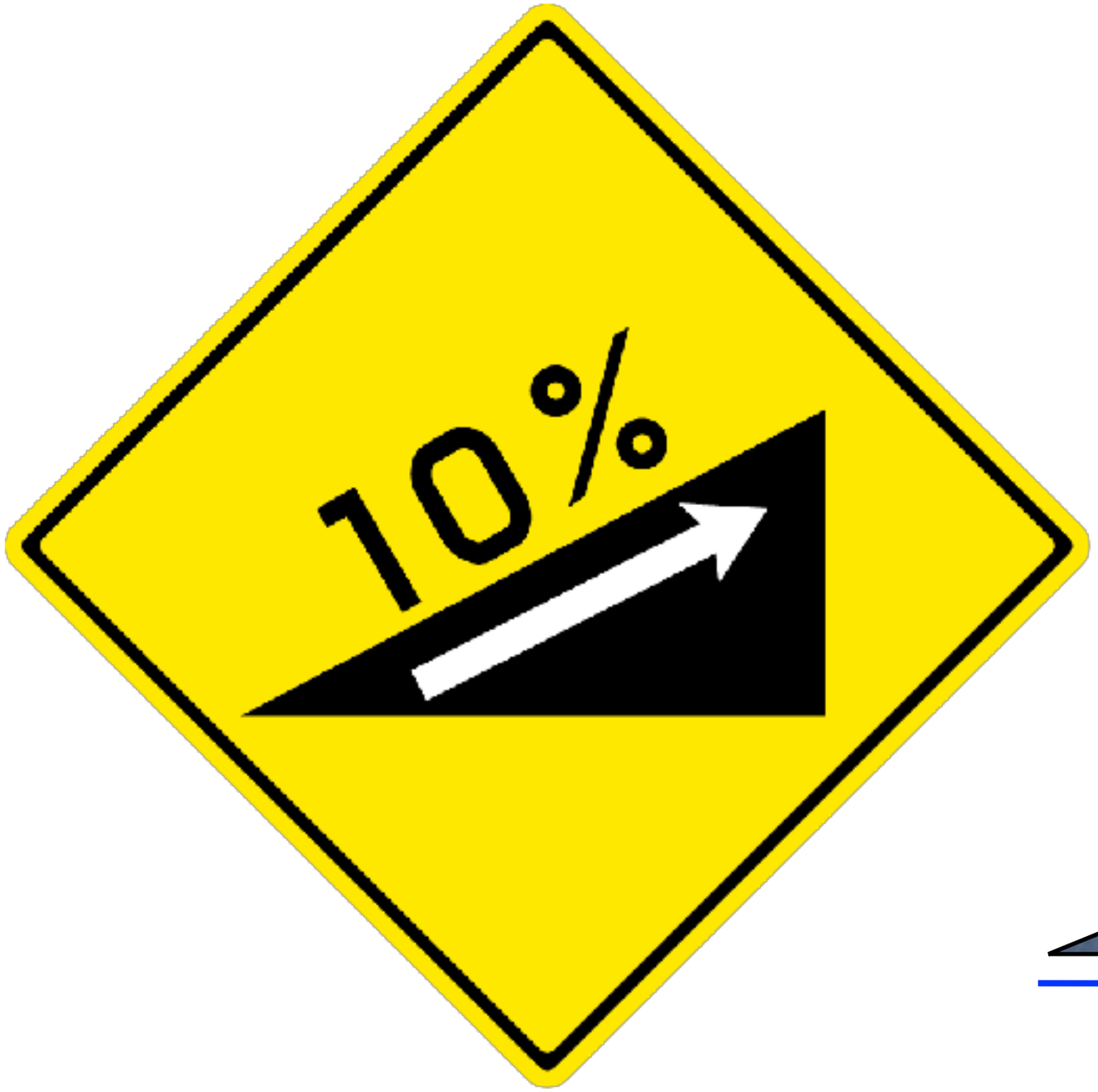


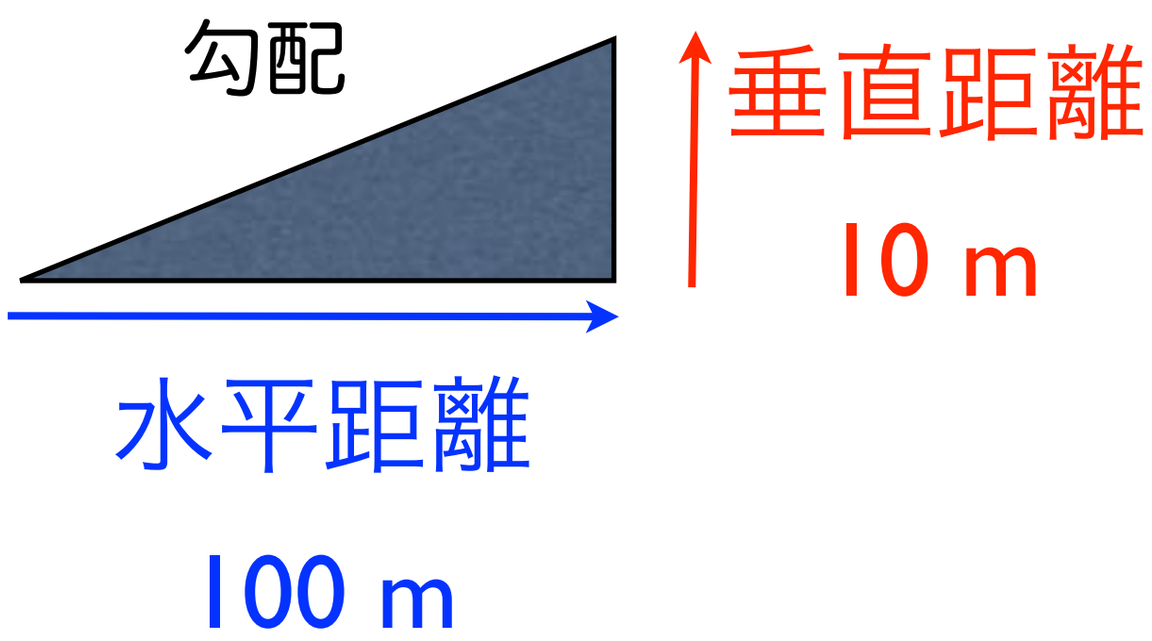
その１(緑ルート)

$$df = f(x+dx, y+dy) - f(x,y)$$
$$= [f(x+dx, y+dy) - f(x+dx, y)] + [f(x+dx, y) - f(x,y)]$$

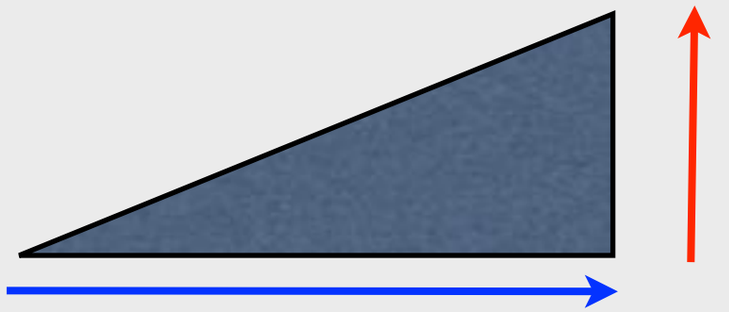


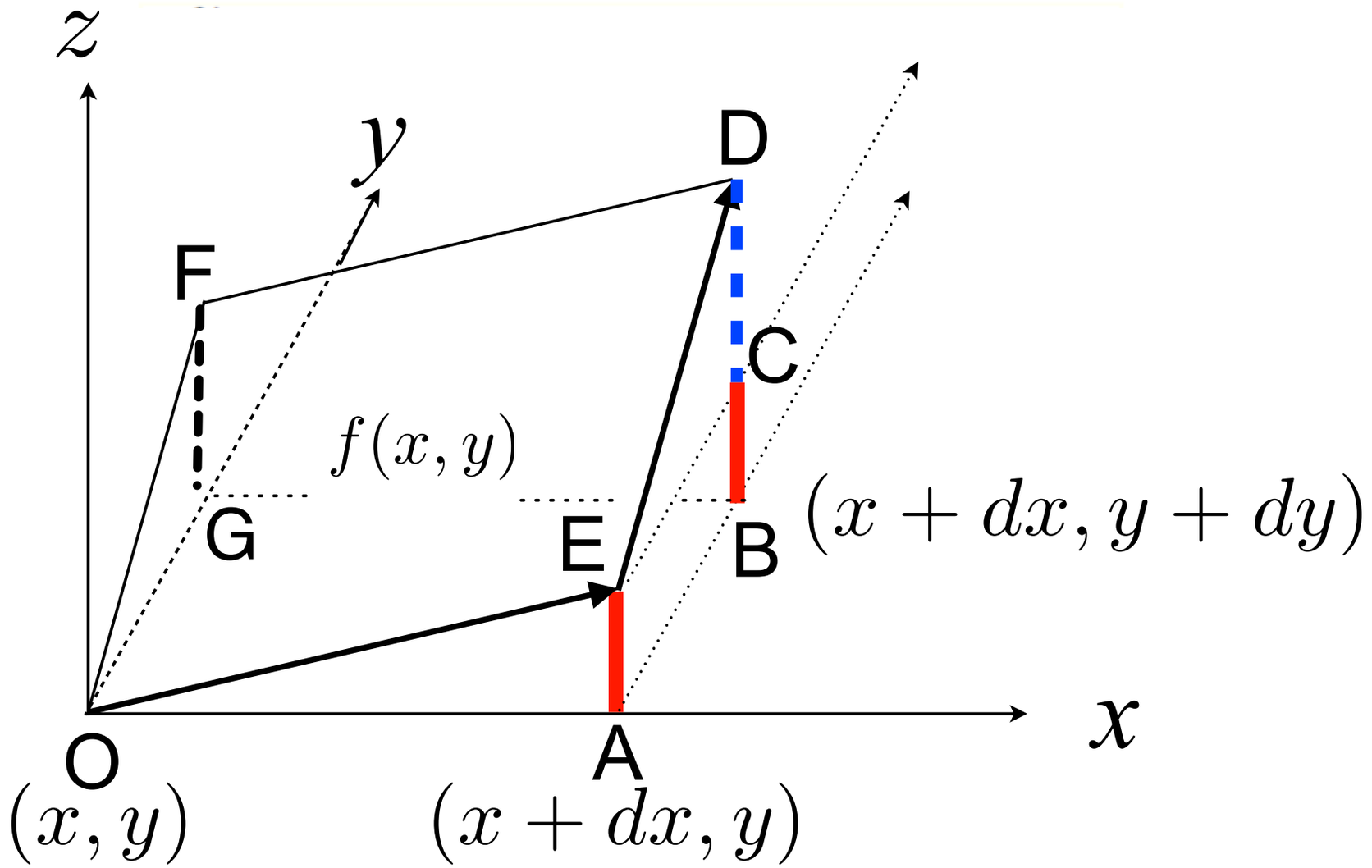
道路勾配［%］ ＝ １００ x 垂直距離［m］／水平距離［m］





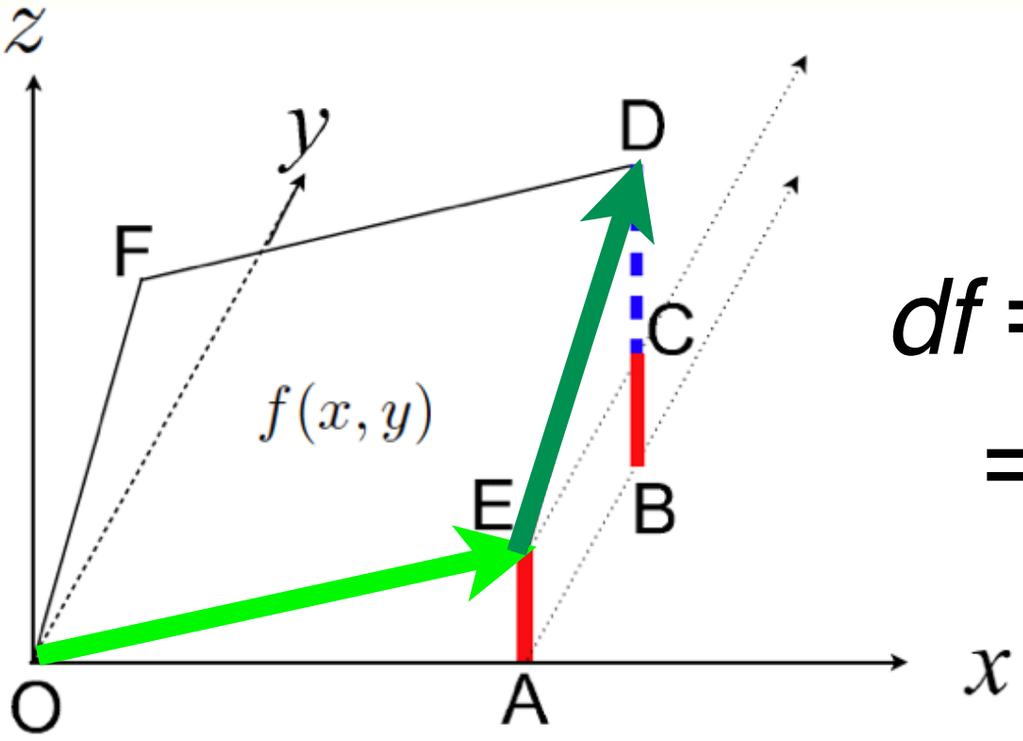
高さ＝ 勾配×距離





df = |BD| = |BC| + |CD| = |AE| + |CD|

= slope($\overrightarrow{OE}$)|OA| + slope($\overrightarrow{ED}$)|EC|



df = |BD| = |BC| + |CD| = |AE| + |CD|

= slope($\overrightarrow{OE}$)|OA| + slope($\overrightarrow{ED}$)|EC|

$$g(x+dx) \simeq g(x) + g' dx$$

$$df = \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx}_{} + \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x+dx} dy}_{}$$

$$\simeq \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left\{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x + \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y dx\right\} dy$$

$$= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy + \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y dx dy$$

$$= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy + \left(\frac{\partial f_y}{\partial x}\right)_y dx dy$$

$$g'(x) = \frac{dg(x)}{dx} = \lim_{dx \to 0} \frac{g(x+dx) - g(x)}{dx}$$

$$g'(x)dx \simeq g(x+dx) - g(x)$$

$$g(x+dx) \simeq g(x) + g'(x)dx$$

$$g'(x) = \lim_{\mathrm{d}x \to 0} \frac{g(x+\mathrm{d}x) - g(x)}{\mathrm{d}x} \quad \mapsto \quad g(x+\mathrm{d}x) \simeq g(x) + g'(x)\mathrm{d}x$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x+\mathrm{d}x} \quad \mapsto \quad g(x+\mathrm{d}x)$$

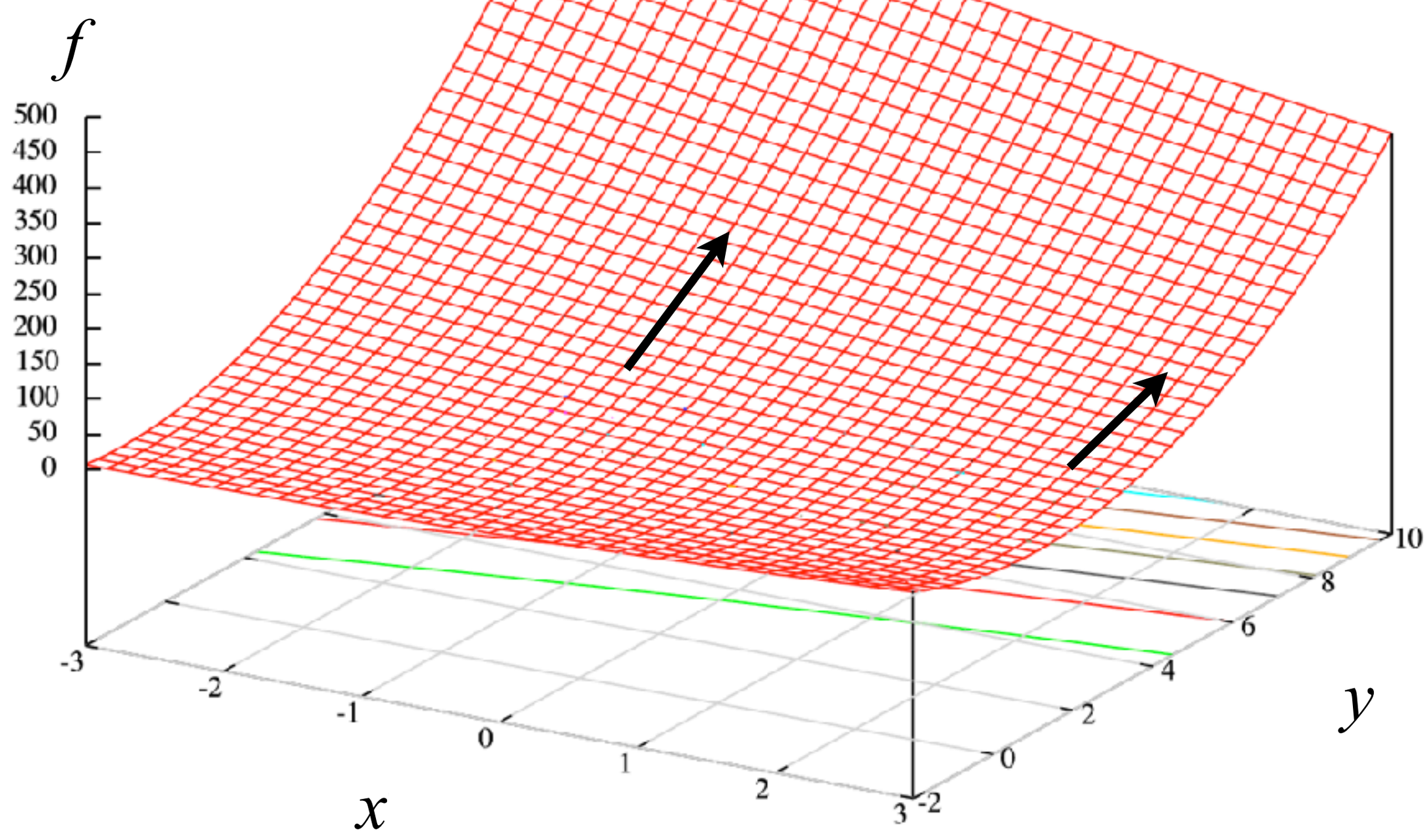
$$\underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x+\mathrm{d}x}}_{= \, g(x+\mathrm{d}x)} \simeq \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x}}_{= \, g(x)} + \underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x}\right]_{y}}_{= \, g'(x)} \mathrm{d}x$$

$$f(x,y) = x^2 - 3xy + 4y^2$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2x - 3y$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = -3x + 8y$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \neq \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x+dx}$$

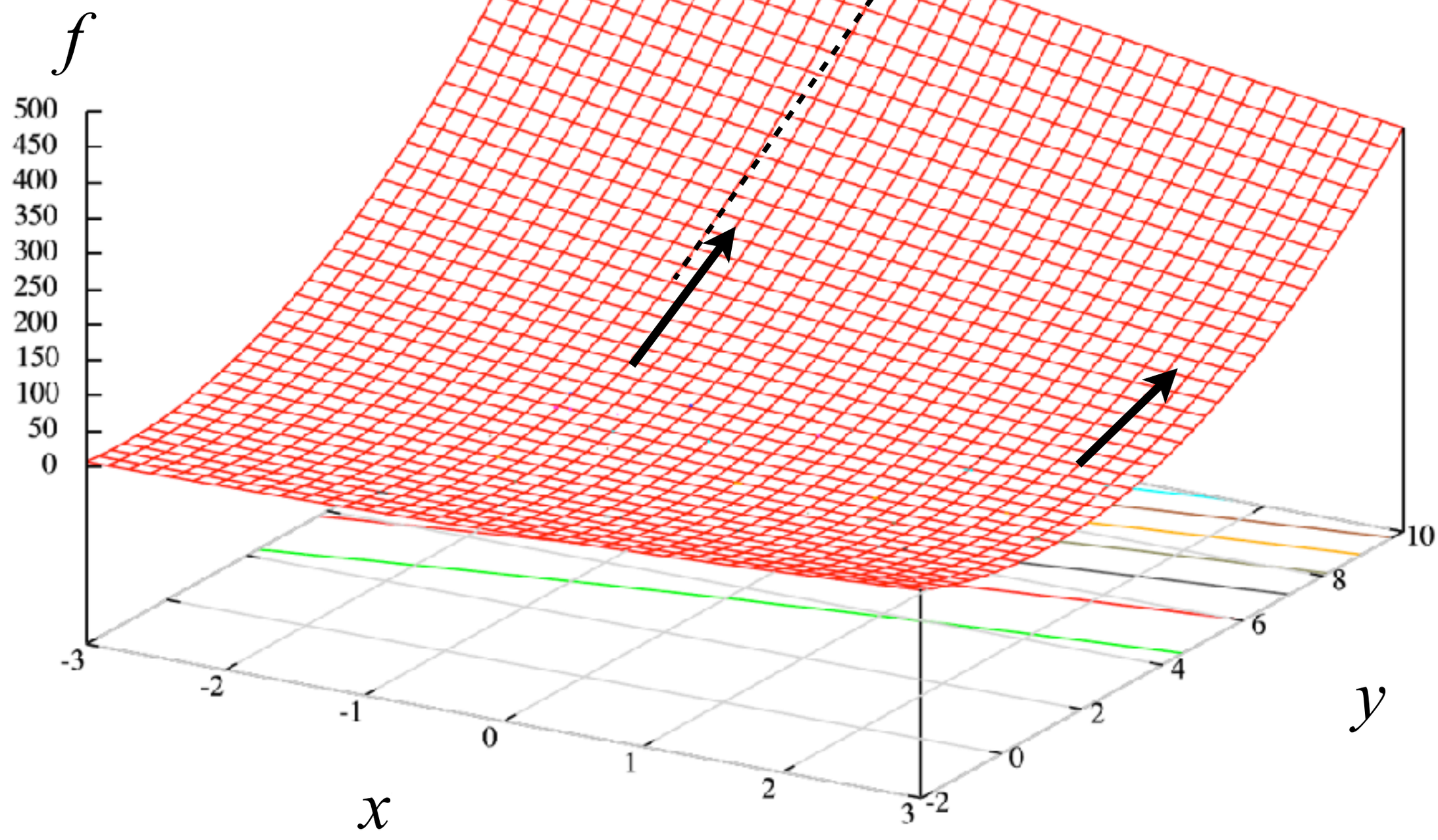


$$f(x,y) = x^2 - 3xy + 4y^2$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2x - 3y$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = -3x + 8y$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \neq \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x+dx}$$

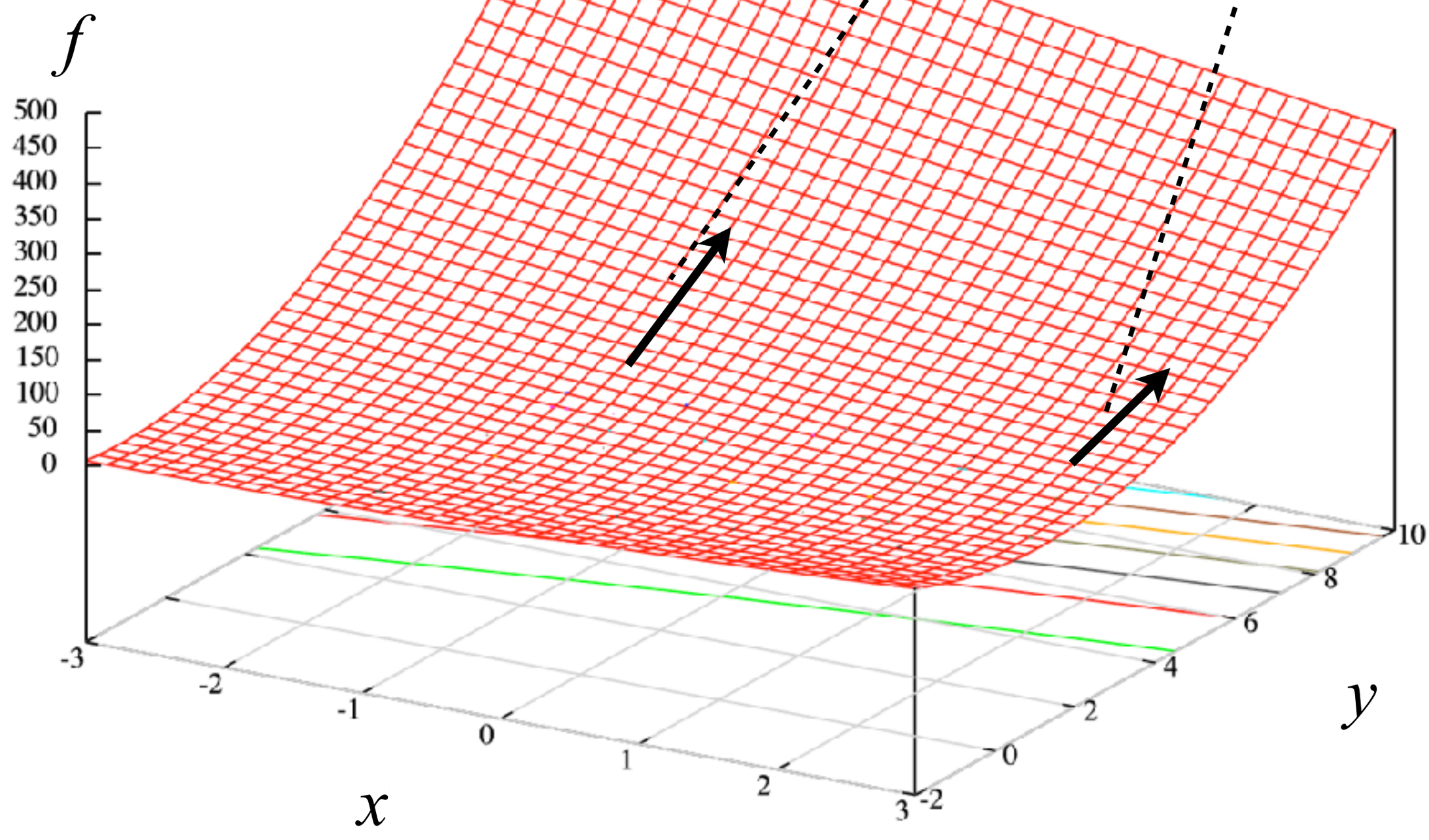


$$f(x,y) = x^2 - 3xy + 4y^2$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2x - 3y$$

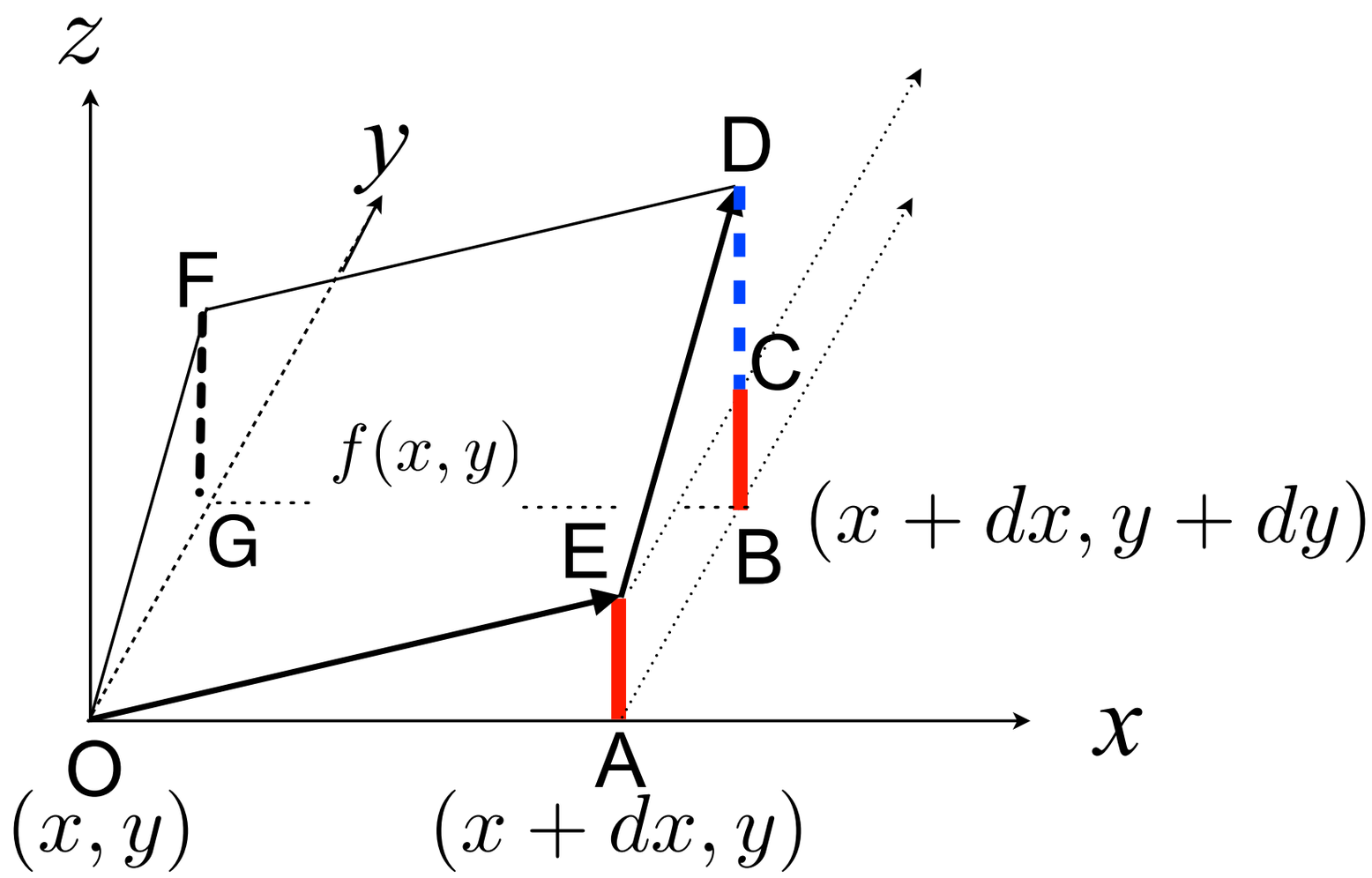
$$\frac{\partial f}{\partial y} = -3x + 8y$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \neq \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x+dx}$$



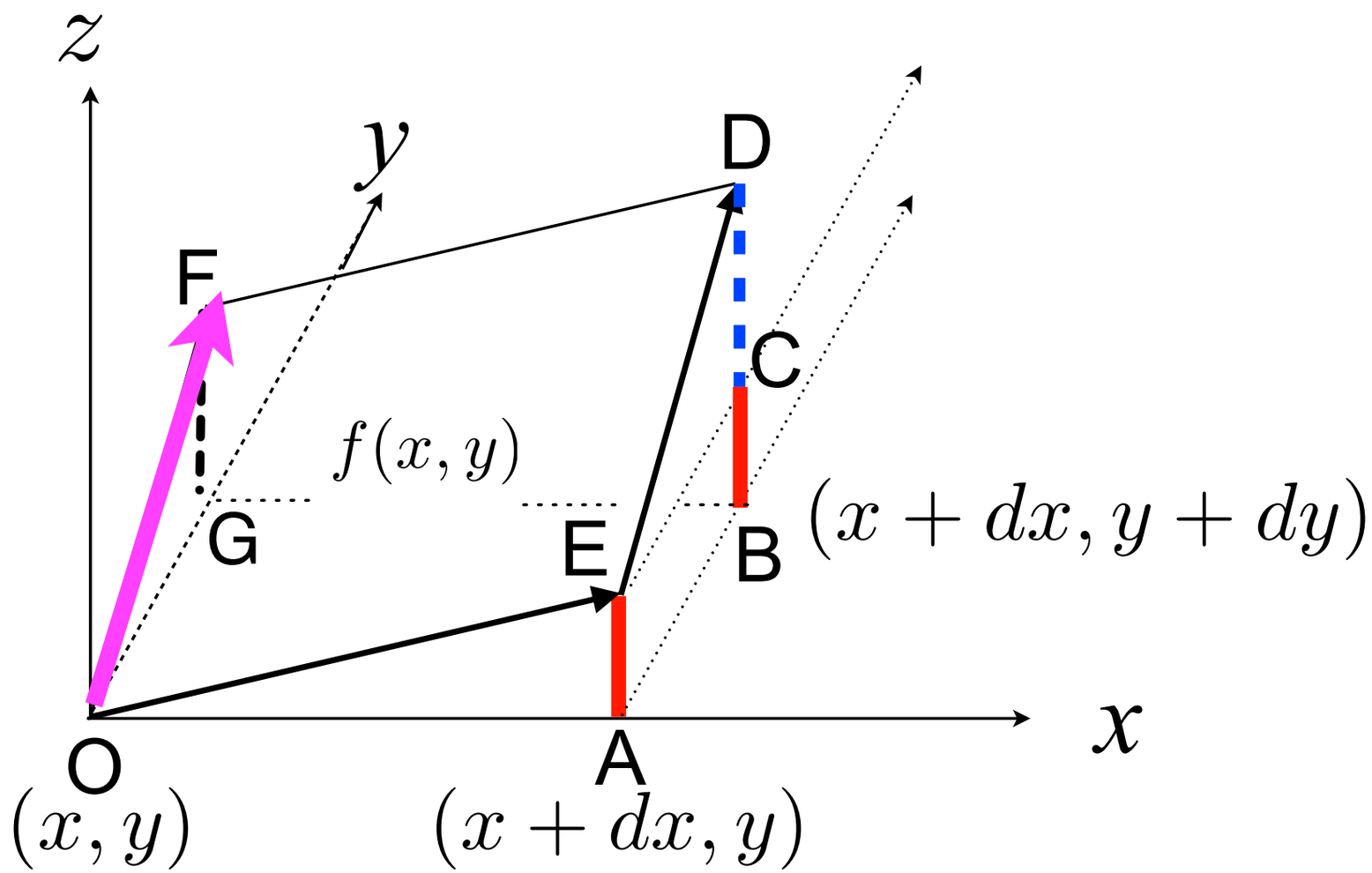
その２(ピンクルート)

$$df = f(x+dx, y+dy) - f(x,y)$$
$$= [f(x+dx, y+dy) - f(x, y+dy)] + [f(x, y+dy) - f(x,y)]$$



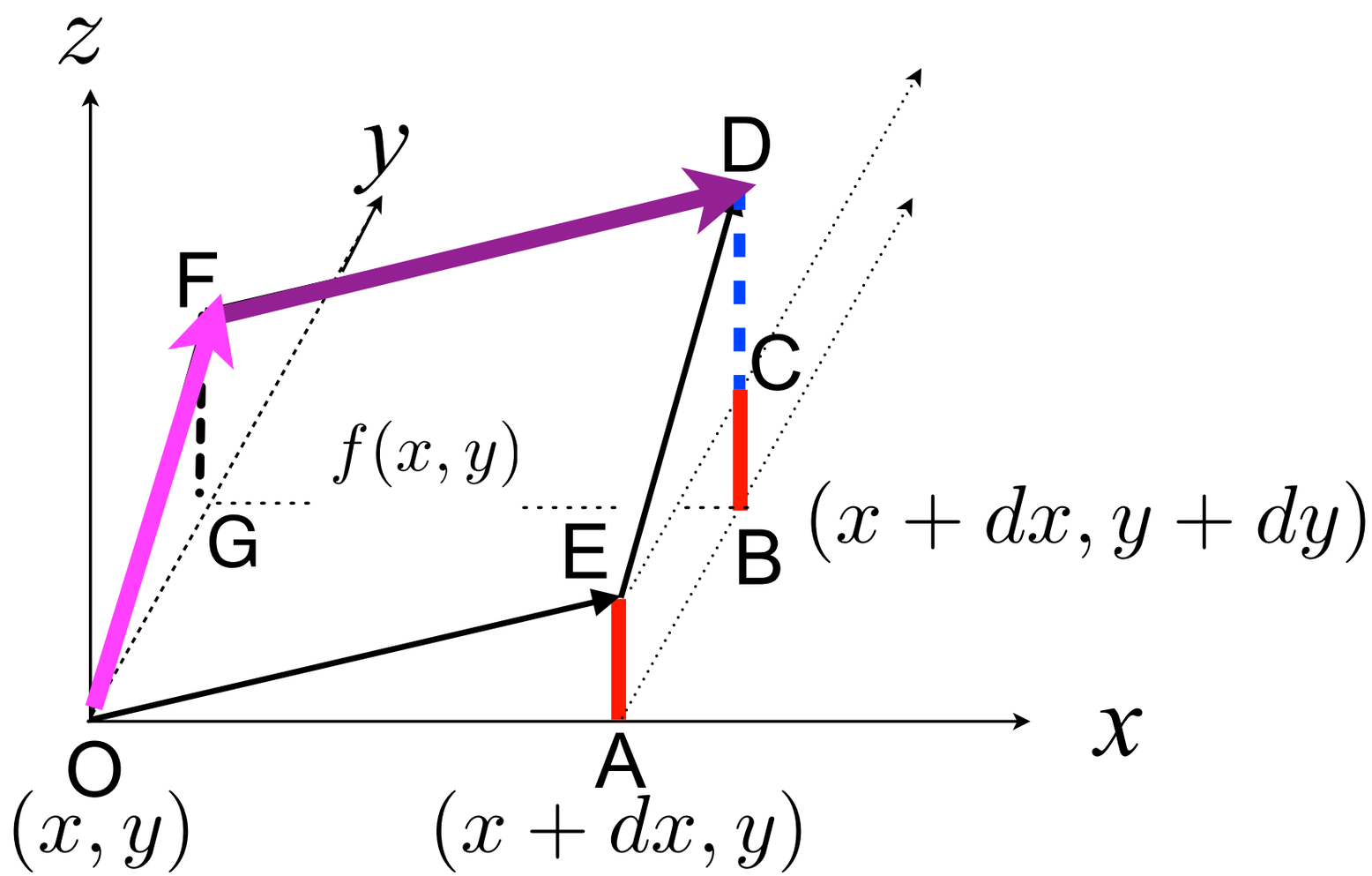
その２(ピンクルート)

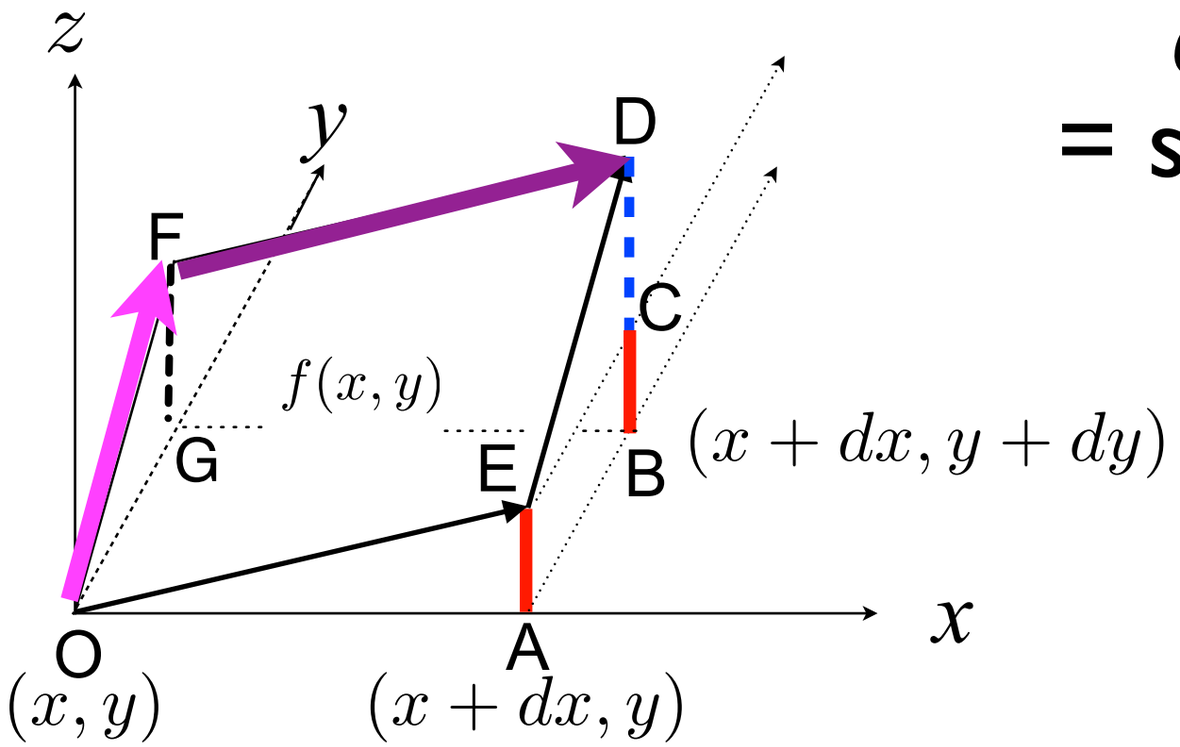
$$df = f(x+dx, y+dy) - f(x,y)$$
$$= [f(x+dx, y+dy) - f(x, y+dy)] + [f(x, y+dy) - f(x,y)]$$



その２(ピンクルート)

$$df = f(x+dx, y+dy) - f(x,y)$$
$$= \underline{[f(x+dx, y+dy) - f(x, y+dy)]} + \underline{[f(x, y+dy) - f(x,y)]}$$





df
= slope(OF)|AB| + slope(FD)|OA|

$$h(y+dy) \simeq h(y) + h'(y)dy$$

$$df = \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy}_{} + \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y+dy} dx}_{}$$

$$\simeq \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy + \left\{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x dy\right\} dx$$

$$= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy + \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x dxdy$$

$$= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy + \left(\frac{\partial f_x}{\partial y}\right)_x dxdy$$

$$h'(y) = \frac{dh(y)}{dy} = \lim_{dy \to 0} \frac{h(y+dy) - h(y)}{dy}$$

$$h'(x)dy \simeq h(y+dy) - h(y)$$

$$h(y+dy) \simeq h(y) + h'(y)dy$$

$$h'(y) = \lim_{\mathrm{d}y \to 0} \frac{h(y+\mathrm{d}y) - h(y)}{\mathrm{d}y} \quad \mapsto \quad h(y+\mathrm{d}y) \simeq h(y) + h'(y)\mathrm{d}y$$

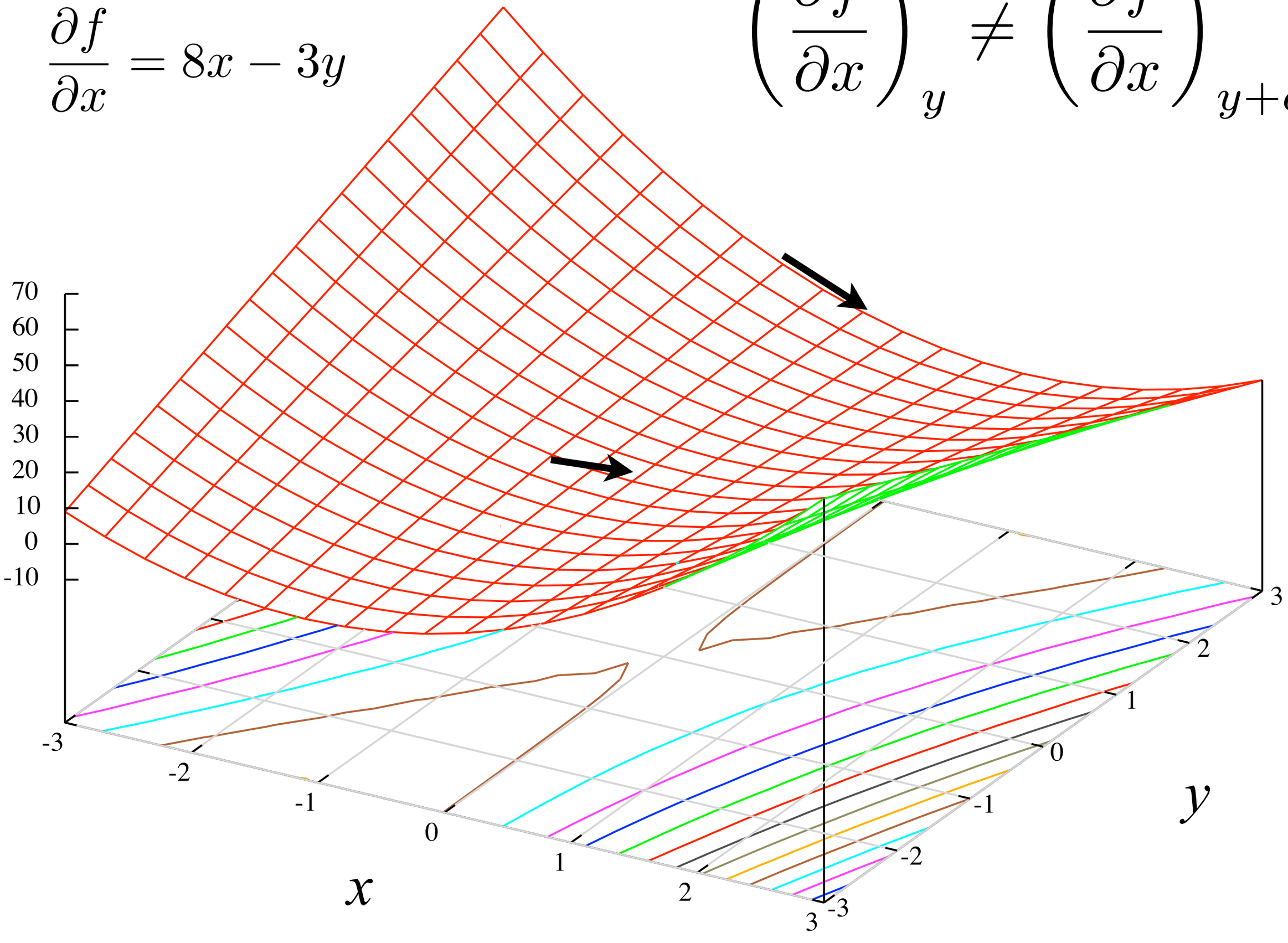
$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y+\mathrm{d}y} \quad \mapsto \quad h(y+\mathrm{d}y)$$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y+\mathrm{d}y}}_{= \; h(y+\mathrm{d}y)} \simeq \underbrace{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y}}_{= \; h(y)} + \underbrace{\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y}\right]_{x}}_{= \; h'(y)} \mathrm{d}y$$

$$f(x,y) = 4x^2 - 3xy$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 8x - 3y$$

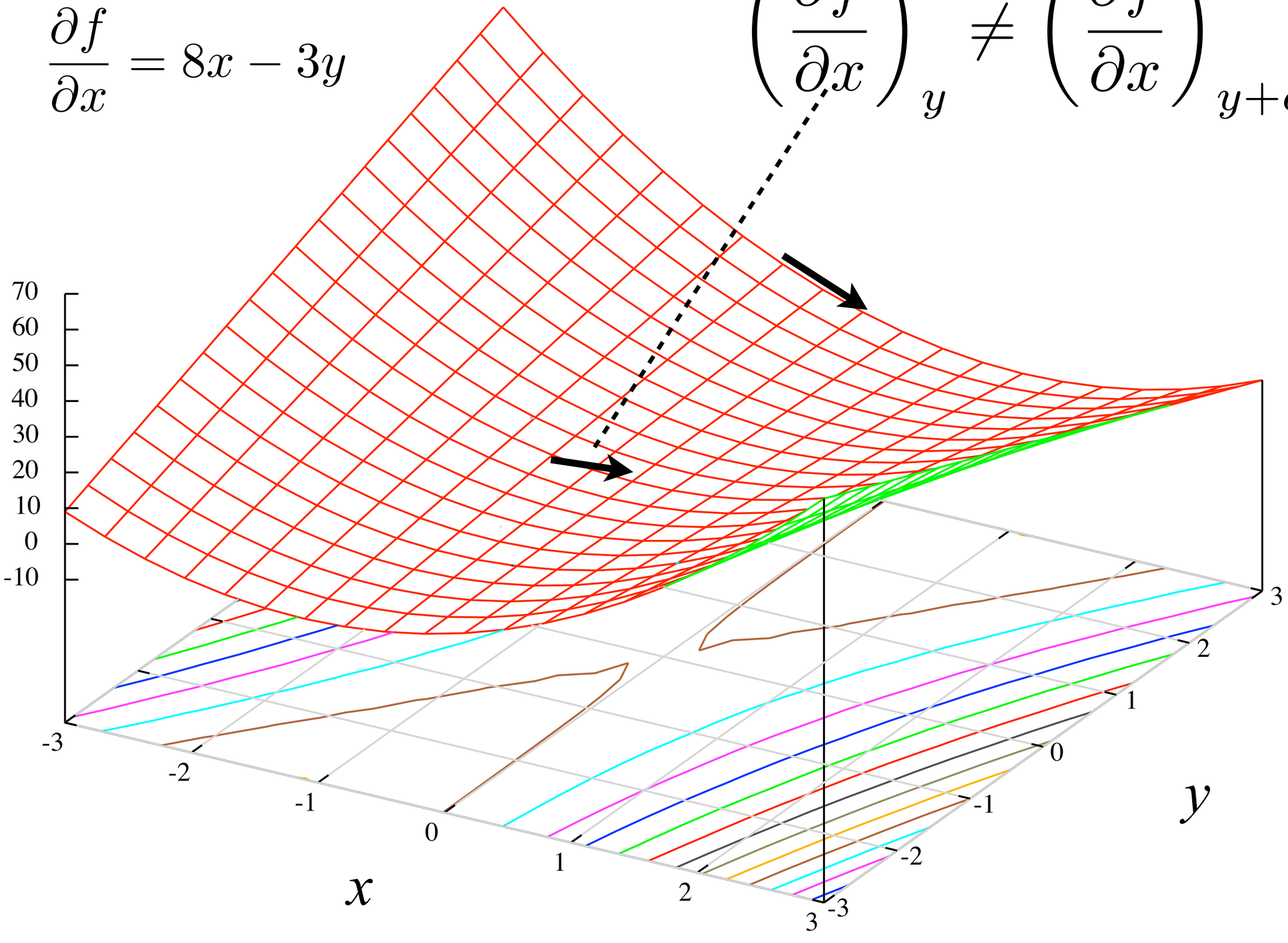
$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \neq \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y+dy}$$



$$f(x,y) = 4x^2 - 3xy$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 8x - 3y$$

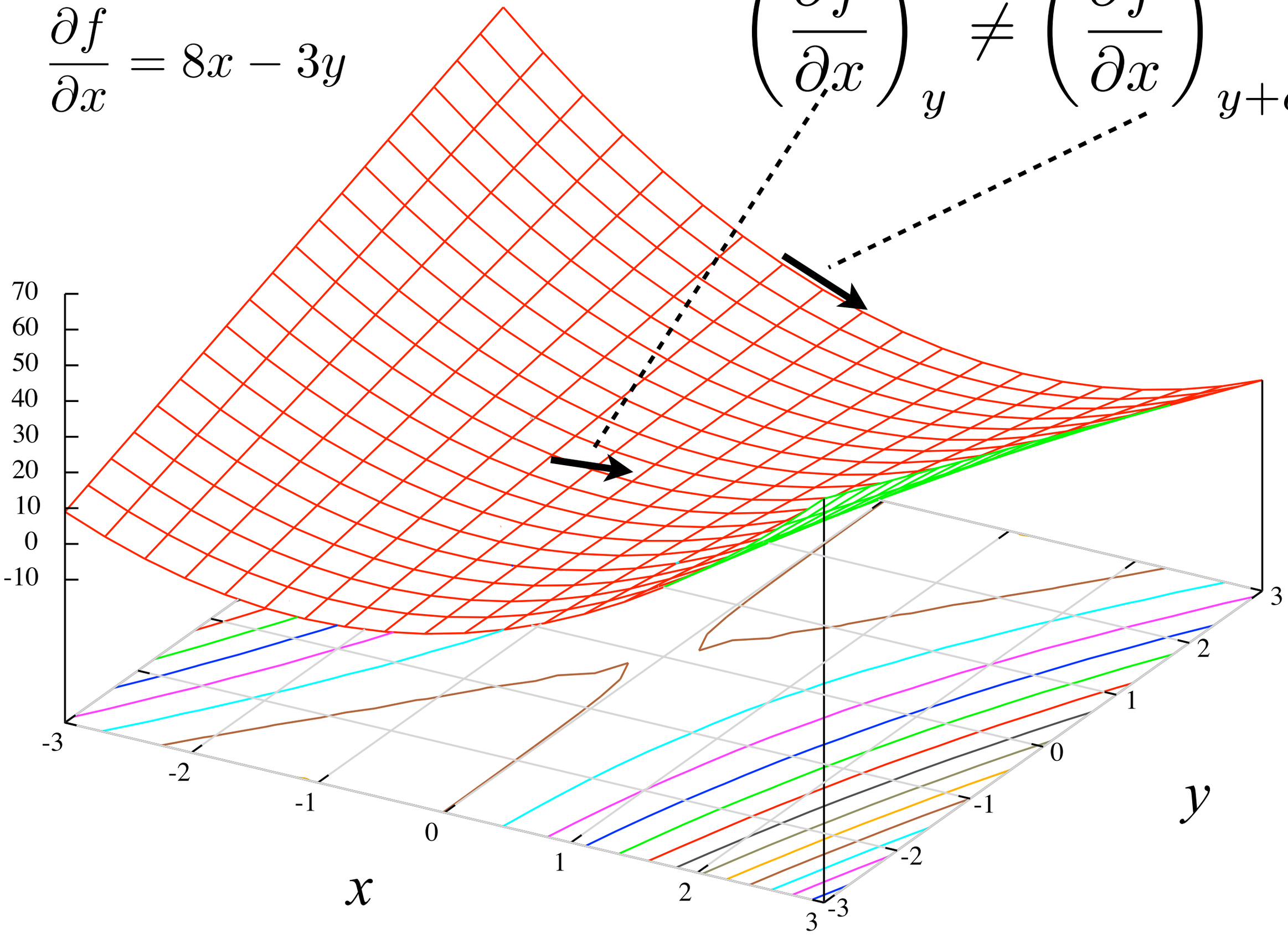
$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \neq \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y+dy}$$



$$f(x,y) = 4x^2 - 3xy$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 8x - 3y$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \neq \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y+dy}$$



同じ$\mathrm{d}f(x,y)$を与えるには，２つの交差微分が等しい

$$\left(\frac{\partial f_x}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial f_y}{\partial x}\right)_y$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y$$

完全微分という

内部圧　$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

（理想気体では）ゼロであることを実験で示した。数式で示そう。

Uは，$U(S,V)$の関数として（第一法則）

$$dU = TdS - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$S = S(V,T)$としてTを一定に保ったまま両辺をdVで割ると

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T}_{=1}$$

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

内部圧　$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

（理想気体では）ゼロであることを実験で示した。数式で示そう。

Uは，$U(S,V)$の関数として（第一法則）

$$dU = TdS - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$S = S(V,T)$としてTを一定に保ったまま両辺をdVで割ると

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T}_{=1}$$

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

内部圧　$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$

（理想気体では）ゼロであることを実験で示した。数式で示そう。

Uは，$U(S,V)$の関数として（第一法則）

$$dU = TdS - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$S = S(V,T)$としてTを一定に保ったまま両辺をdVで割ると

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T}_{=1}$$

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

$$u = u(x, y)$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x dy$$

$$y = y(x, z)$$

zを一定にして，dxで割る

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \underbrace{\left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_z}_{=1} + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

$$= \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

$$
\begin{aligned}
dA &= -SdT - PdV \\
-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V
\end{aligned}
$$

Maxwellの関係式

内部圧

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

$$
\begin{aligned}
\pi_T &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \\
&= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P
\end{aligned}
$$

理想気体の時

$$
\begin{aligned}
PV &= nRT \\
\pi_T &= T\frac{nR}{V} - P = 0
\end{aligned}
$$

別解マッカリー 化学数学（藤森，松澤，筑紫訳 丸善）より

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

について求めたいので，内部エネルギーUを体積Vと温度Tの関数$U(V, T)$だとする。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad (*)$$

同じくエントロピーSを体積Vと温度Tの関数とする

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$$

別解マッカリー 化学数学（藤森，松澤，筑紫訳 丸善）より

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

について求めたいので，内部エネルギーUを体積Vと温度Tの関数$U(V, T)$だとする。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad (*)$$

同じくエントロピーSを体積Vと温度Tの関数とする

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$$

別解マッカリー 化学数学（藤森，松澤，筑紫訳 丸善）より

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

について求めたいので，内部エネルギーUを体積Vと温度Tの関数$U(V, T)$だとする。

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \qquad (*)$$

同じくエントロピーSを体積Vと温度Tの関数とする

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$$

第一法則よりdUは

$$dU = TdS - PdV$$

これにdSを代入して

$$= \underbrace{\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right]}_{=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T} dV + \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} dT$$

$dA = -SdT - PdV,$ $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

第一法則よりdUは

$$dU = TdS - PdV$$

これにdSを代入して

$$= \underbrace{\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right]}_{=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T} dV + \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} dT$$

$dA = -SdT - PdV$, $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

第一法則よりdUは

$$dU = TdS - PdV$$

これにdSを代入して

$$= \underbrace{\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right]}_{=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T} dV + \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} dT$$

$$dA = -SdT - PdV, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ より}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

第一法則よりdUは

$$dU = TdS - PdV$$

これにdSを代入して

$$= \underbrace{\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right]}_{=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T} dV + \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} dT$$

$dA = -SdT - PdV$, $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

理想気体における$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)$を求めたい

エンタルピーHを圧力Pと温度Tの関数$H(P,T)$だとする。

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

エントロピーSを圧力Pと温度Tの関数とする。

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT$$

$$dH = TdS + VdP$$

これにdSを代入して

$$dH = \underbrace{\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V\right]}_{=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T} dP + \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} dT$$

理想気体における$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$を求めたい

エンタルピーHを圧力Pと温度Tの関数$H(P, T)$だとする。

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

エントロピーSを圧力Pと温度Tの関数とする。

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT$$

$$dH = TdS + VdP$$

これにdSを代入して

$$dH = \underbrace{\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V\right]}_{=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T} dP + \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} dT$$

理想気体における$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$を求めたい

エンタルピーHを圧力Pと温度Tの関数$H(P, T)$だとする。

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

エントロピーSを圧力Pと温度Tの関数とする。

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT$$

$dH = TdS + VdP$ これにdSを代入して

$$dH = \underbrace{\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V\right]}_{=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T} dP + \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} dT$$

理想気体における$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$を求めたい

エンタルピーHを圧力Pと温度Tの関数$H(P, T)$だとする。

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT$$

エントロピーSを圧力Pと温度Tの関数とする。

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT$$

$dH = TdS + VdP$ これにdSを代入して

$$dH = \underbrace{\left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V\right]}_{=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T} dP + \underbrace{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} dT$$

$$dG = VdP - SdT, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$$

$$= -T\frac{nR}{P} + V = -V + V = 0, \quad \text{(ideal gas)}$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

$$dG = VdP - SdT, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V$$

$$= -T\frac{nR}{P} + V = -V + V = 0, \quad \text{(ideal gas)}$$

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}$$

さらにややこしい関係式を導く

エントロピーSを体積Vと温度Tの関数とする

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}_{=\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{=\frac{C_V}{T}} dT$$

体積Vを温度TとPの関数とする

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

$$dS = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right] + \frac{C_V}{T} dT$$

$$= \left[\frac{C_V}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

$$dS = \left[\frac{C_V}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}_{=\frac{C_P}{T}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}_{=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} dP$$

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$$

理想気体にあてはめると

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$= T\frac{nR}{V}\frac{nR}{P} = T\frac{(nR)^2}{nRT} = nR$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{nR}{V}\frac{P}{nR}\frac{-nRT}{P^2} = -\frac{nRT}{PV} = -1$$

状態関数
と
完全微分

状態関数：経路によらず２つの状態間の差で決まる。

例：内部エネルギー

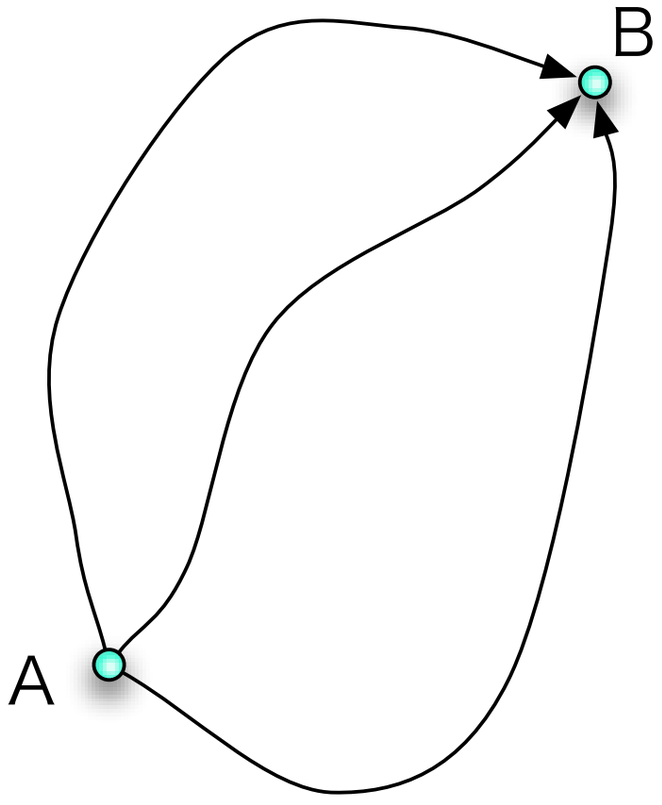
経路による場合

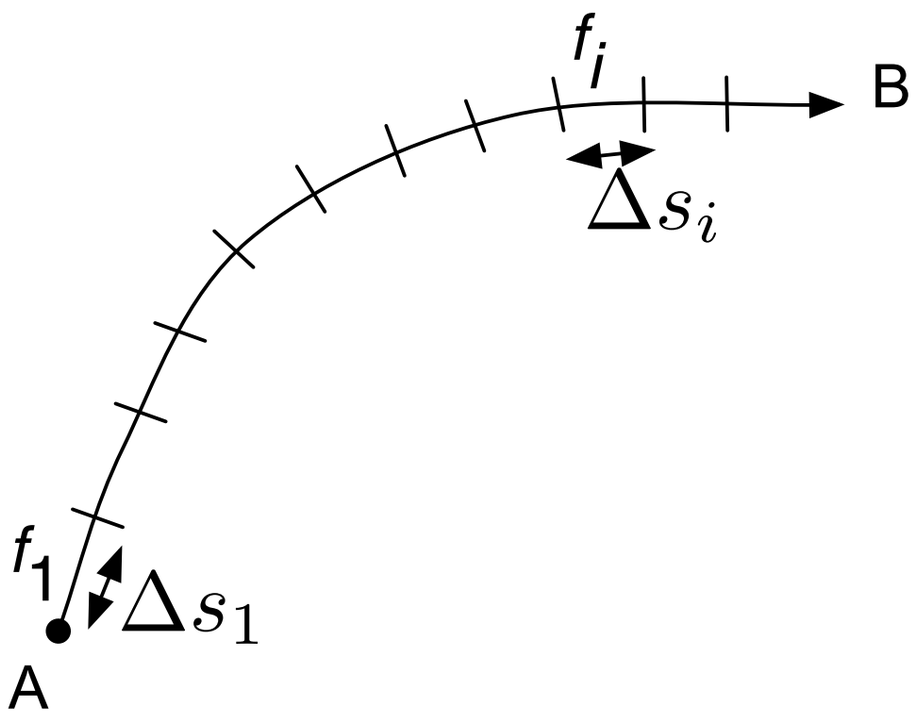
例：熱，　仕事

線積分 line integral

$$\int_C f(x,y)ds = \lim_{\Delta s_i \to 0} \sum_i f_i \Delta s_i$$

$$f_i = f(x_i, y_i)$$





曲線を微小な弧に分割して,
それぞれの長さを, $\Delta s_1, \Delta s_2, \ldots \Delta s_i, \ldots$
とする。

ここは高度なのでskipしていい

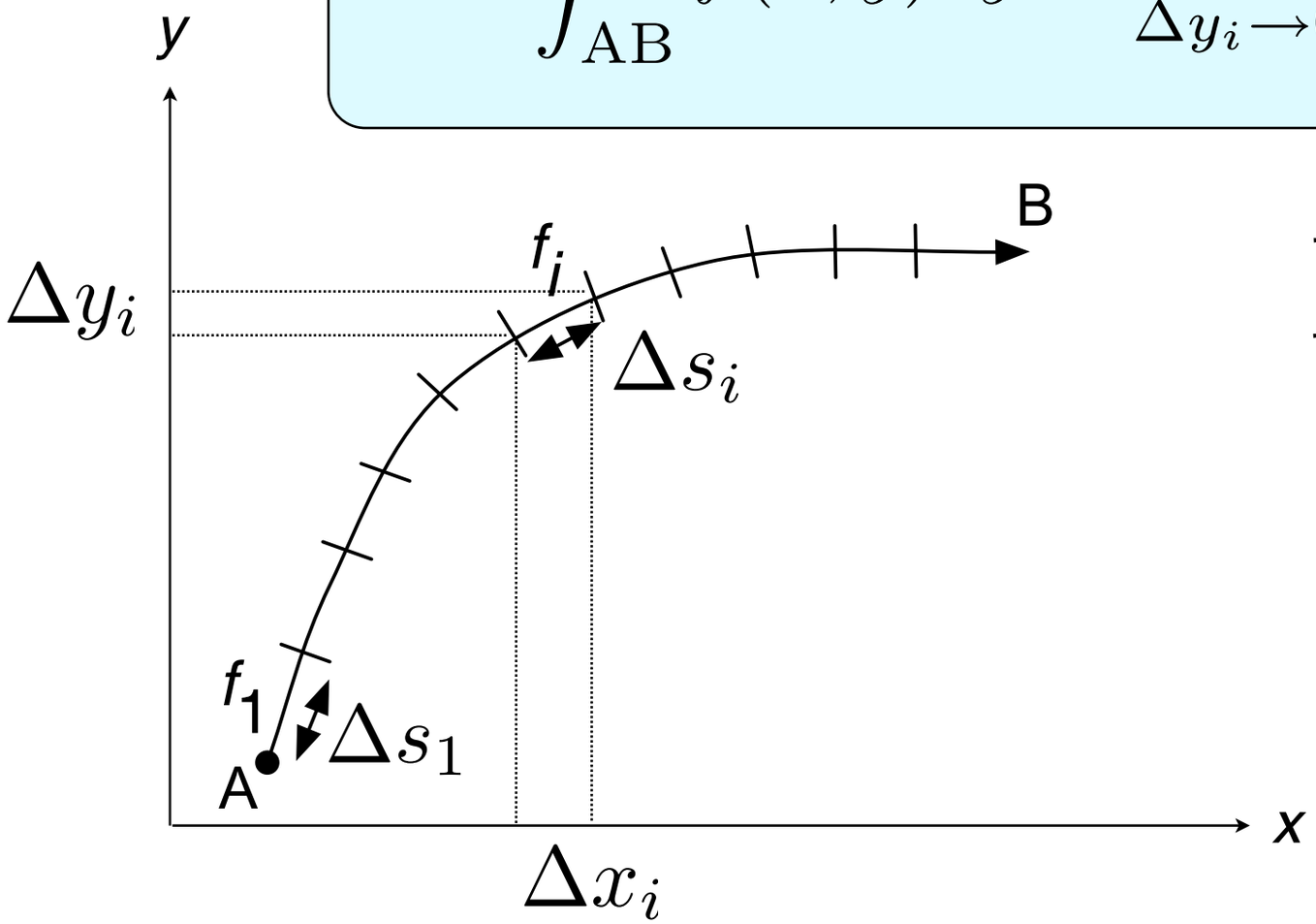
線積分 line integral

今, Δs_i のx軸, y軸への射影を$\Delta x_i, \Delta y_i$ とする。x軸と　Δs_i のなす角をαとすると,

$$\Delta x_i = \cos\alpha \Delta s_i, \Delta y_i = \sin\alpha \Delta s_i$$

$$\int_{\mathrm{AB}} f(x,y)dx \equiv \lim_{\Delta x_i \to 0} \sum_i f_i \Delta x_i$$

$$\int_{\mathrm{AB}} f(x,y)dy \equiv \lim_{\Delta y_i \to 0} \sum_i f_i \Delta y_i$$



で, x軸, y軸上への射影の線積分を定義する。

ここは高度なのでskipしていい

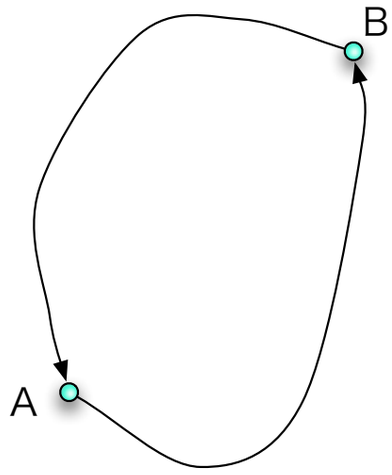
完全微分，不完全微分

exact differential, nonexact (imperfect) differential

$$df = P(x,y)dx + Q(x,y)dy$$

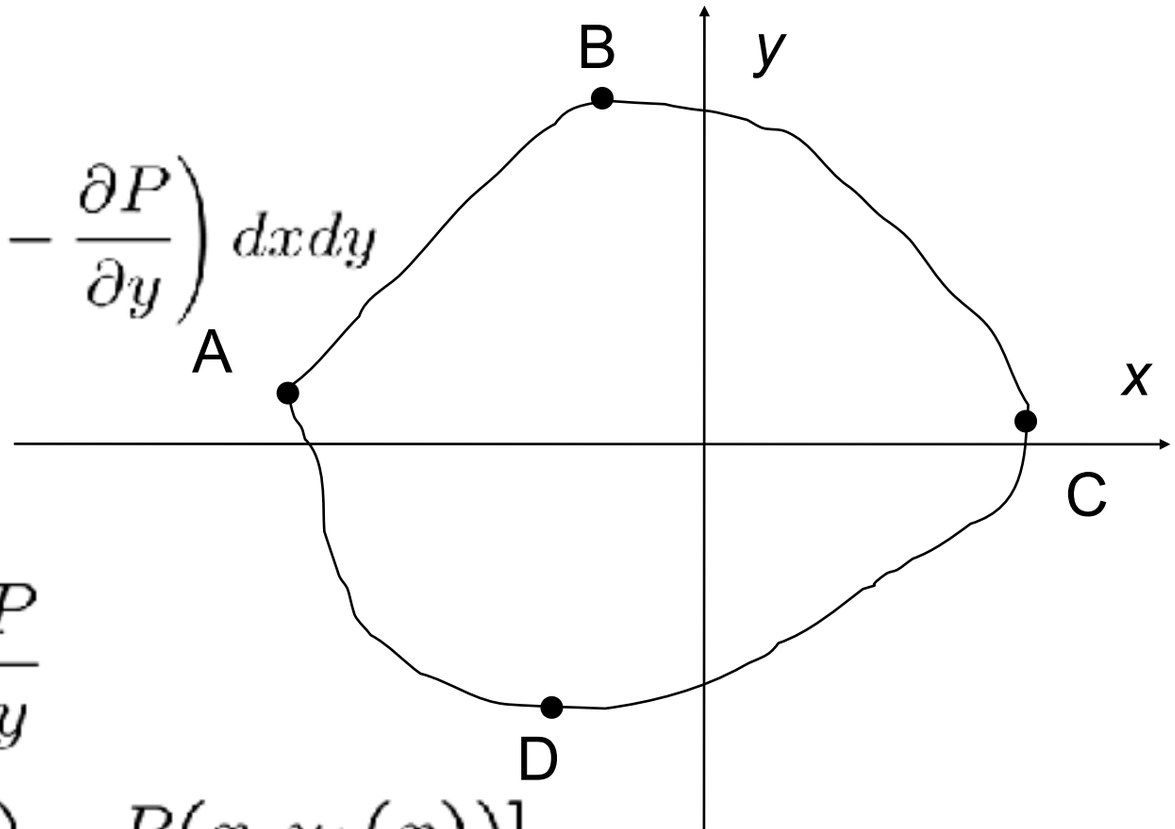
をある点Aから点Bまで*x*軸，*y*軸上への射影の線積分をする。
経路は，２次元平面内で自由にとれるが，積分が経路に依らないならば，
経路を任意にとってもとに戻る積分経路（経路が閉曲線）での
線積分はゼロになる。経路が閉曲線の場合，線積分を
以下のように書く。

$$\oint df$$



Green's Theorem

$$\oint_C [P(x,y)dx + Q(x,y)dy] = \int\int_R \left(\frac{\partial Q}{\partial x} - \frac{\partial P}{\partial y}\right) dxdy$$



Proof ABC : $y_2(x)$, ADC : $y_1(x)$

$$\begin{aligned}
\int\int \frac{\partial P}{\partial y} dxdy &= \int_{x_A}^{x_C} dx \int_{y_1(x)}^{y_2(x)} dy \frac{\partial P}{\partial y} \\
&= \int_{x_A}^{x_C} dx[P(x, y_2(x)) - P(x, y_1(x))] \\
&= -\oint dxP, \quad (C \text{ is a counterclockwise direction})
\end{aligned}$$

DAB : $x_2(y)$, DCB : $x_1(y)$

ここは高度なのでskipしていい

$$\begin{aligned}
\int\int \frac{\partial Q}{\partial x} dxdy &= \int_{y_D}^{y_B} dy \int_{x_2(y)}^{x_1(y)} dx \frac{\partial Q}{\partial x} \\
&= \int_{y_D}^{y_B} dxQ(x_1(y), y) - Q(x_2(y), y) \\
&= \oint dyQ, \quad (C \text{ is a counterclockwise direction})
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$$

なら, $\oint df = 0$ となる。

$$\begin{aligned} df &= P(x,y)dx + Q(x,y)dy \\ &= \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy \end{aligned}$$

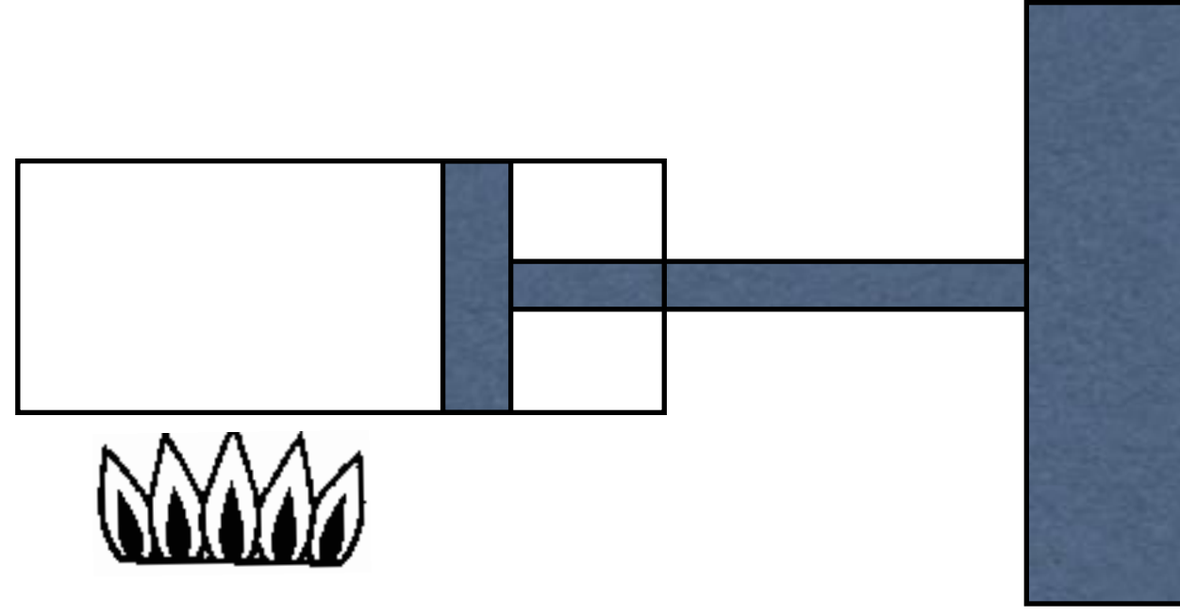
と書けるなら, 完全微分が成立する上の式は

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial y}}$$

となる。

等容過程

isovolume



$$đW = -PdV = 0$$

$$dU = đQ + đW = đQ$$

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_V = C_V(T)$$

$$(dU)_V = C_V(T)dT$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V(T)dT$$

$$(dU)_V = dQ = C_V dT, \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

定容で温度を１度あげるのに必要な熱量

$$(dH)_P = dQ = C_P dT, \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

定圧で温度を１度あげるのに必要な熱量

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial (H+PV)}{\partial T}\right)_P$$

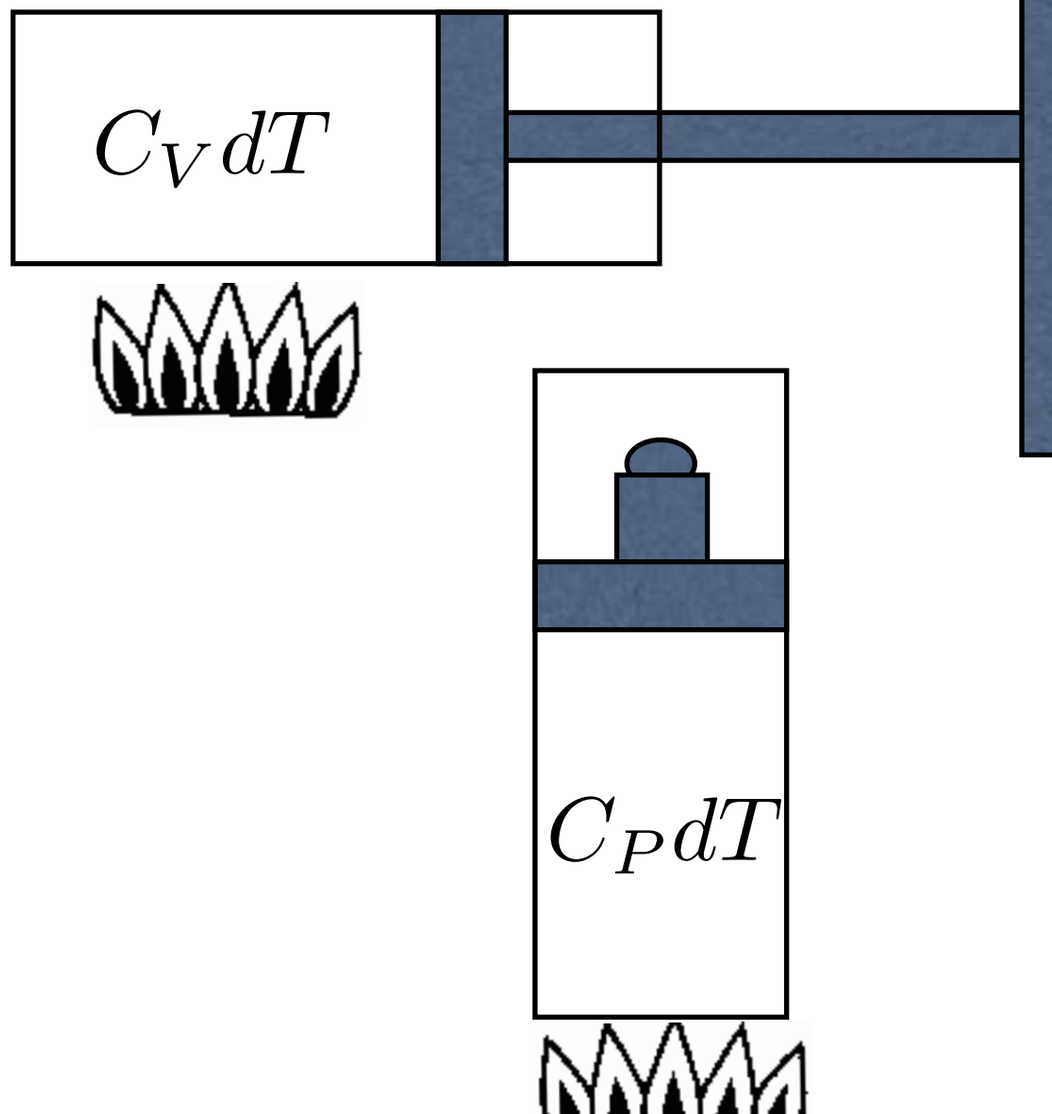
$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$PV = nRT,\ V = \frac{nRT}{P}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

理想気体においてはUは温度だけの関数

$$C_P = C_V + nR$$



$$(dU)_V = dQ = C_V dT, \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

定容で温度を１度あげるのに必要な熱量

$$(dH)_P = dQ = C_P dT, \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

定圧で温度を１度あげるのに必要な熱量

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial (H+PV)}{\partial T}\right)_P$$

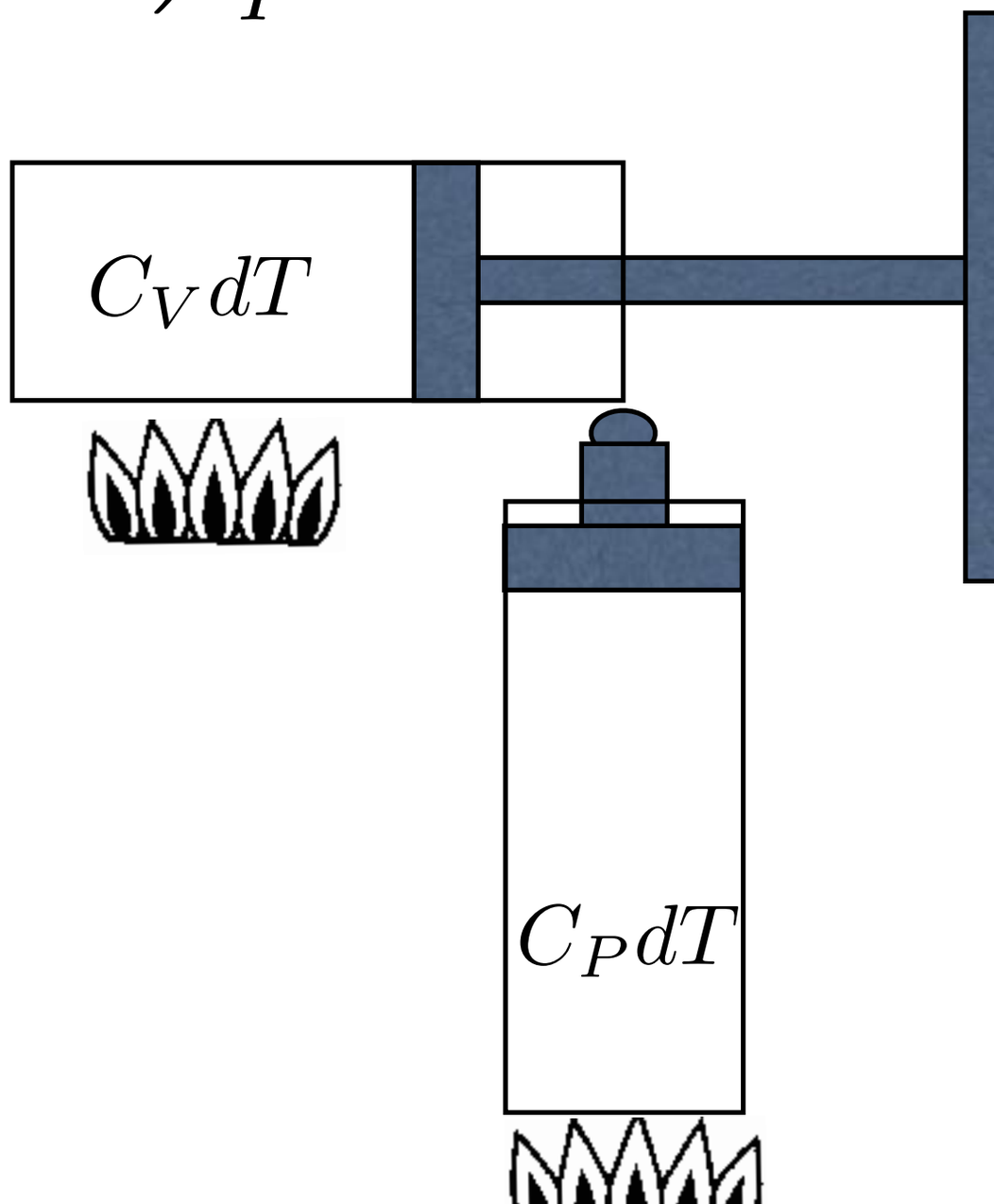
$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$PV = nRT,\ V = \frac{nRT}{P}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

理想気体においてはUは温度だけの関数

$$C_P = C_V + nR$$



$$(dU)_V = dQ = C_V dT, \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

定容で温度を１度あげるのに必要な熱量

$$(dH)_P = dQ = C_P dT, \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

定圧で温度を１度あげるのに必要な熱量

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial (H+PV)}{\partial T}\right)_P$$

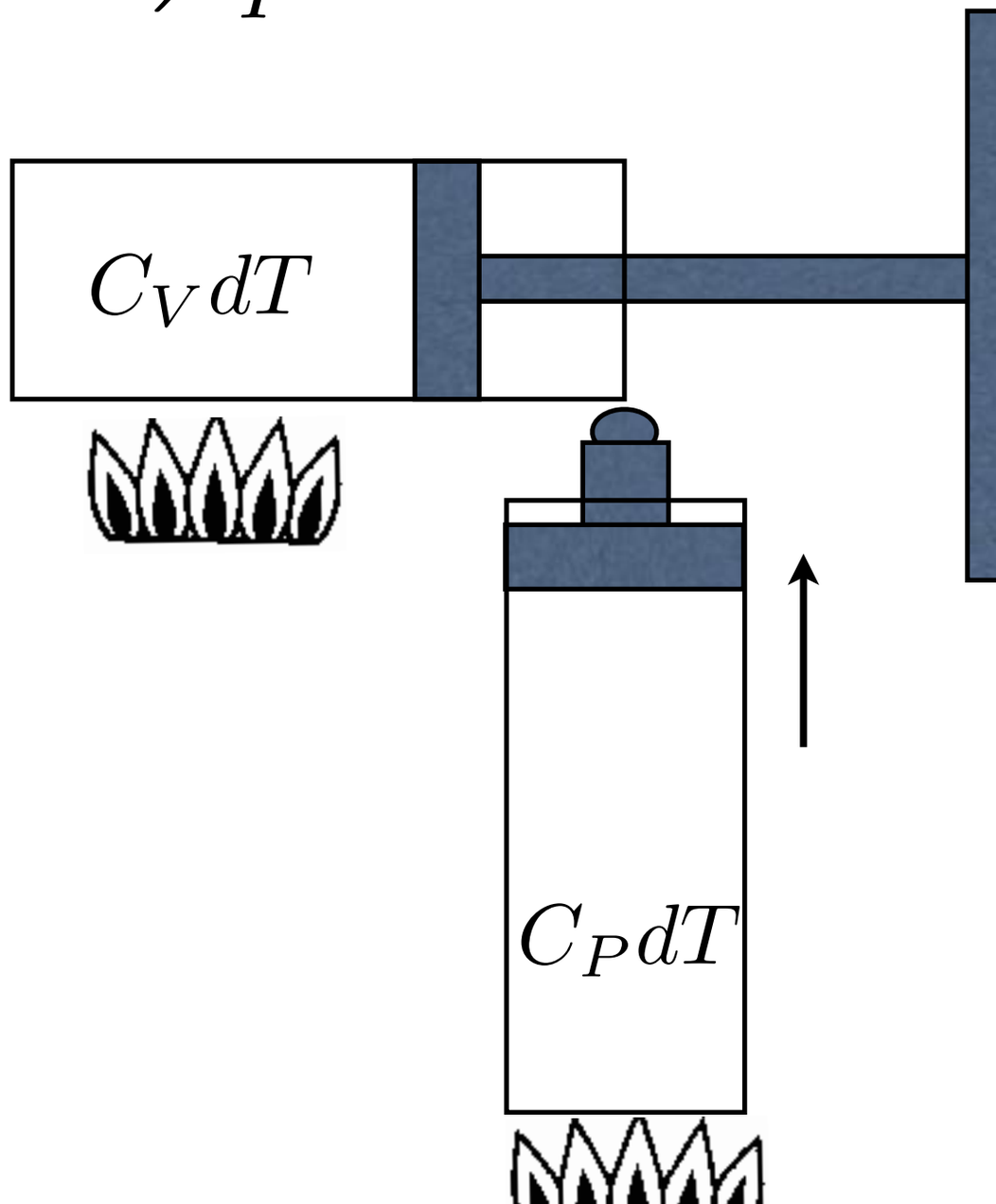
$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$PV = nRT,\ V = \frac{nRT}{P}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

理想気体においてはUは温度だけの関数

$$C_P = C_V + nR$$



$$(dU)_V = dQ = C_V dT, \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

定容で温度を１度あげるのに必要な熱量

$$(dH)_P = dQ = C_P dT, \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

定圧で温度を１度あげるのに必要な熱量

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial (H+PV)}{\partial T}\right)_P$$

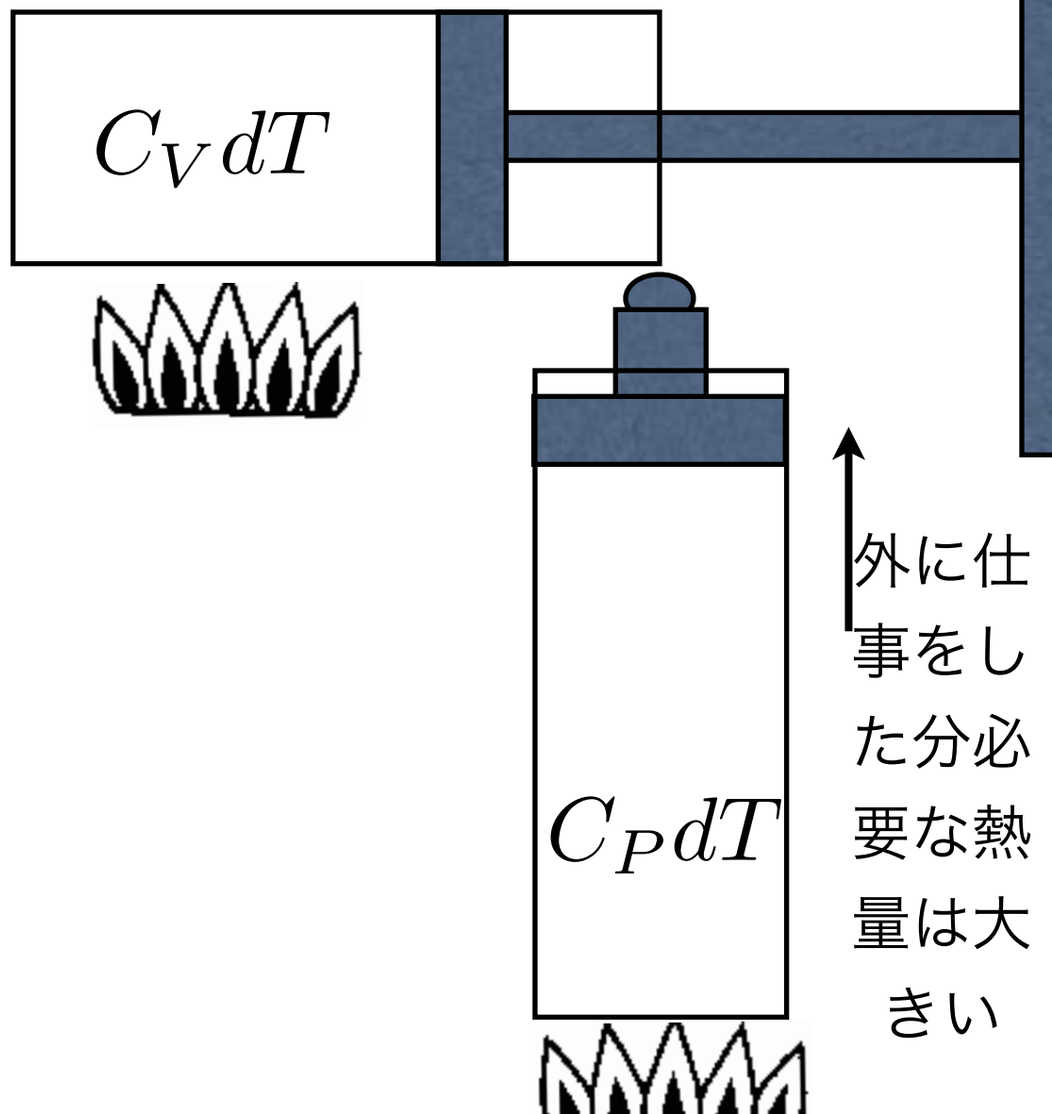
$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$PV = nRT,\ V = \frac{nRT}{P}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

理想気体においてはUは温度だけの関数

$$C_P = C_V + nR$$



完全微分と不完全微分

$$(dU)_V = C_V(T)dT$$

内部エネルギーは温度だけの関数であるので

$$dU = C_V(T)dT$$

としてよい

$$dU = dQ - PdV$$

$$dQ = C_V(T)dT + PdV$$

$$dQ = C_V(T)dT + \frac{nRT}{V}dV$$

不完全微分 nonexact (imperfect) differential の例はあるのか？

$$đQ = C_{\mathrm{V}}(T)dT + \frac{nRT}{V}dV$$

$$\frac{\partial C_{\mathrm{V}}(T)}{dV} = 0, \quad \frac{\partial (nRT/V)}{\partial T} = \frac{nR}{V}$$

$\longrightarrow$ nonexact

$$\frac{đQ}{T} = \frac{C_{\mathrm{V}}(T)}{T}dT + \frac{nR}{V}dV$$

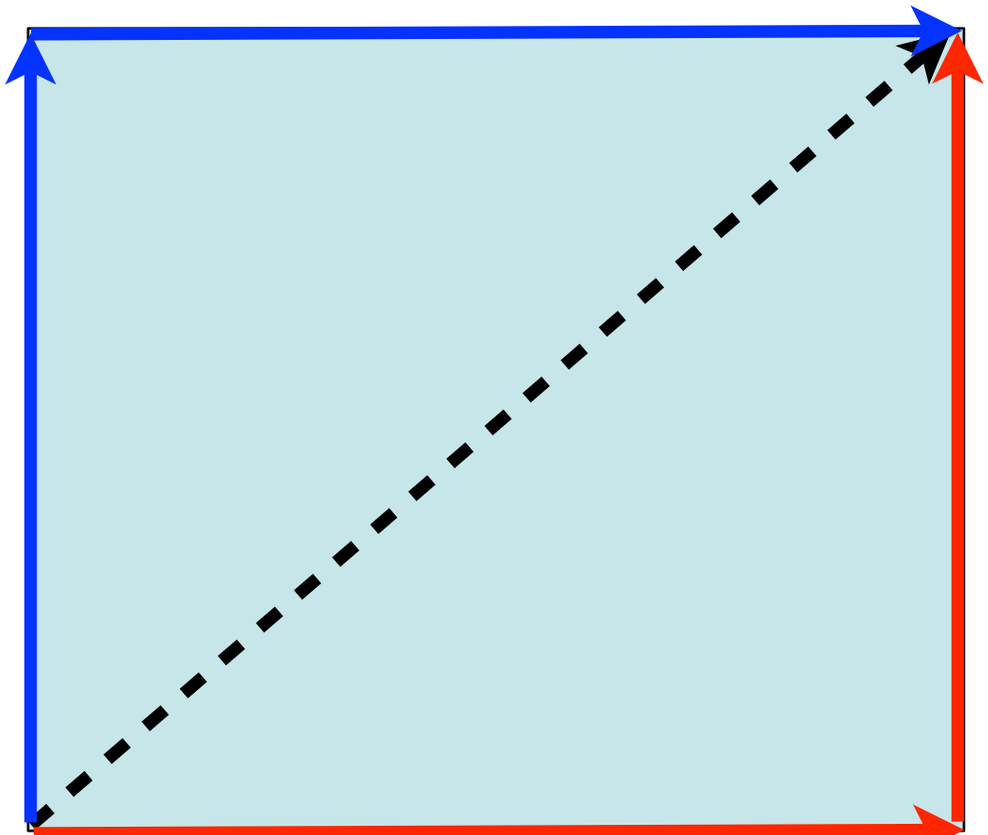
$$\frac{\partial (C_{\mathrm{V}}(T)/T)}{dV} = 0, \quad \frac{\partial (nR/V)}{\partial T} = 0$$

$\longrightarrow$ exact

McQuarrie and Simon, Appendix H.10

$$\frac{nR}{V}[T+dT](V)dV$$

$(V, T+dT)$ $(V+dV, T+dT)$



$C_{\mathrm{V}}(T)dT$ $C_{\mathrm{V}}(T)dT$

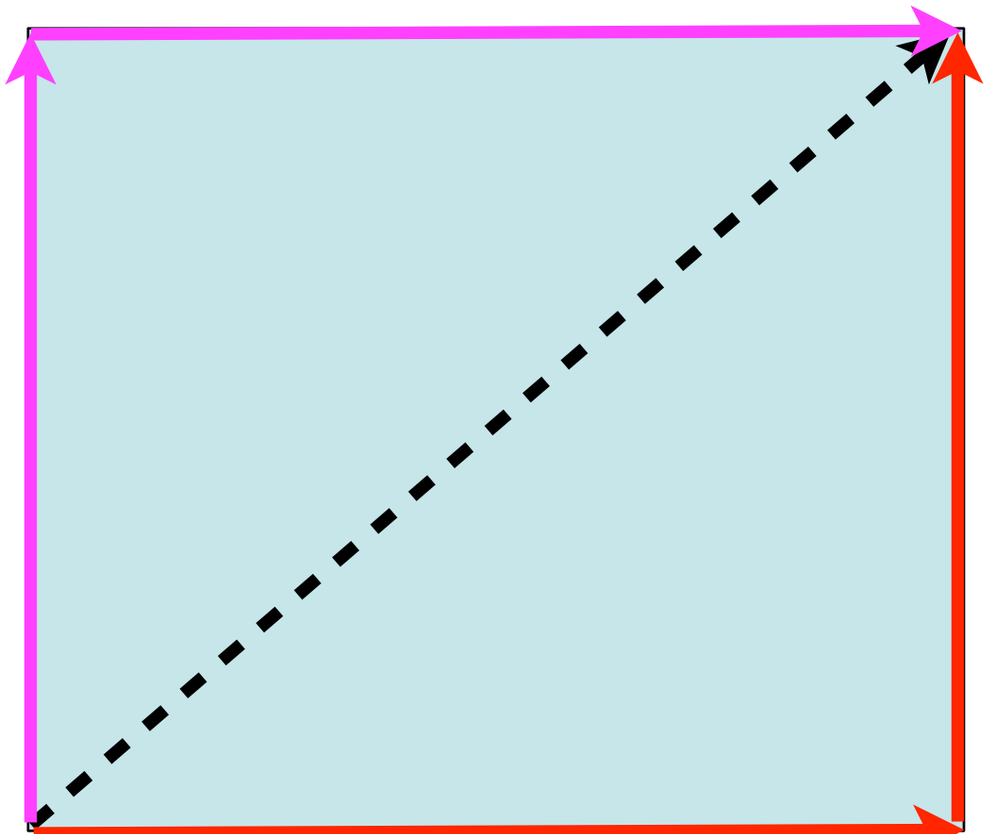
(V, T) $(V+dV, T)$

$$\frac{nRT(V)}{V}dV$$

$$đQ$$

$$\frac{nR}{V}dV$$

$(V, T + dT)$ $(V + dV, T + dT)$



$$\frac{C_{\mathrm{V}}(T)}{T}dT \qquad \frac{C_{\mathrm{V}}(T)}{T}dT$$

(V, T) $(V + dV, T)$

$$\frac{nR}{V}dV$$

$$\frac{đQ}{T}$$

よく使われる偏微分の関係式

$$z = f(x, y)$$

$$f(x, y) - z = 0 \quad \Rightarrow F(x, y, z) = 0$$

$$P \Leftrightarrow V \Leftrightarrow T$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \qquad (*)$$

$y = g(z, x)$ とすれば

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx$$

このdyを（＊）のdyに代入すると

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left[\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx\right]$$

まとめると

$$0 = \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \right] dx + \left[\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x - 1 \right] dz$$

すべてのz, xで成立するには,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 0 \qquad (**)$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x - 1 = 0 \qquad (***)$$

（＊＊＊）より

$$\boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x}}$$

$$(**) \times \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} = -1$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1$$

$x,\ y,\ z$
は

$P,\ V,\ T$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -1$$

$$(V\beta)^{-1}(-V\kappa) \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa}$$

偏微分のchainルール

$$u = f(x, y), \quad x = x(t), \quad y = y(t), \quad f(x(t), y(t)) = U(t)$$

$$[u = xy, \quad x = e^{-t}, \quad y = t^2, \quad U(t) = t^2 e^{-t}\ ]$$

$$\begin{aligned}
\Delta u &= f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y) \\
&= [f(x + \Delta x, y + \Delta y) - f(x, y + \Delta y)] - [f(x, y + \Delta y) - f(x, y)] \\
&= f_x|_{y+\Delta y}\, \Delta x + f_y|_x\, \Delta y \\
\frac{\Delta u}{\Delta t} &= f_x|_{y+\Delta y}\, \frac{\Delta x}{\Delta t} + f_y|_x\, \frac{\Delta y}{\Delta t} \\
\frac{du}{dt} &= \frac{dU}{dt} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \frac{dx}{dt} + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \frac{dy}{dt}
\end{aligned}$$

$t = x$

$$u = f(x,y), \quad y = y(x), \quad f(x,y(x)) = U(x)$$

$$[u = xy, \quad y = x^2, \quad U(x) = x^3\ ]$$

$$\frac{du}{dx} = \frac{dU}{dx} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \frac{dx}{dx} + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \frac{dy}{dx}$$

$$= \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \frac{dy}{dx}$$

$$\frac{du}{dx} = y + x(2x) = x^2 + 2x^2 = 3x^2$$

拡張版

$$u = f(x,y), \quad x = x(s,t), \quad y = y(s,t), \quad f(x(s,t),y(s,t)) = U(s,t)$$

$$[u = xy, \quad x = se^{-t}, \quad y = \ln se^{-t}, \quad U(s,t) = s\ln se^{-2t}\ ]$$

$$\begin{aligned}
\Delta u &= f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x,y) \\
&= [f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x, y+\Delta y)] - [f(x, y+\Delta y) - f(x,y)] \\
&= f_x|_{y+\Delta y}\,\Delta x + f_y|_x\,\Delta y
\end{aligned}$$

$$\frac{\Delta u}{\Delta t} = f_x|_{y+\Delta y}\,\frac{\Delta x}{\Delta t} + f_y|_x\,\frac{\Delta y}{\Delta t}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_s = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_s + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_s$$

$$\frac{\Delta u}{\Delta s} = f_x|_{y+\Delta y}\,\frac{\Delta x}{\Delta s} + f_y|_x\,\frac{\Delta y}{\Delta s}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_t = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial s}\right)_t + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial s}\right)_t$$

例

$$u = f(x,y), \quad x = x(s,t), \quad y = y(s,t), \quad f(x(s,t),y(s,t)) = U(s,t)$$

$$[u = xy, \quad x = se^{-t}, \quad y = \ln se^{-t}, \quad U(s,t) = s\ln se^{-2t}\ ]$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_s = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_s + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial t}\right)_s$$

$$s\ln s(-2)e^{-2t} = ys(-1)e^{-t} + x\ln s(-1)e^{-t} = -\ln se^{-t}se^{-t} - se^{-t}\ln se^{-t}$$

$$= -s\ln se^{-2t} - s\ln se^{-2t} = -2s\ln se^{-2t}$$

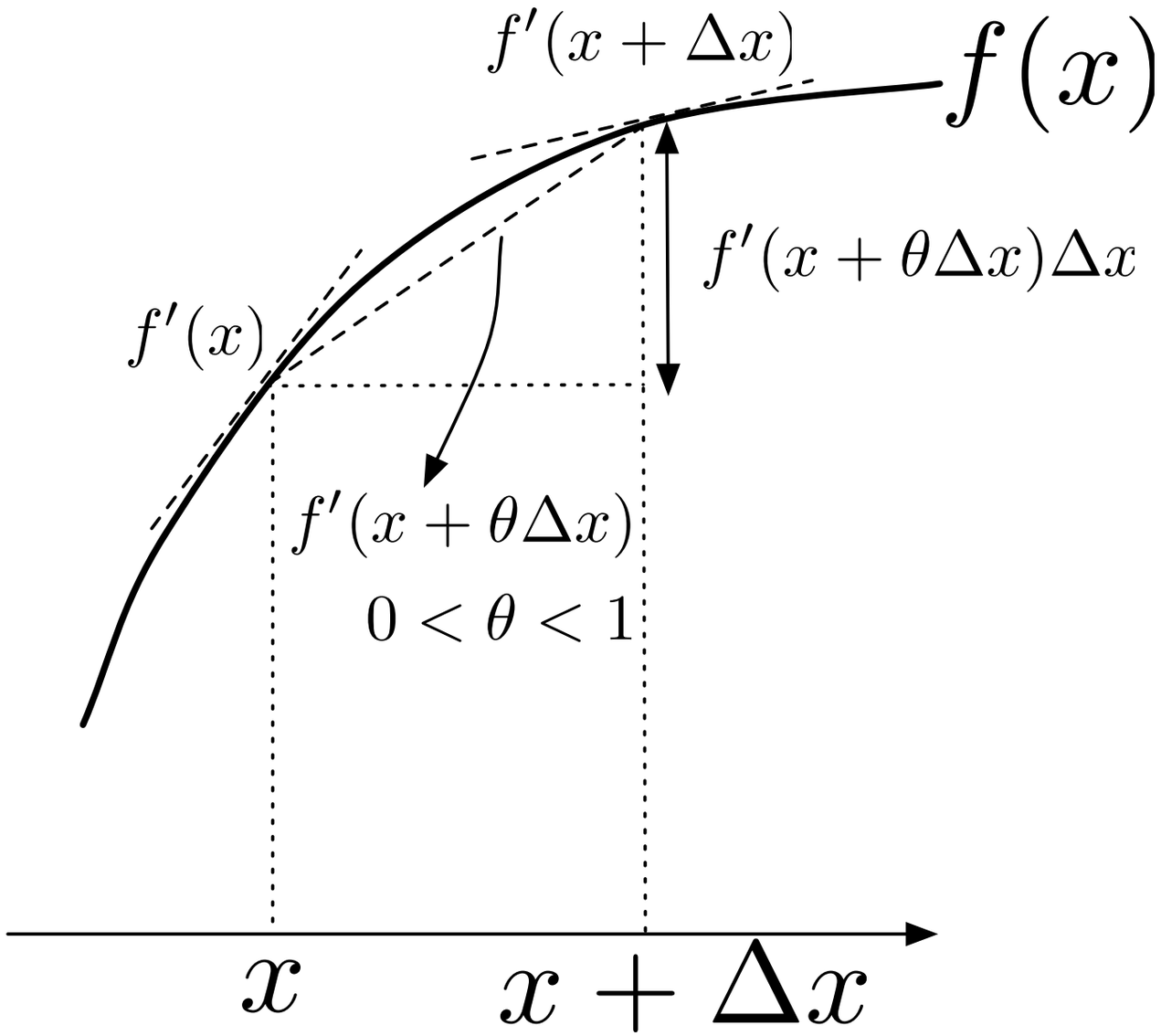
$$\left(\frac{\partial U}{\partial s}\right)_t = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial s}\right)_t + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial s}\right)_t$$

$$(\ln s + 1)e^{-2t} = ye^{-t} + x\frac{1}{s}e^{t} = \ln se^{-t}e^{-t} + se^{-t}\frac{1}{s}e^{-t} = (\ln s + 1)e^{-2t}$$

より厳密には

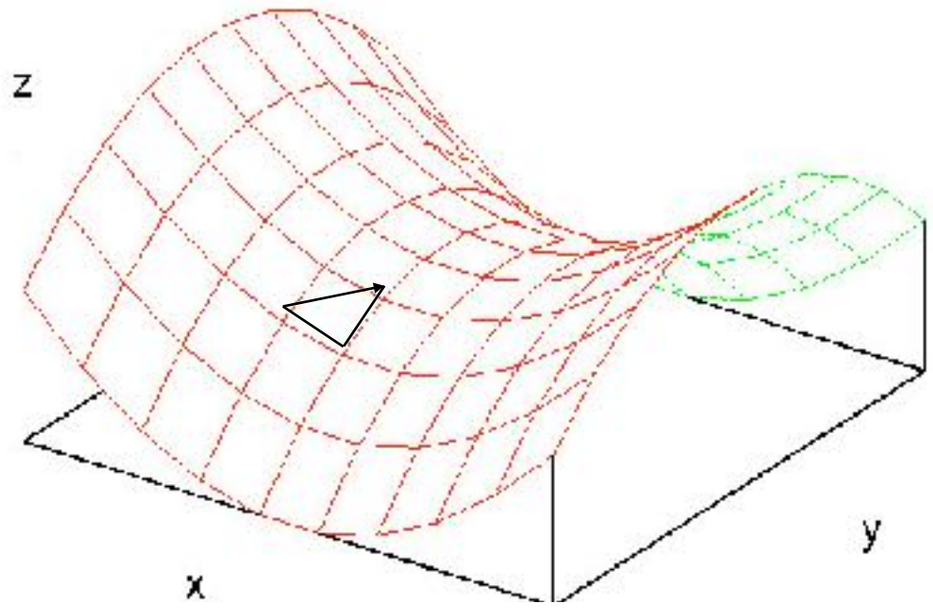
微分　differentiation

$$\frac{df(x)}{dx} = f'(x) = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$



$$f(x+\Delta x) - f(x) \simeq f'(x+\theta\Delta x)\Delta x$$

Total 全微分 and Partial Differentials 偏微分



$$
\begin{aligned}
\Delta f &= f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x,y) \\
&= [f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x, y+\Delta y)] + [f(x, y+\Delta y) - f(x,y)] \\
&= f_x(x+\theta_1 \Delta x, y+\Delta y)\Delta x + f_y(x, y+\theta_2 \Delta y)\Delta y, \quad (0 < \theta_1, \theta_2 < 1) \\
&= f_x(x,y)\Delta x + f_y(x,y)\Delta y + \epsilon_1 \Delta x + \epsilon_1 \Delta y
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
f_x &= \frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{f(x+\Delta x, y) - f(x,y)}{\Delta x} \\
f_y &= \frac{\partial f}{\partial y} = \lim_{\Delta y \to 0} \frac{f(x, y+\Delta y) - f(x,y)}{\Delta y} \\
\epsilon_1 &\equiv f_x(x+\theta_1 \Delta x, y+\Delta y) - f_x(x,y) \\
\epsilon_2 &\equiv f_y(x, y+\theta_2 \Delta y) - f_y(x,y)
\end{aligned}
$$

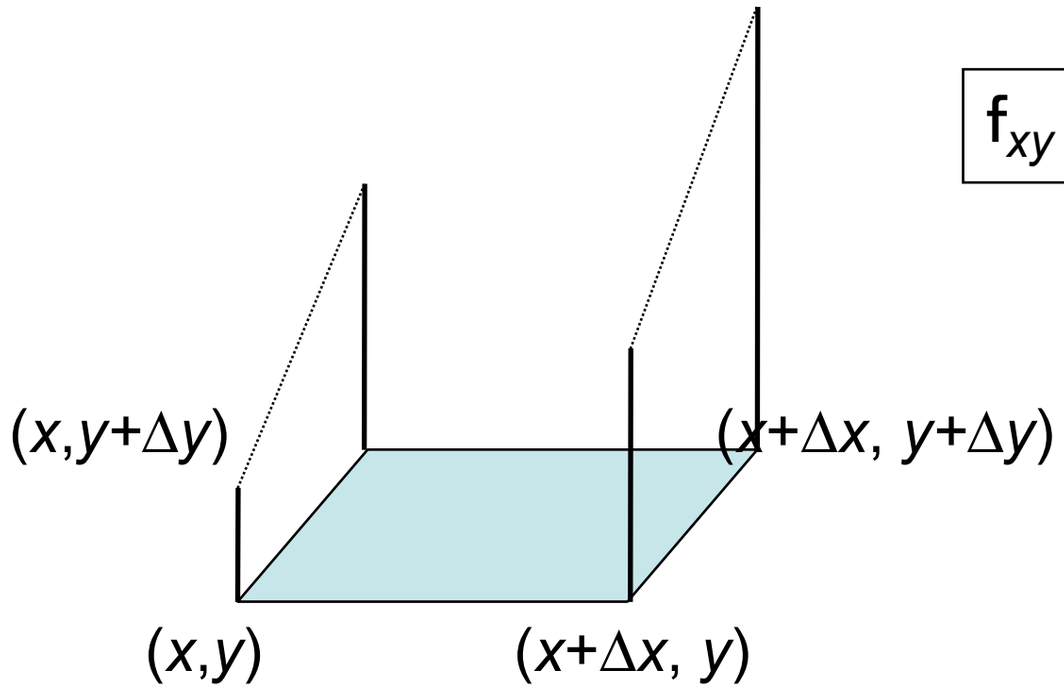
ここは高度なのでskipしていい

$$
df = f_x(x,y)dx + f_y(x,y)dy = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy
$$

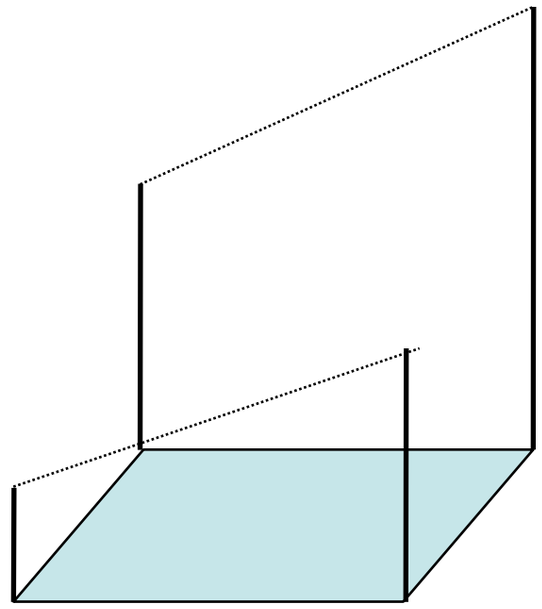
全微分（第一階全微分）

$$F = f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x+\Delta x, y) - [f(x, y+\Delta y) - f(x, y)]$$

$$F = f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x, y+\Delta y) - [f(x+\Delta x, y) - f(x, y)]$$



$f_{xy} = f_{yx}$ の証明



$$\varphi(x) = f(x, y+\Delta y) - f(x, y)$$
$$\varphi'(x) = f_x(x, y+\Delta y) - f_x(x, y)$$

$$\begin{aligned} F &= \varphi(x+\Delta x) - \varphi(x) \\ &= \Delta x \varphi'(x+\theta\Delta x) \\ &= \Delta x \{f_x(x+\theta\Delta x, y+\Delta y) - f_x(x+\theta\Delta x, y)\} \\ &= \Delta x \Delta y f_{xy}(x+\theta\Delta x, y+\theta'\Delta y) \end{aligned}$$

$$\phi(y) = f(x+\Delta x, y) - f(x, y)$$
$$\phi'(y) = f_y(x+\Delta x, y) - f_y(x, y)$$

$$\begin{aligned} F &= \phi(y+\Delta y) - \phi(y) \\ &= \Delta y \phi'(y+\theta_1\Delta y) \\ &= \Delta y \{f_y(x+\Delta x, y+\theta_1\Delta y) - f_y(x, y+\theta_1\Delta y)\} \\ &= \Delta x \Delta y f_{yx}(x+\theta_1'\Delta x, y+\theta_1\Delta y) \end{aligned}$$

$$\Delta x, \Delta y \to 0, \quad f_{xy} = f_{yx}$$

ここは高度なのでskipしていい

高次の展開（ここは省略可）

$$
\begin{aligned}
\Delta f &= f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x,y) \\
&= [f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x, y+\Delta y)] \\
&\quad + [f(x, y+\Delta y) - f(x,y)] \\
f(x+\Delta x, y+\Delta y) - f(x, y+\Delta y) &= \Delta x f_x(x, y+\Delta y) + \frac{(\Delta x)^2}{2} f_{xx}(x+\theta_1 \Delta x, y+\Delta y) \\
&= \Delta x \{ f_x(x,y) + \Delta y f_{xy}(x, y+\theta_2 \Delta y) \} \\
&\quad + \frac{(\Delta x)^2}{2} f_{xx}(x+\theta_1 \Delta x, y+\Delta y) \\
f(x, y+\Delta y) - f(x,y) &= \Delta y f_y(x,y) + \frac{(\Delta y)^2}{2} f_{yy}(x, y+\theta_3 \Delta y)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Delta f &= \{ \Delta x f_x(x,y) + \Delta y f_y(x,y) \} \\
&\quad + \frac{1}{2} \Big\{ (\Delta x)^2 f_{xx}(x+\theta_1 \Delta x, y+\Delta y) + 2 \Delta x \Delta y f_{xy}(x, y+\theta_2 \Delta y) \\
&\quad + (\Delta y)^2 f_{yy}(x, y+\theta_3 \Delta y) \Big\}
\end{aligned}
$$

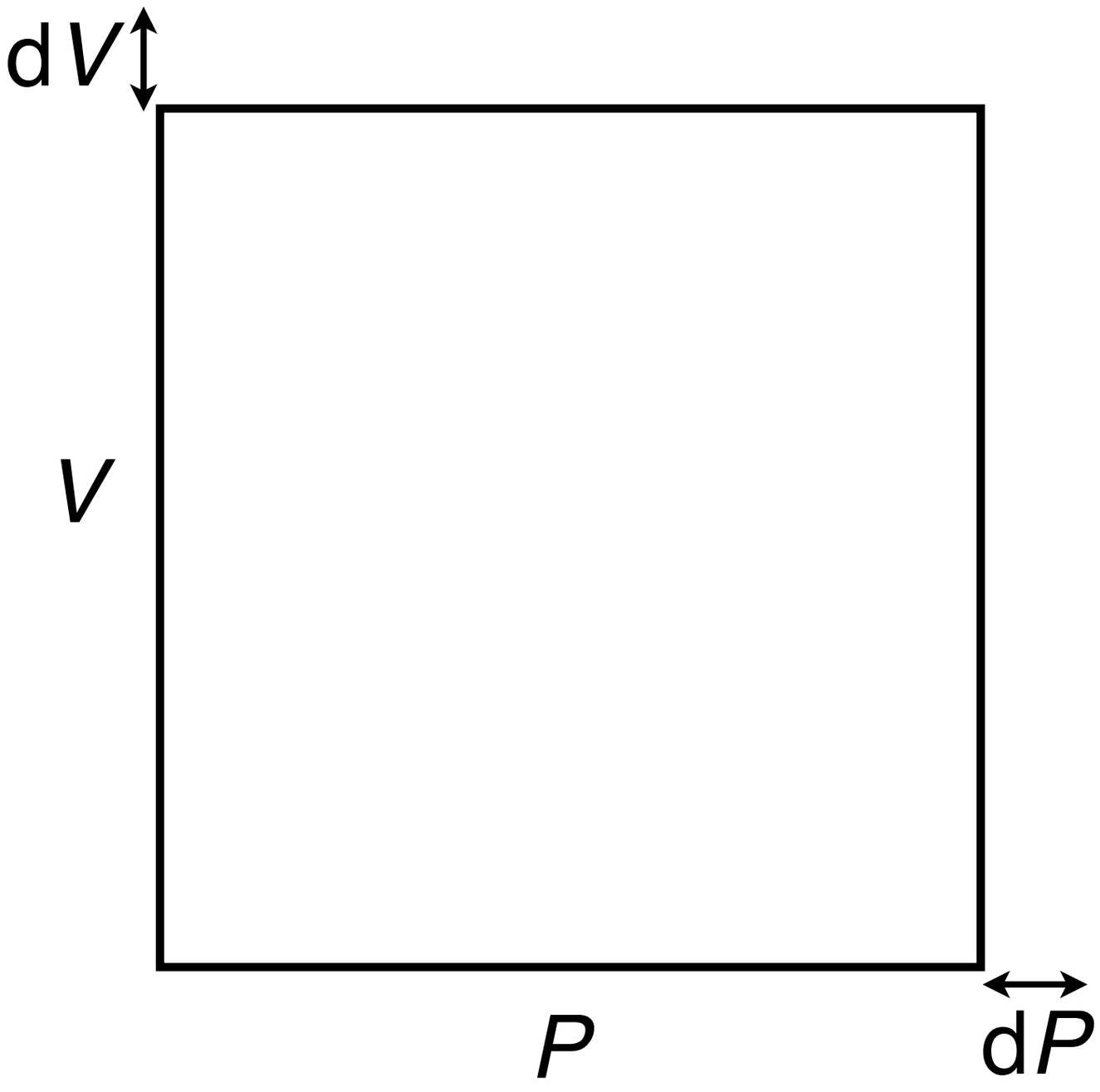
$$
\begin{aligned}
\Delta f &= df + \frac{1}{2} d^2 f \\
df &= \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \\
d^2 f &= \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} dx^2 + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x y} dx dy + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} dy^2
\end{aligned}
$$

ここは高度なのでskipしていい

→ 第二階全微分

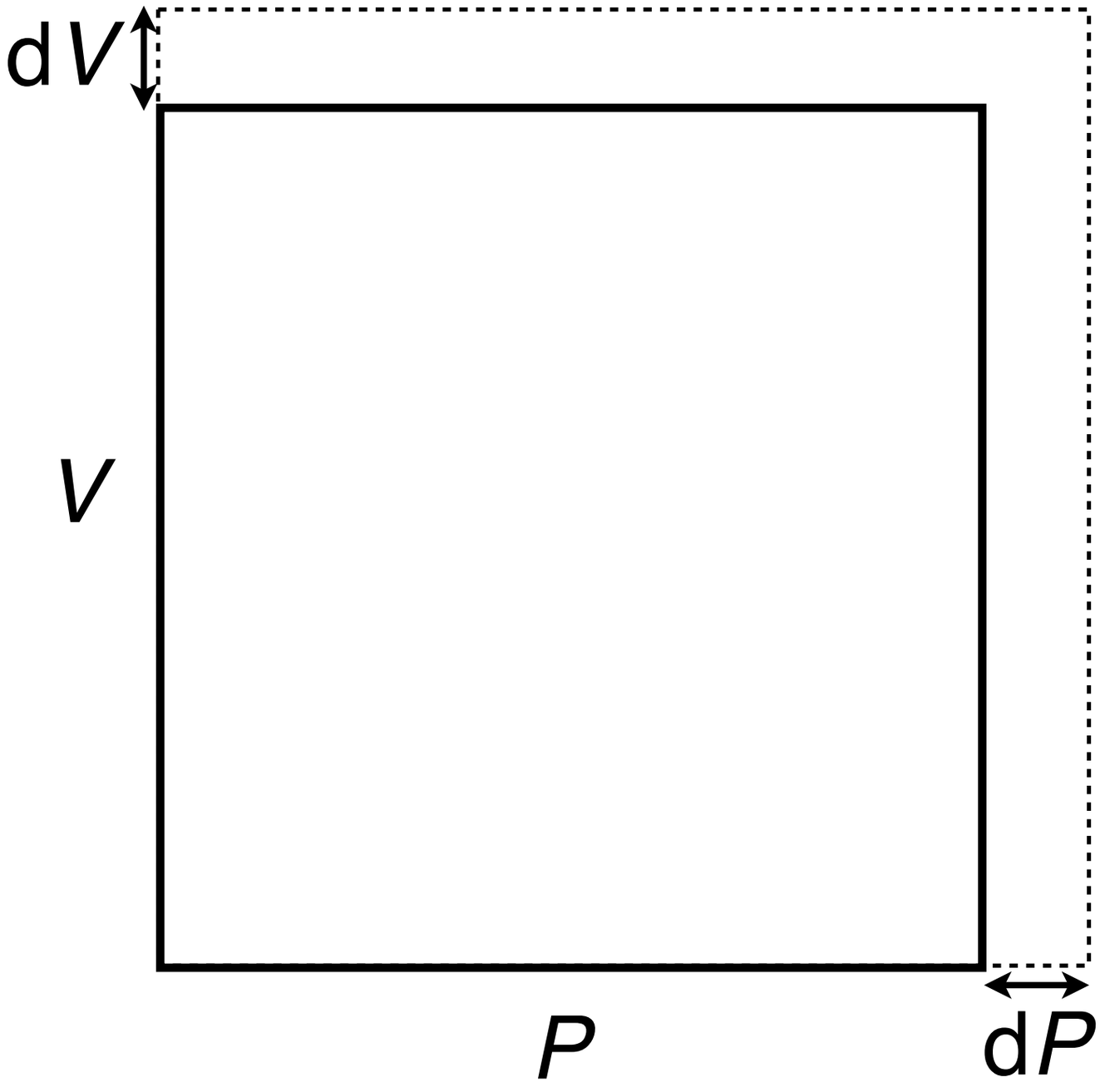
$$d(PV) = VdP + PdV \quad \text{の証明}$$

$$(P + dP)(V + dV) = \boxed{PV} + PdV + Vdp + dPdV$$



$$d(PV) = VdP + PdV \quad \text{の証明}$$

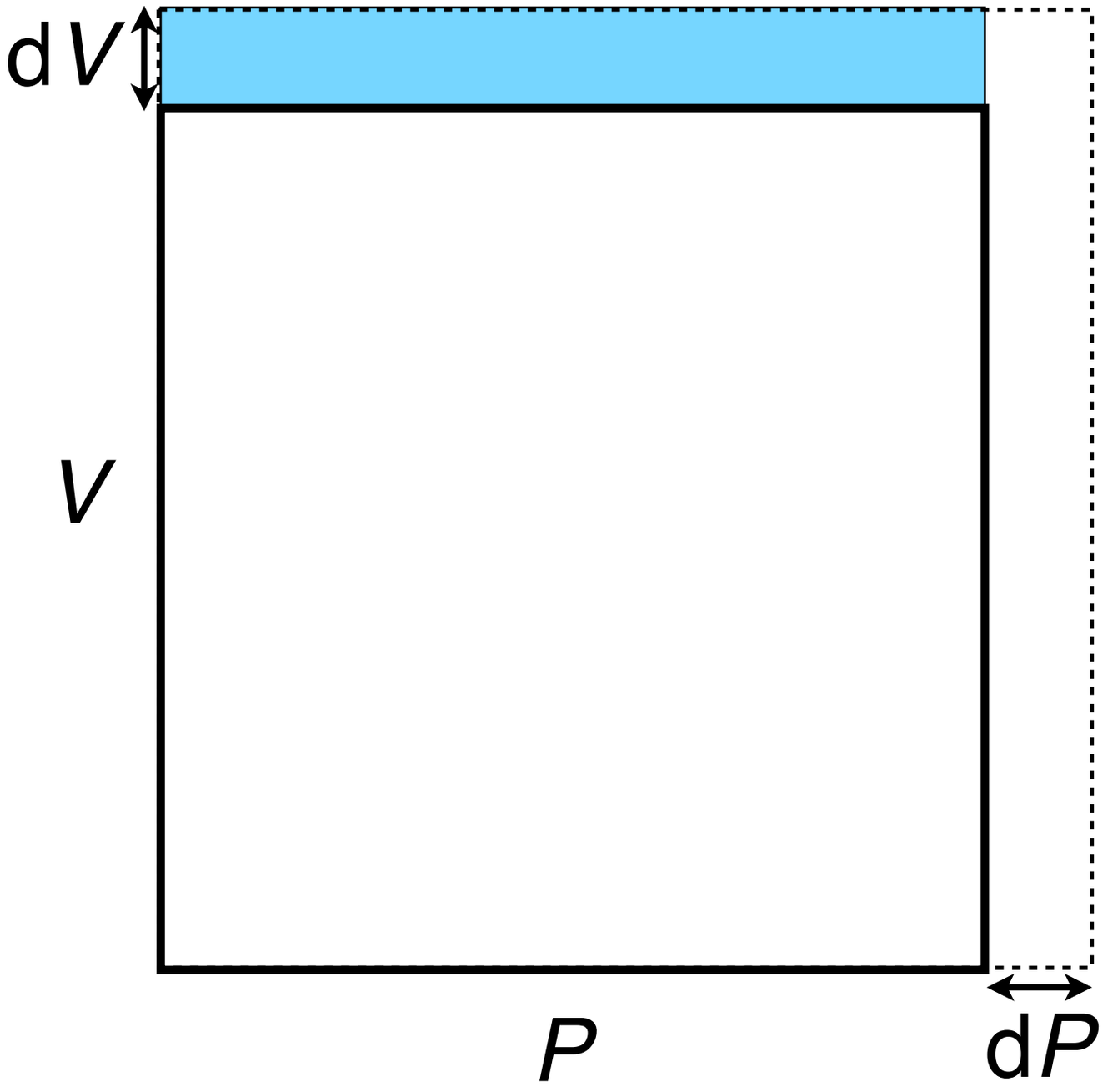
$$(P + dP)(V + dV) = \boxed{PV} + PdV + Vdp + dPdV$$



d(*PV*) ≡
(*P*+d*P*)(*V*+d*V*) - *PV*
= 点線の四角と
実線の四角の
面積の差

$$d(PV) = VdP + PdV \quad \text{の証明}$$

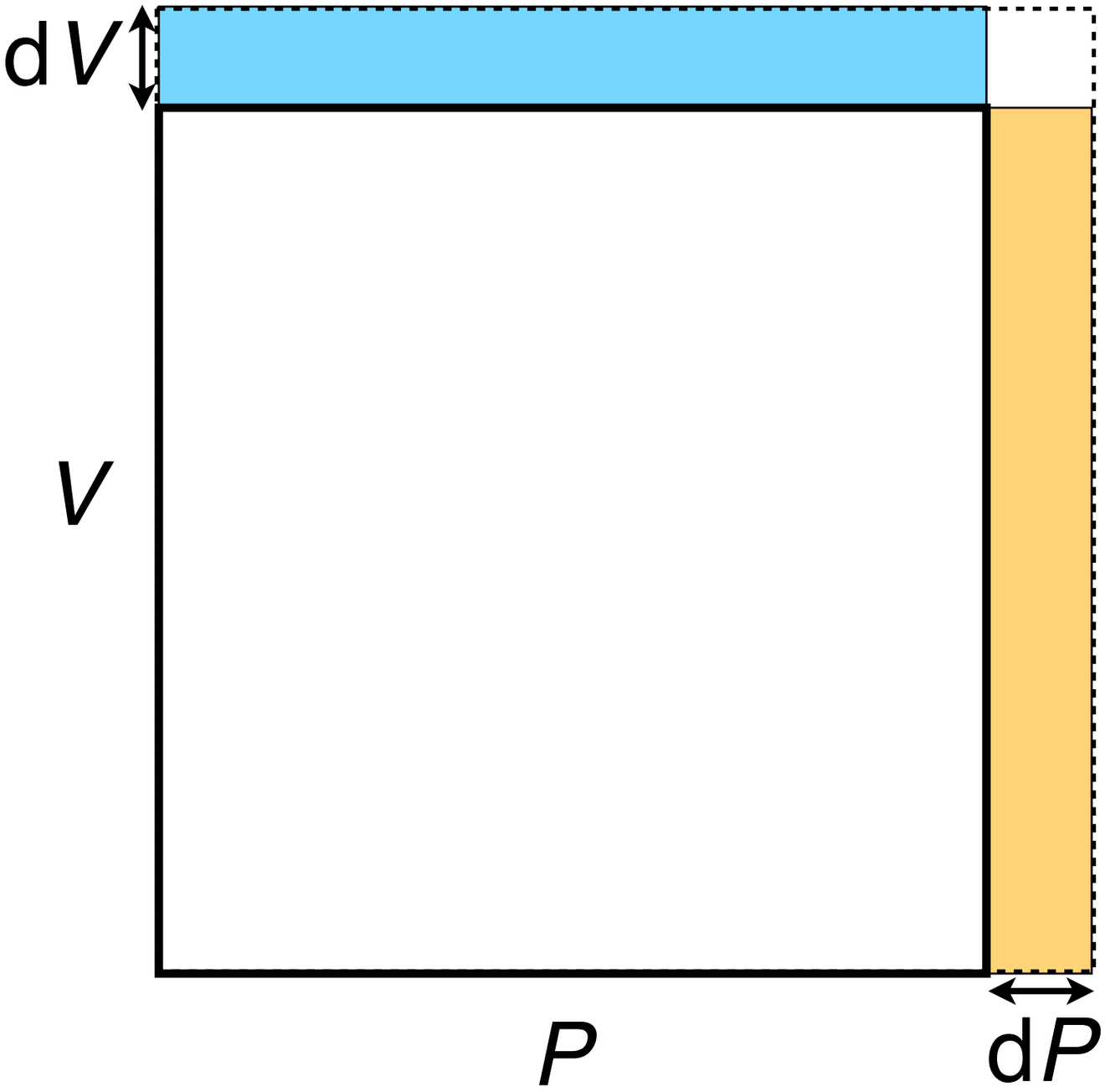
$$(P+dP)(V+dV) = \boxed{PV} + PdV + Vdp + dPdV$$



d(*PV*) ≡
(*P*+d*P*)(*V*+d*V*) - *PV*
= 点線の四角と
実線の四角の
面積の差

$$d(PV) = VdP + PdV \quad \text{の証明}$$

$$(P+dP)(V+dV) = \boxed{PV} + PdV + Vdp + dPdV$$



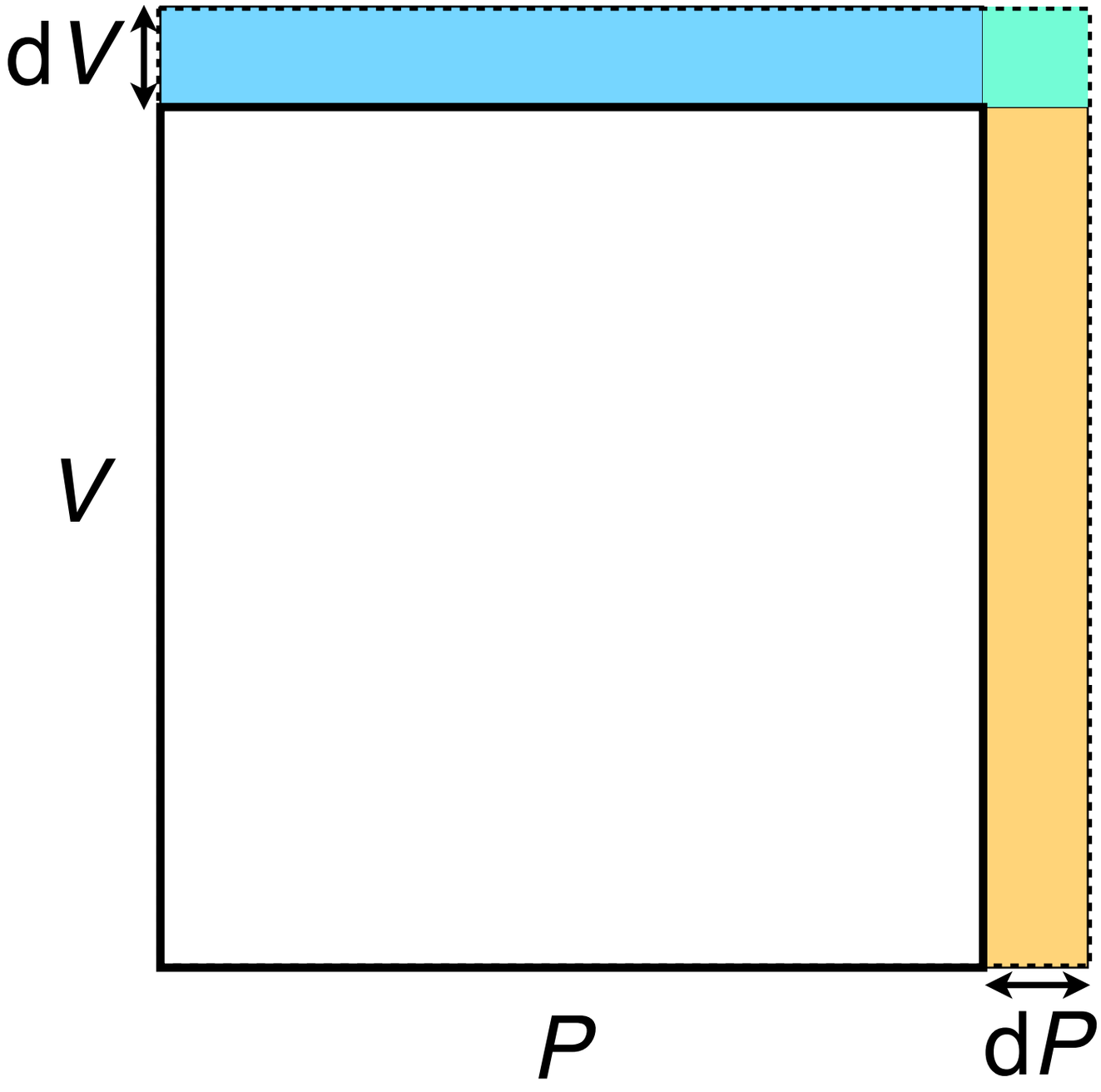
d(*PV*) ≡
(*P*+d*P*)(*V*+d*V*) - *PV*
= 点線の四角と
実線の四角の
面積の差

$$d(PV) = VdP + PdV$$ の証明

$$(P+dP)(V+dV) = \boxed{PV} + PdV + Vdp + dPdV$$

↑微少量

無視する



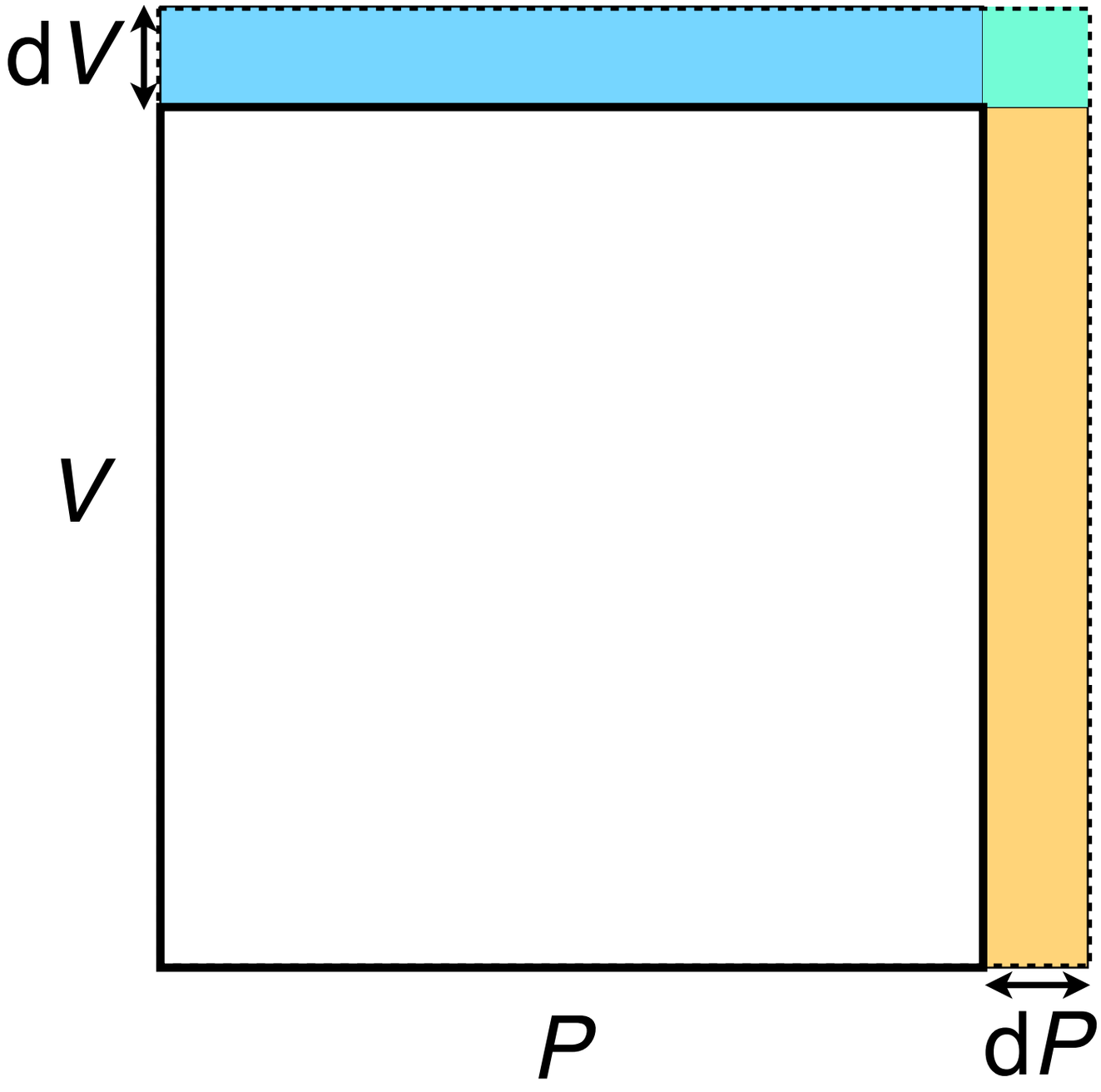
d(*PV*) ≡
(*P*+d*P*)(*V*+d*V*) - *PV*
= 点線の四角と
実線の四角の
面積の差

$$d(PV) = VdP + PdV$$ の証明

$$(P+dP)(V+dV) = \boxed{PV} + PdV + Vdp + dPdV$$

↑微少量

無視する



d(*PV*) ≡
(*P*+d*P*)(*V*+d*V*) - *PV*
= 点線の四角と
実線の四角の
面積の差

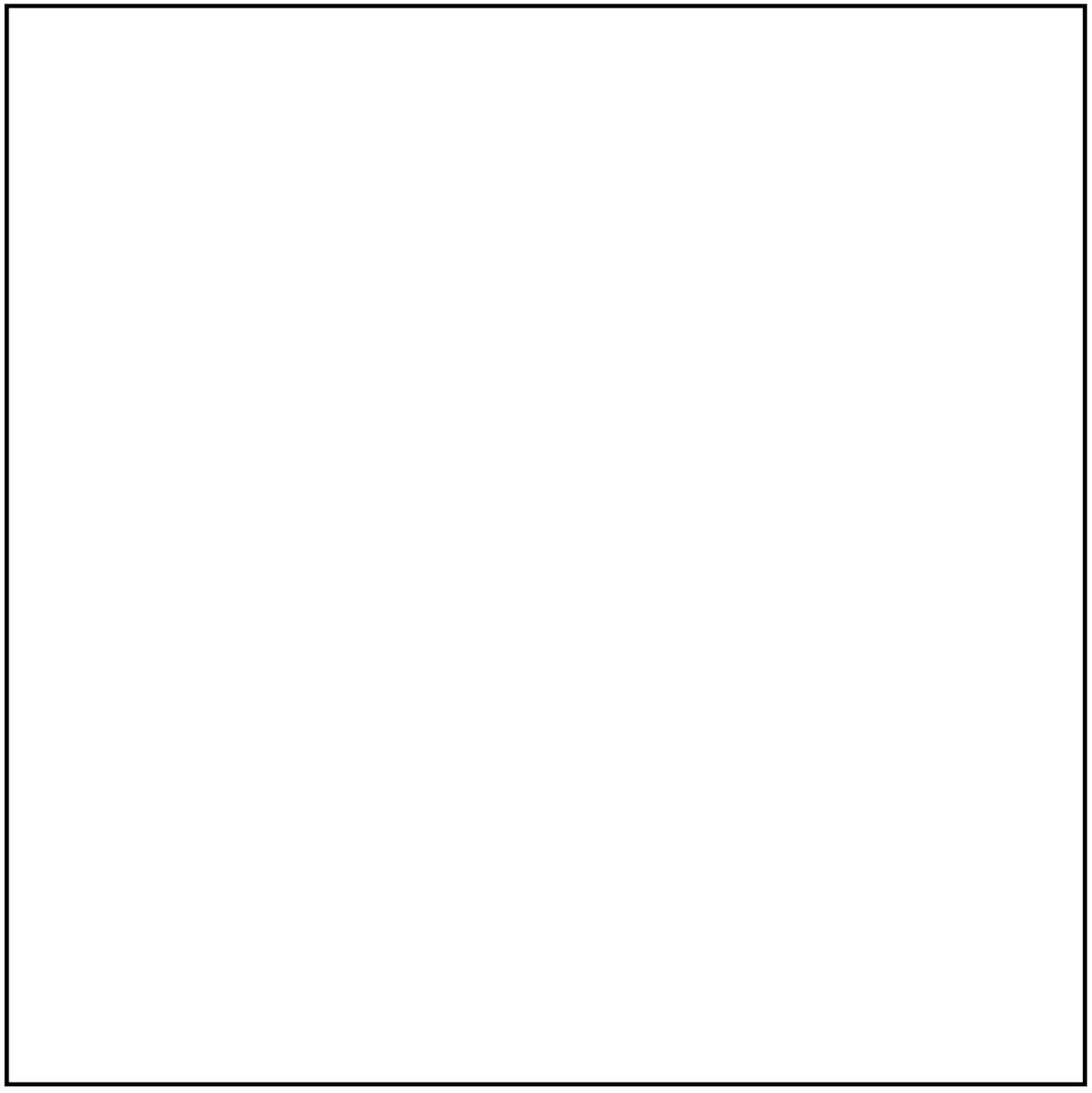
d(*PV*) = *P*d*V*+*V*d*P*

熱力学関数の全微分式の覚え方：山本流 UP-THAS-VG テク

Very
Good

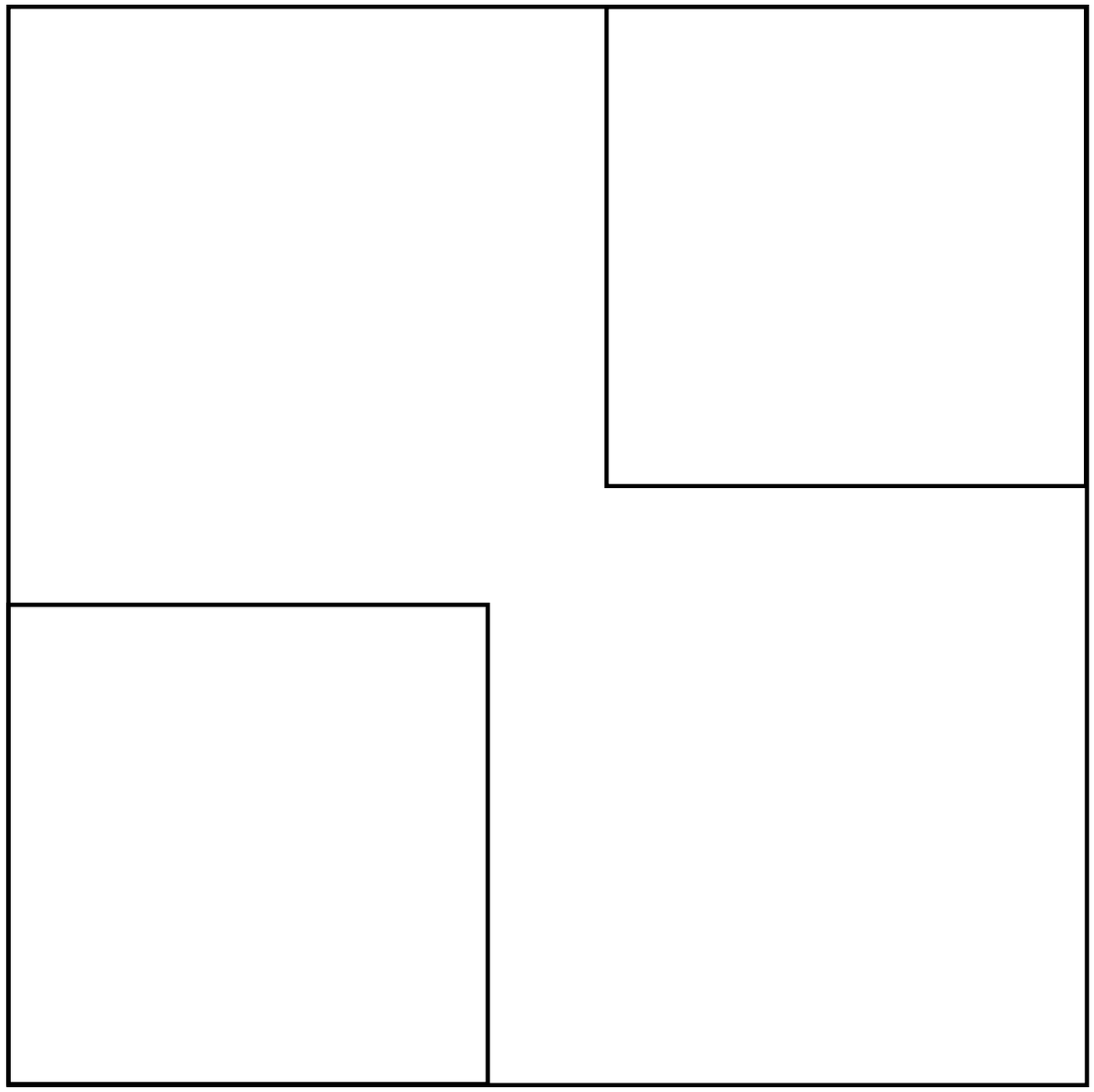
熱力学関数の全微分式の覚え方：山本流 UP-THAS-VG テク

Very
Good



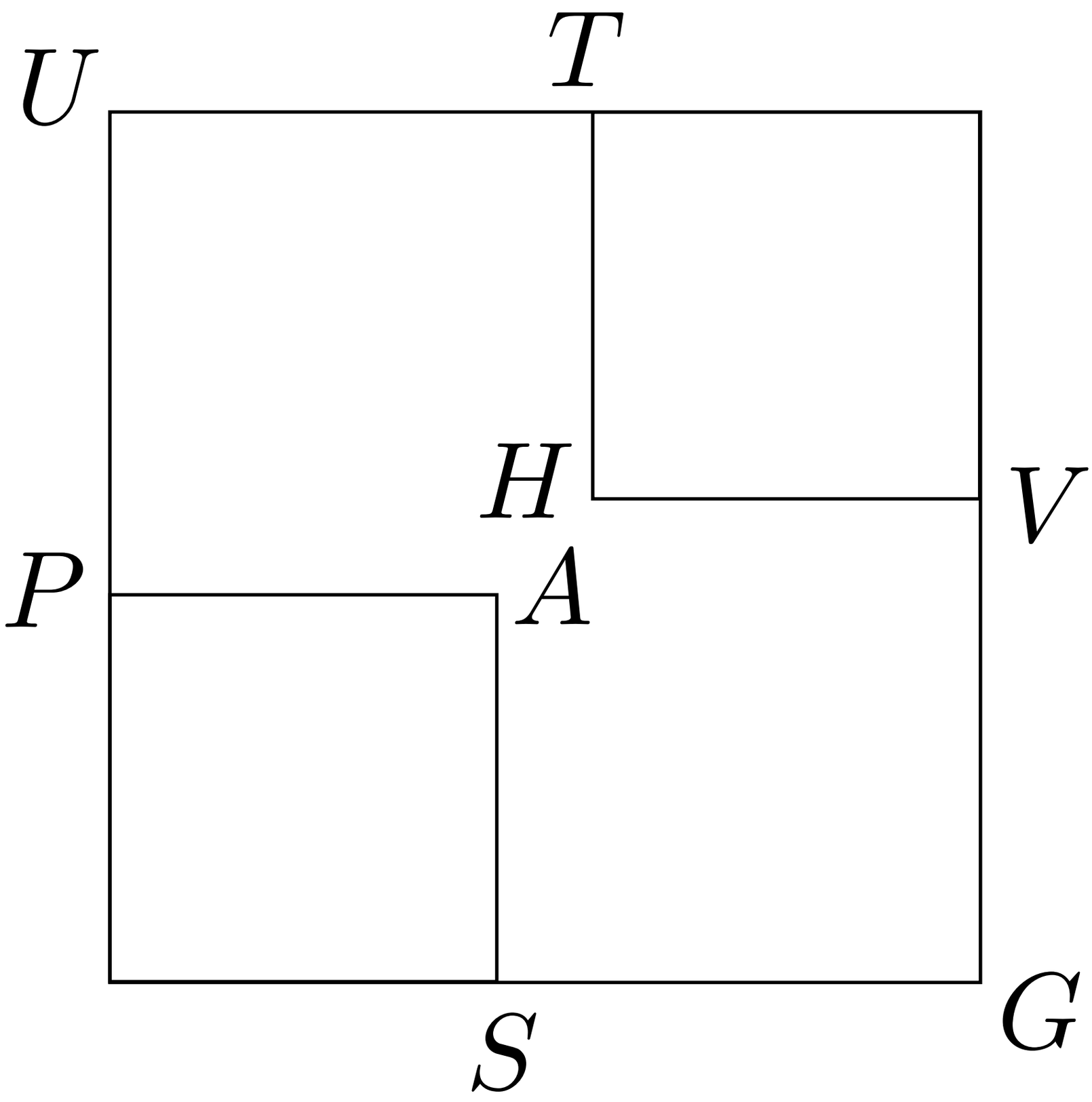
熱力学関数の全微分式の覚え方：山本流 UP-THAS-VG テク

Very
Good



熱力学関数の全微分式の覚え方：山本流 UP-THAS-VG テク

Very
Good

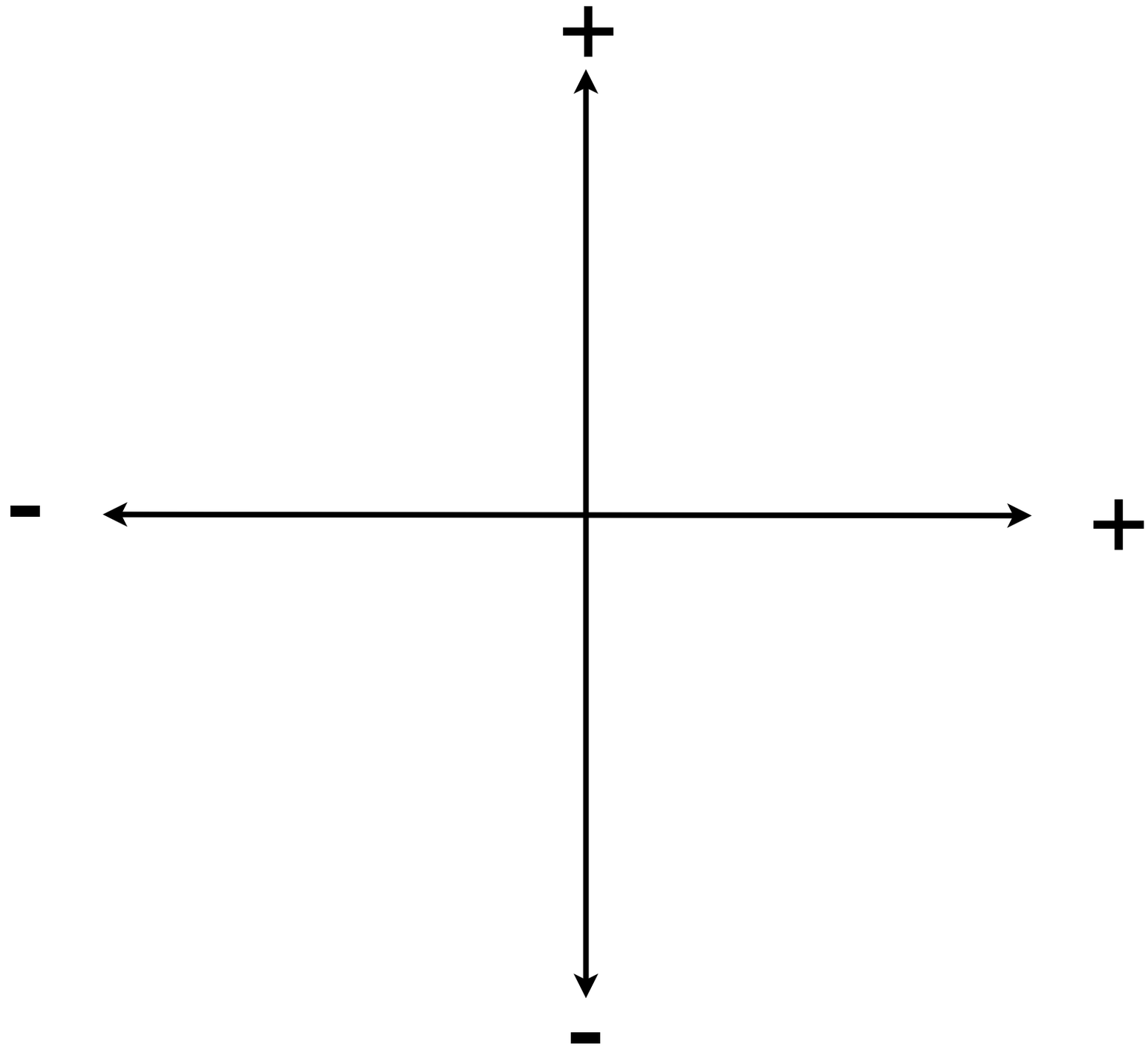


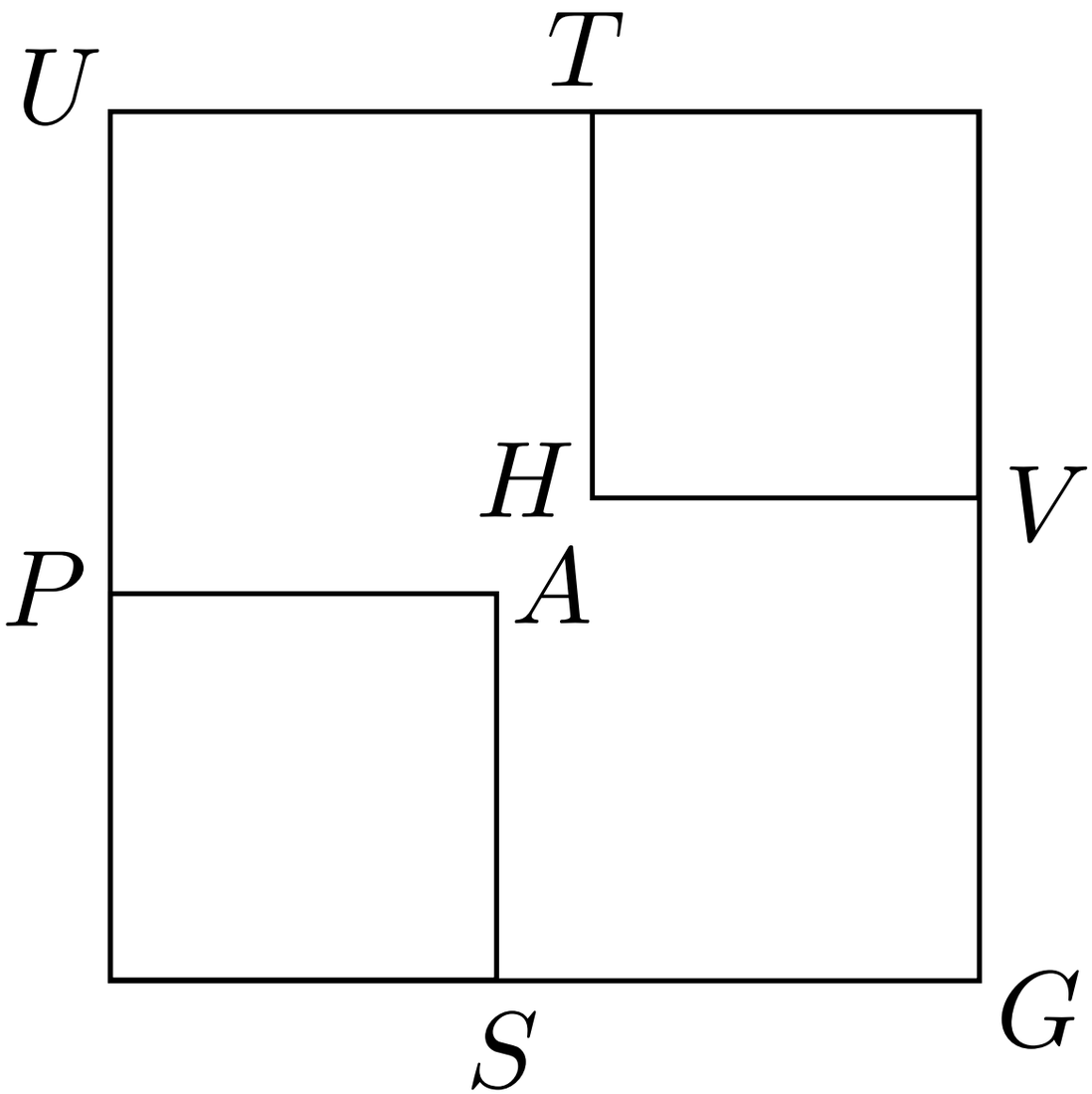
示量変数　示強変数

extensive　intensive

$$V \Leftrightarrow P$$

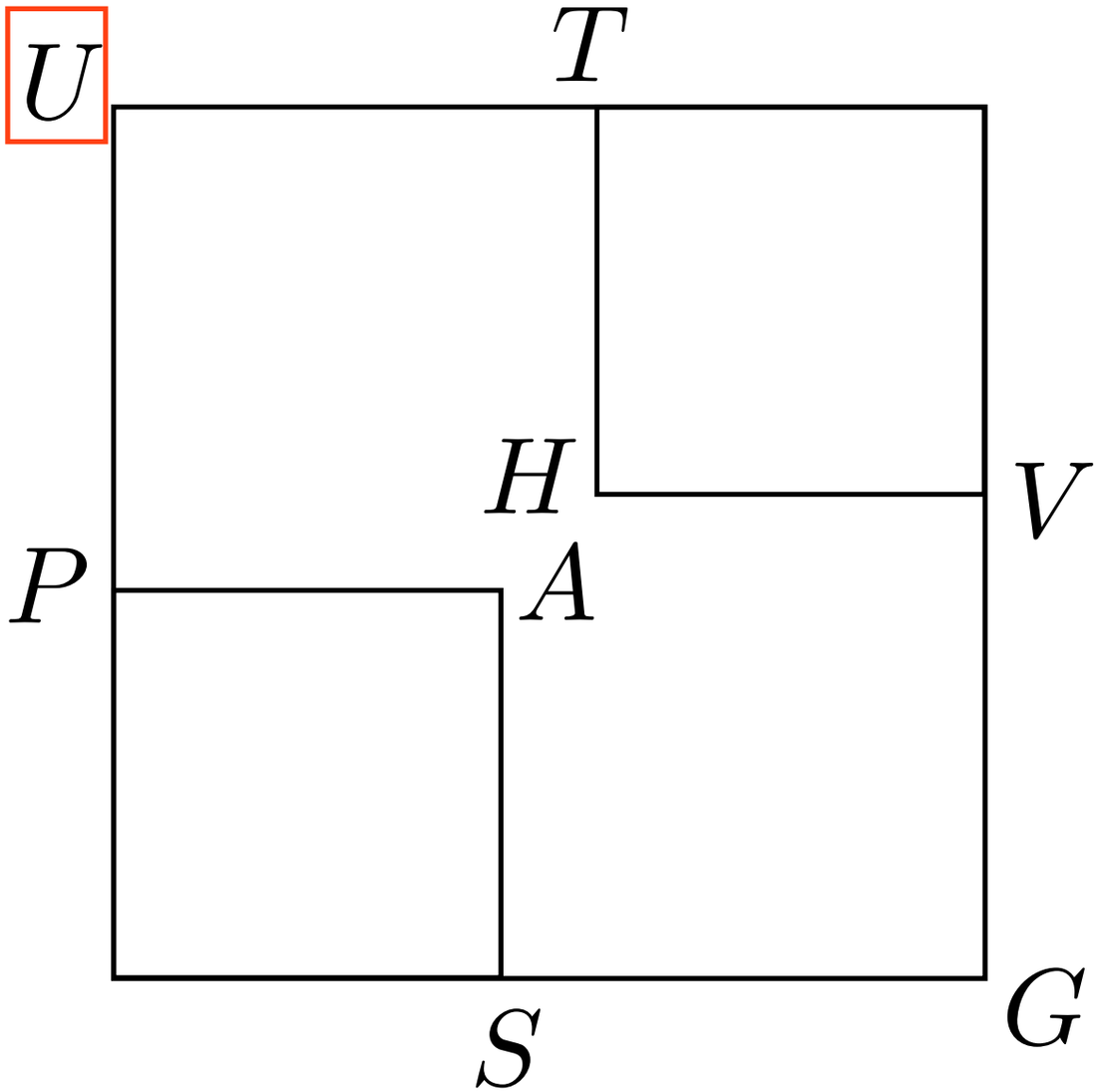
$$S \Leftrightarrow T$$





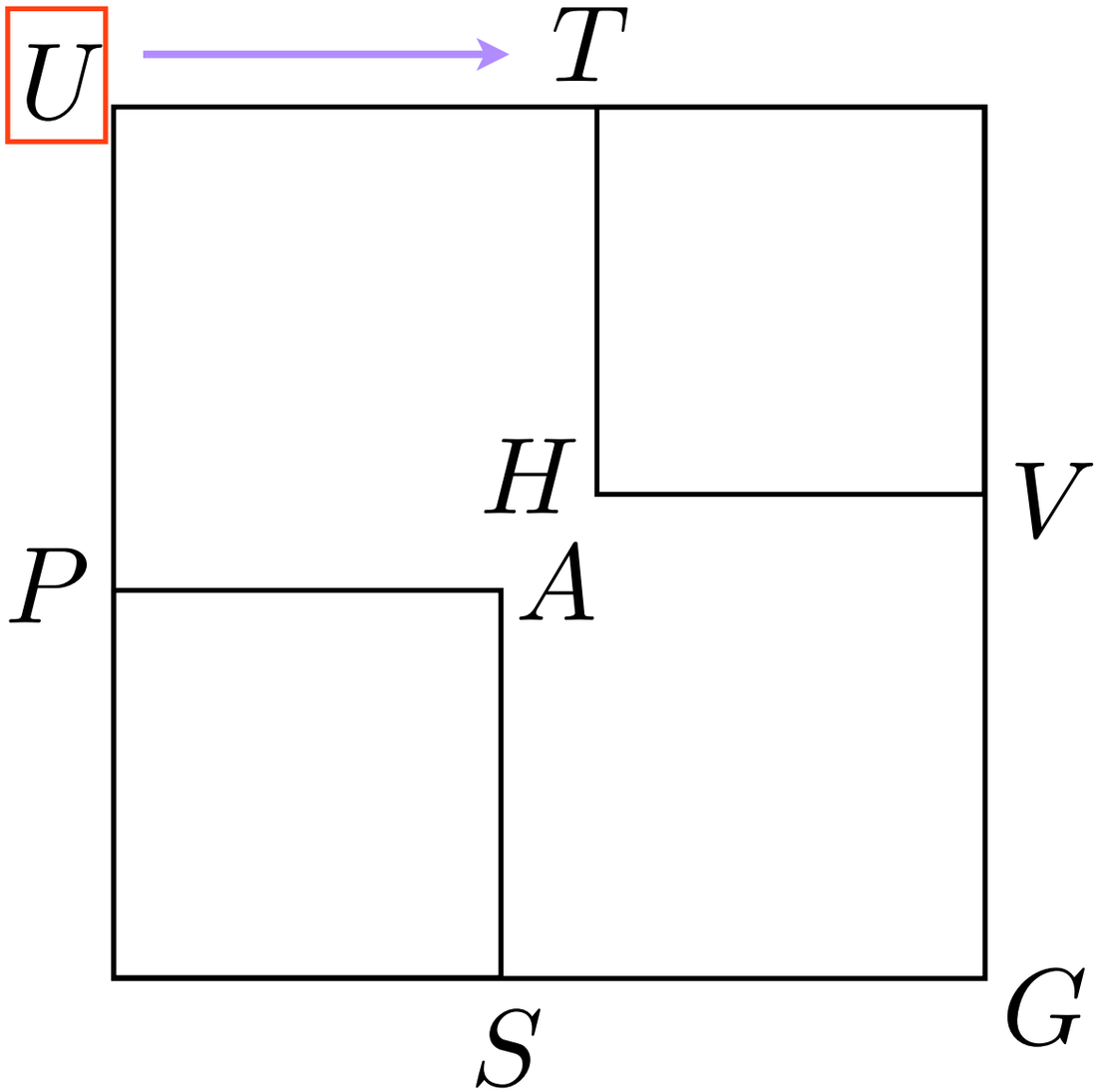
$$dU = ?$$

$$dU = +TdS - PdV$$



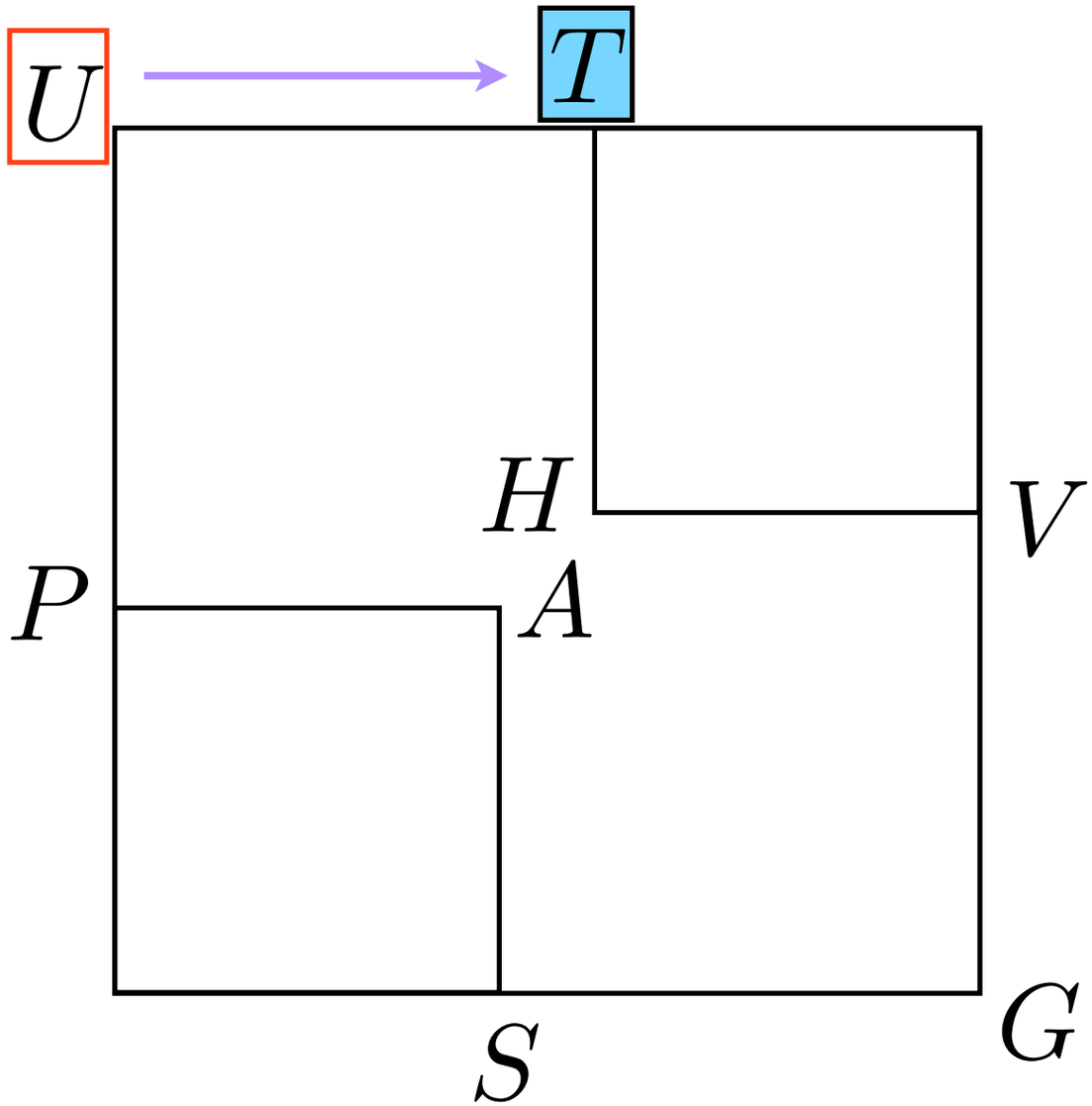
$$dU = ?$$

$$dU = +TdS - PdV$$



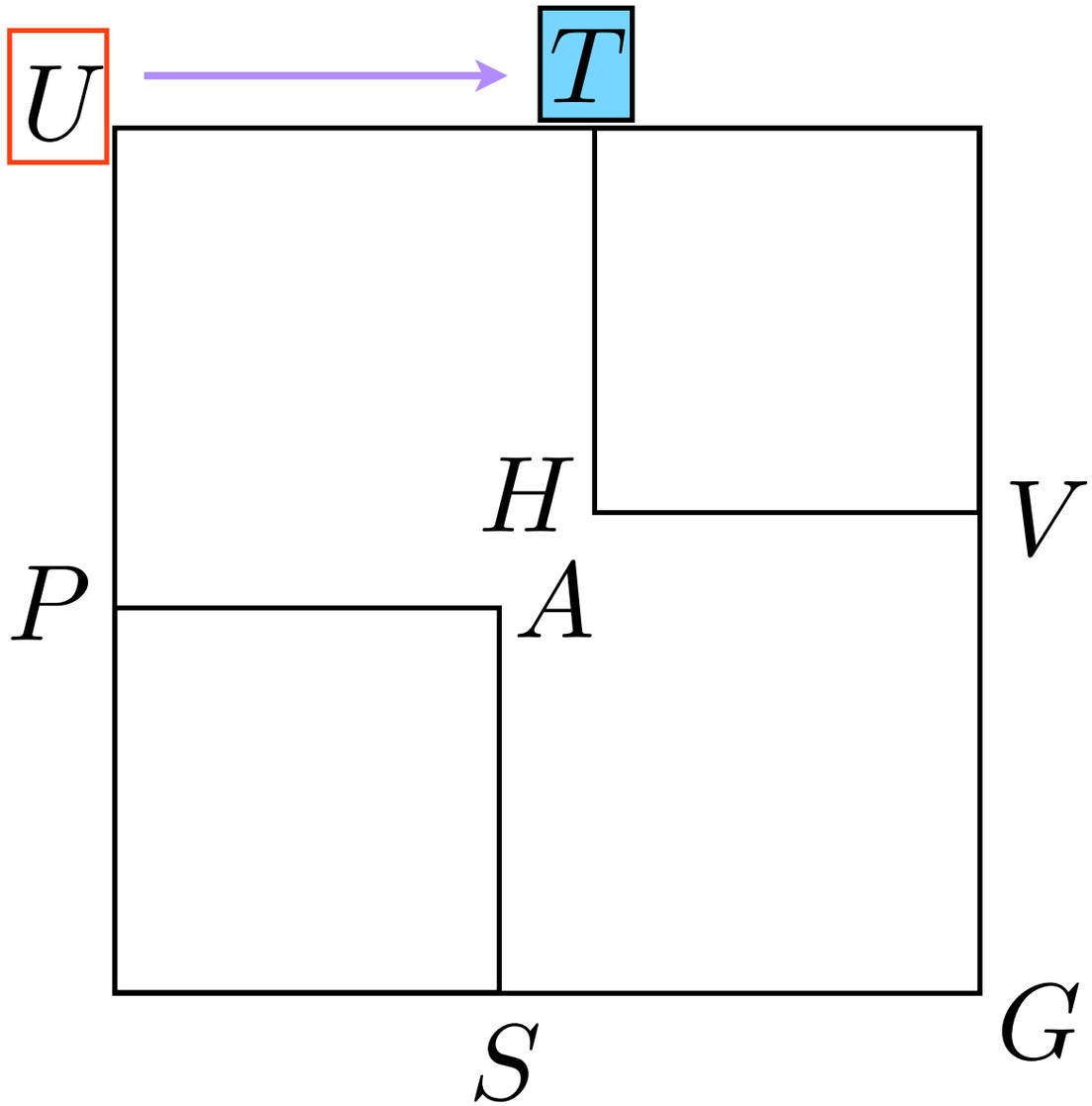
$$dU = ?$$

$$dU = +TdS - PdV$$



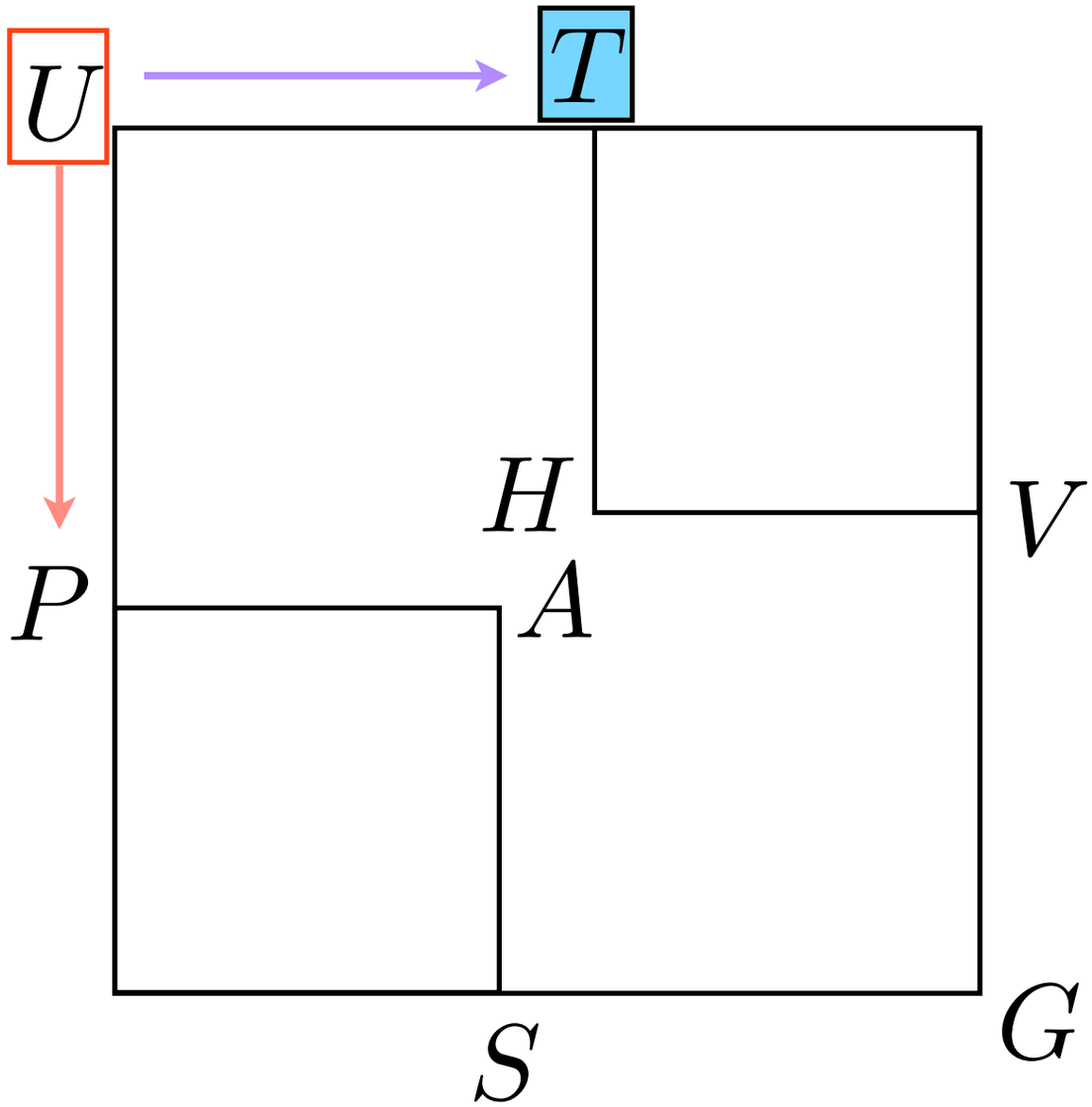
$$dU = ?$$

$$dU = +TdS - PdV$$



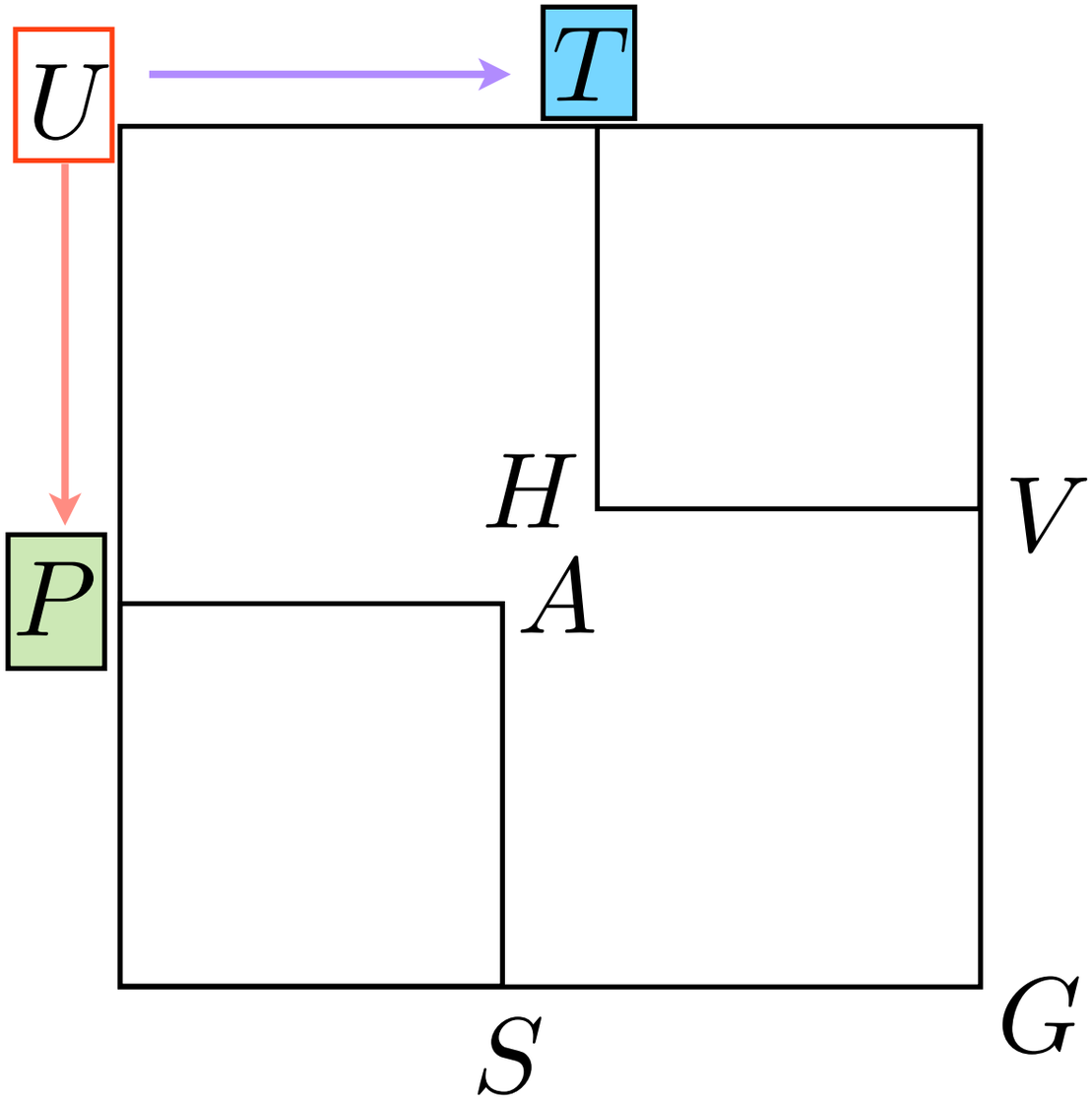
$$dU = ?$$

$$dU = +TdS - PdV$$



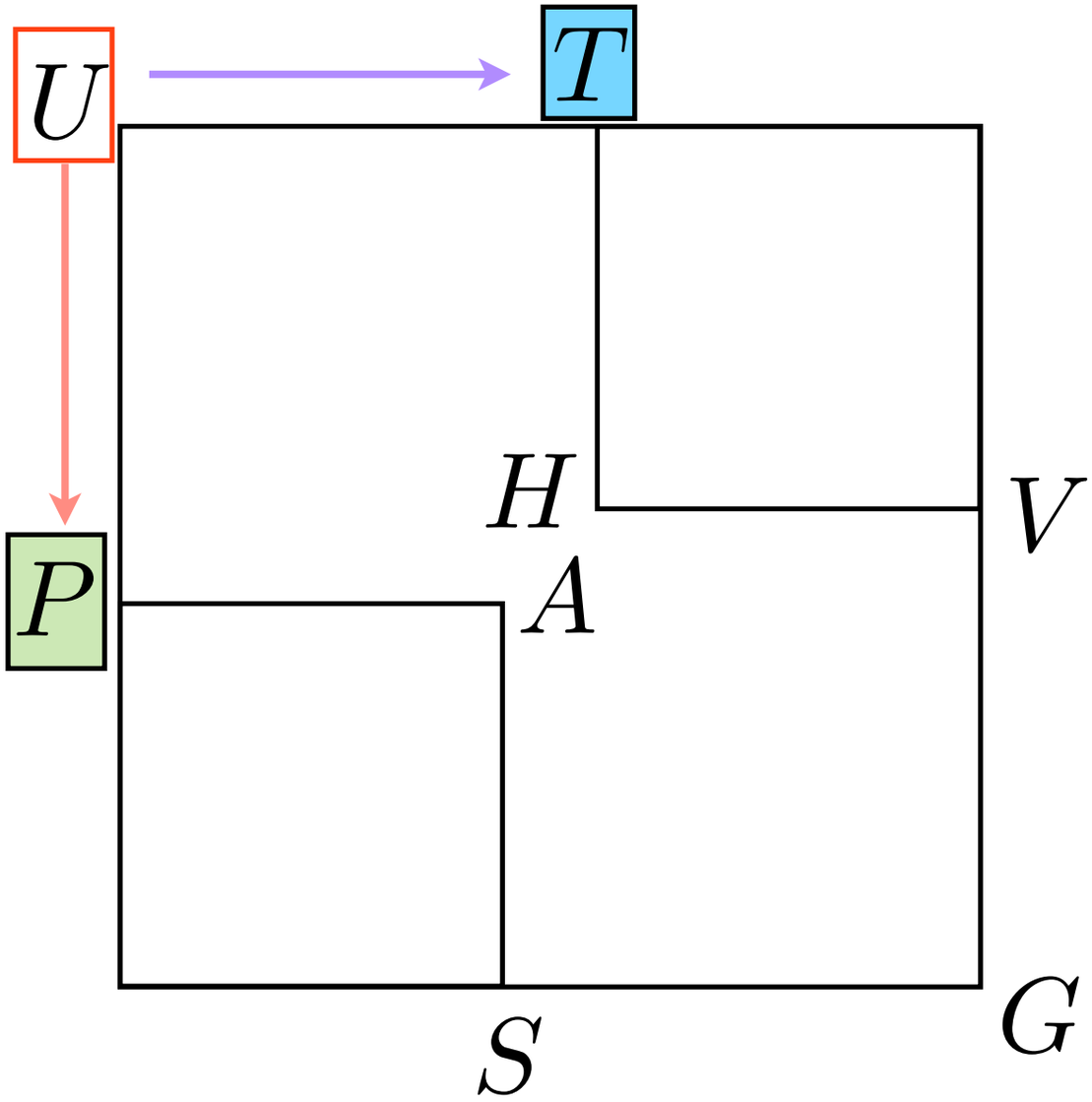
$$dU = ?$$

$$dU = +TdS - PdV$$



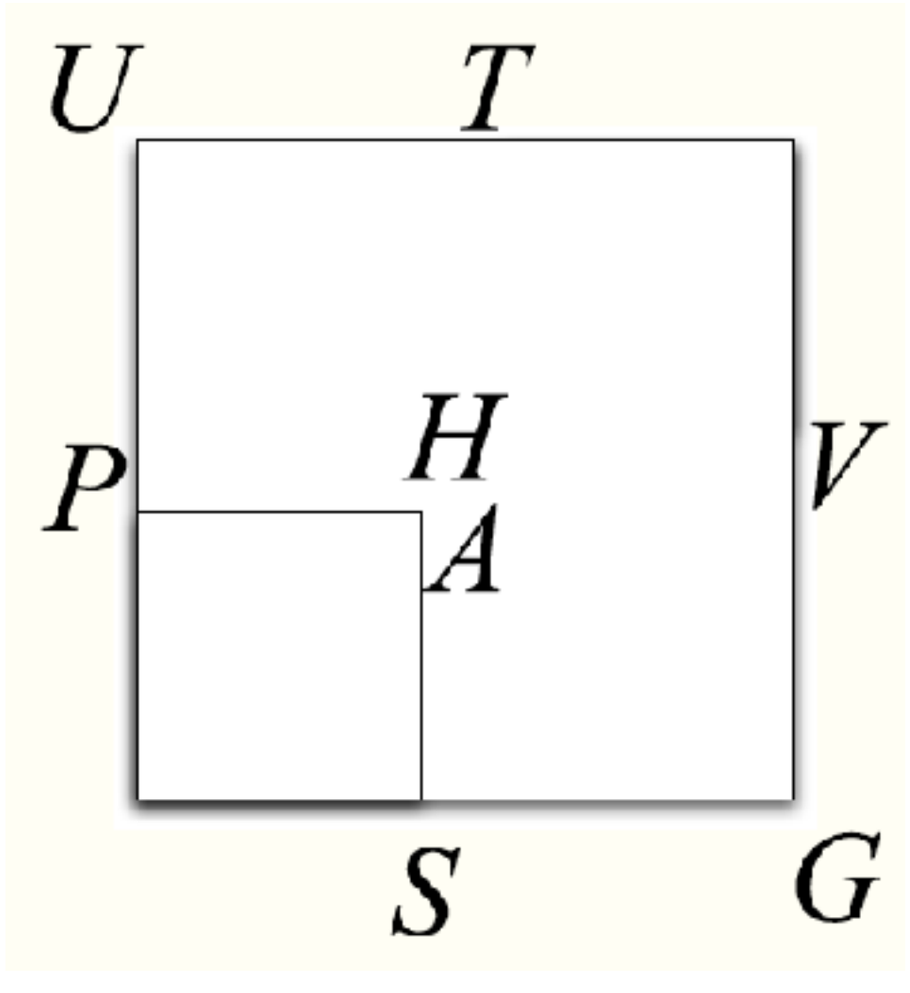
$$dU = ?$$

$$dU = +TdS - PdV$$



$$dU = ?$$

$$dU = +TdS - PdV$$



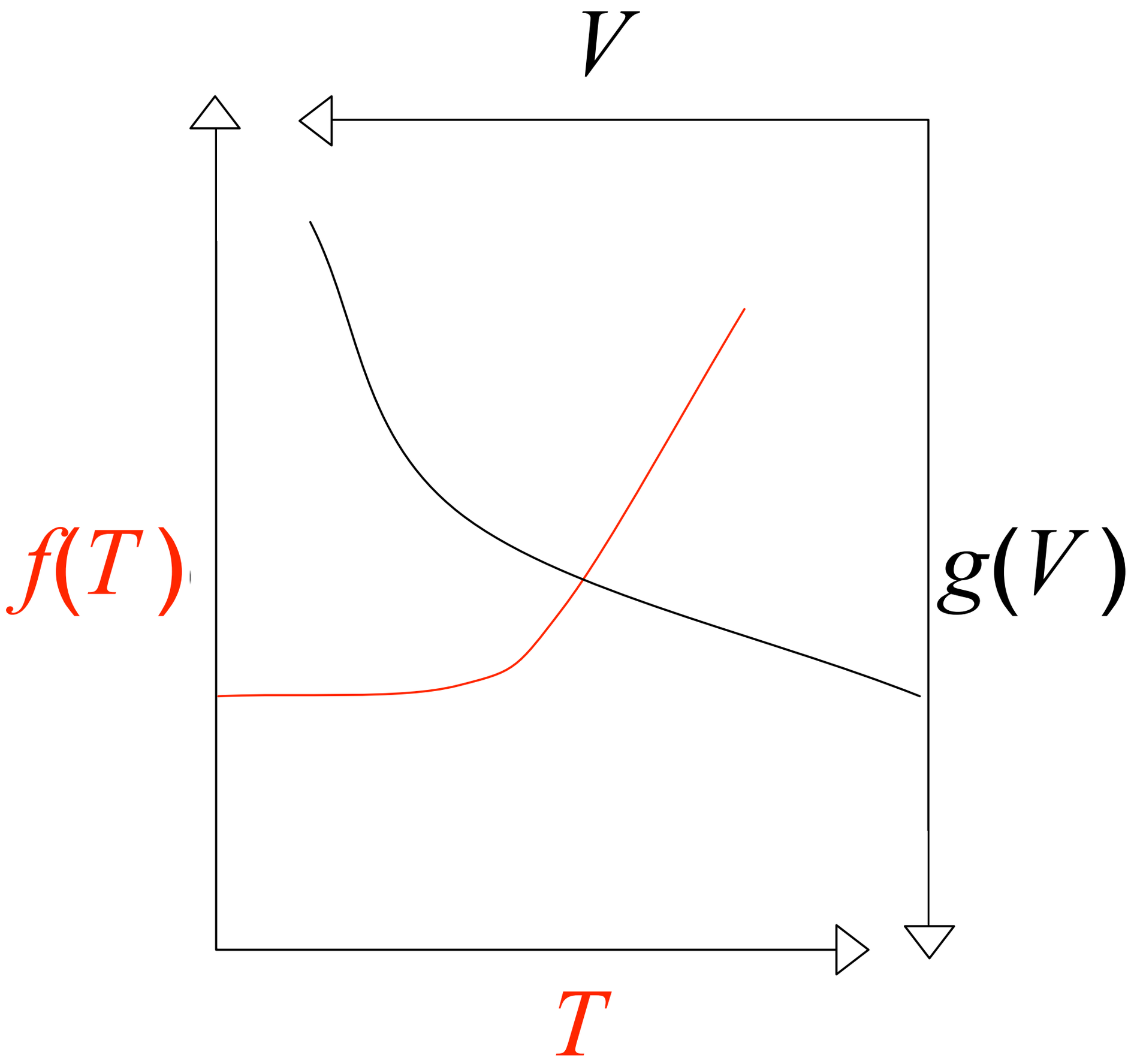
から

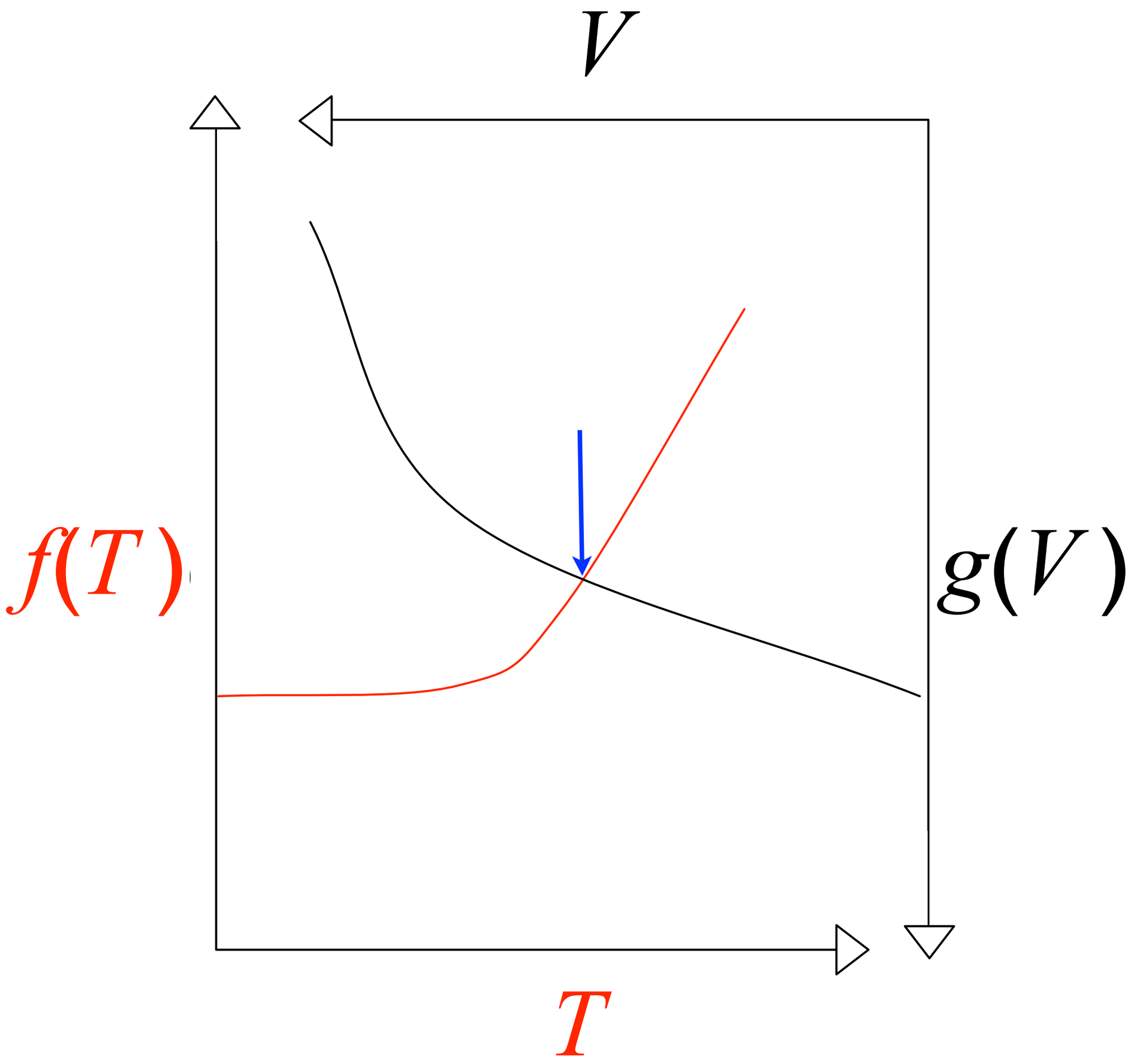
4つのMaxwellの関係式を求めよ

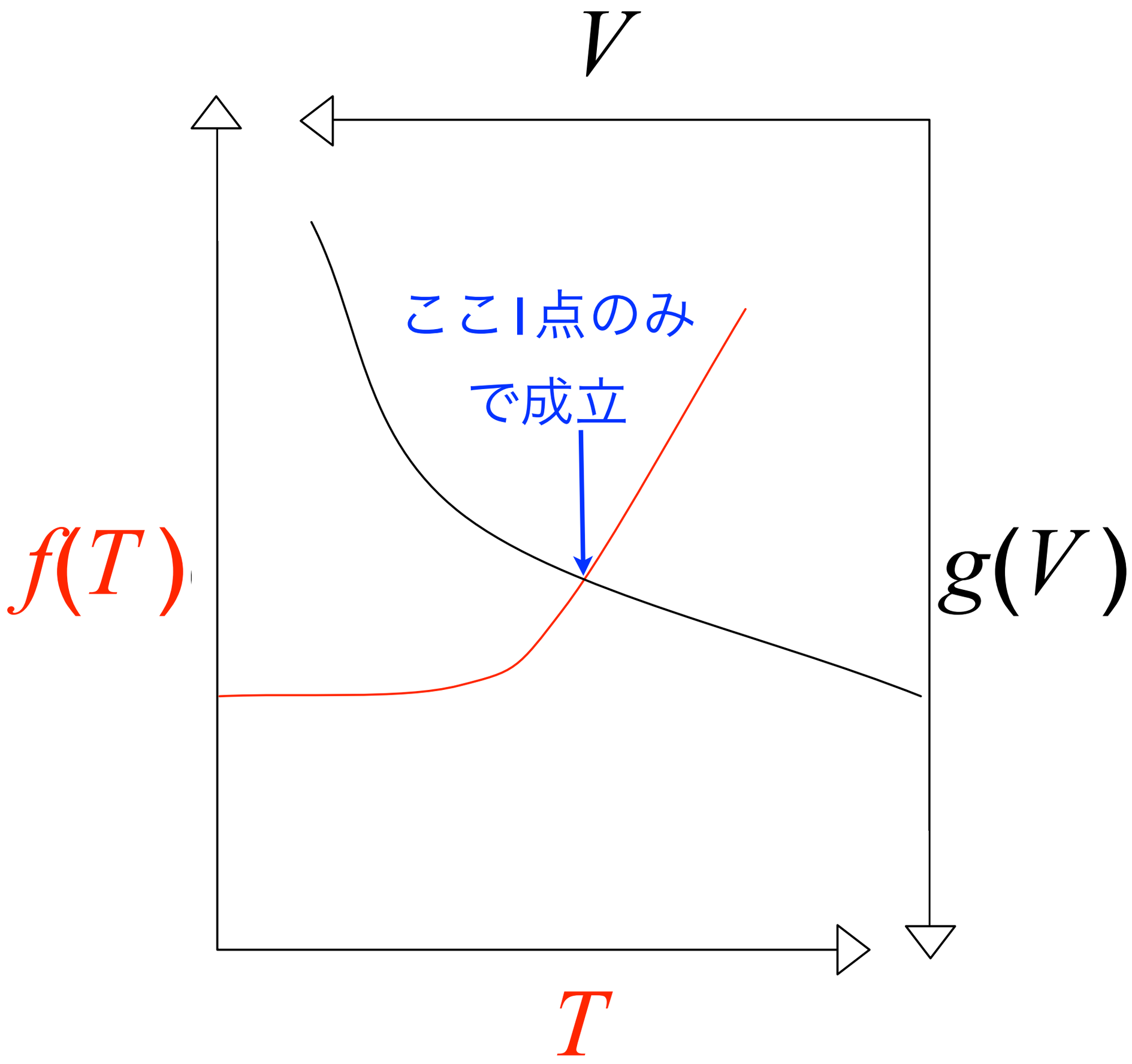
変数分離

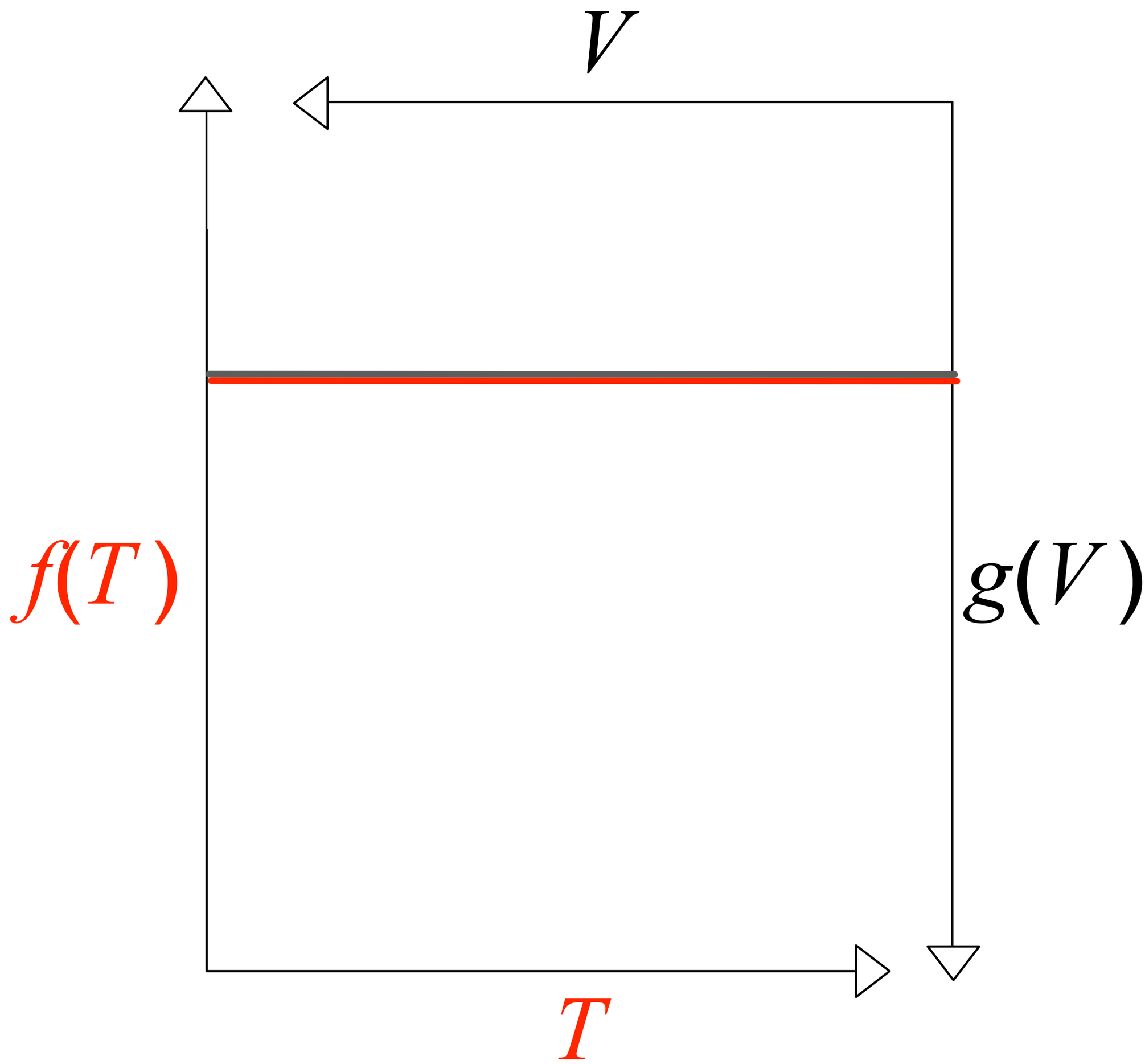
$$c\frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V}$$

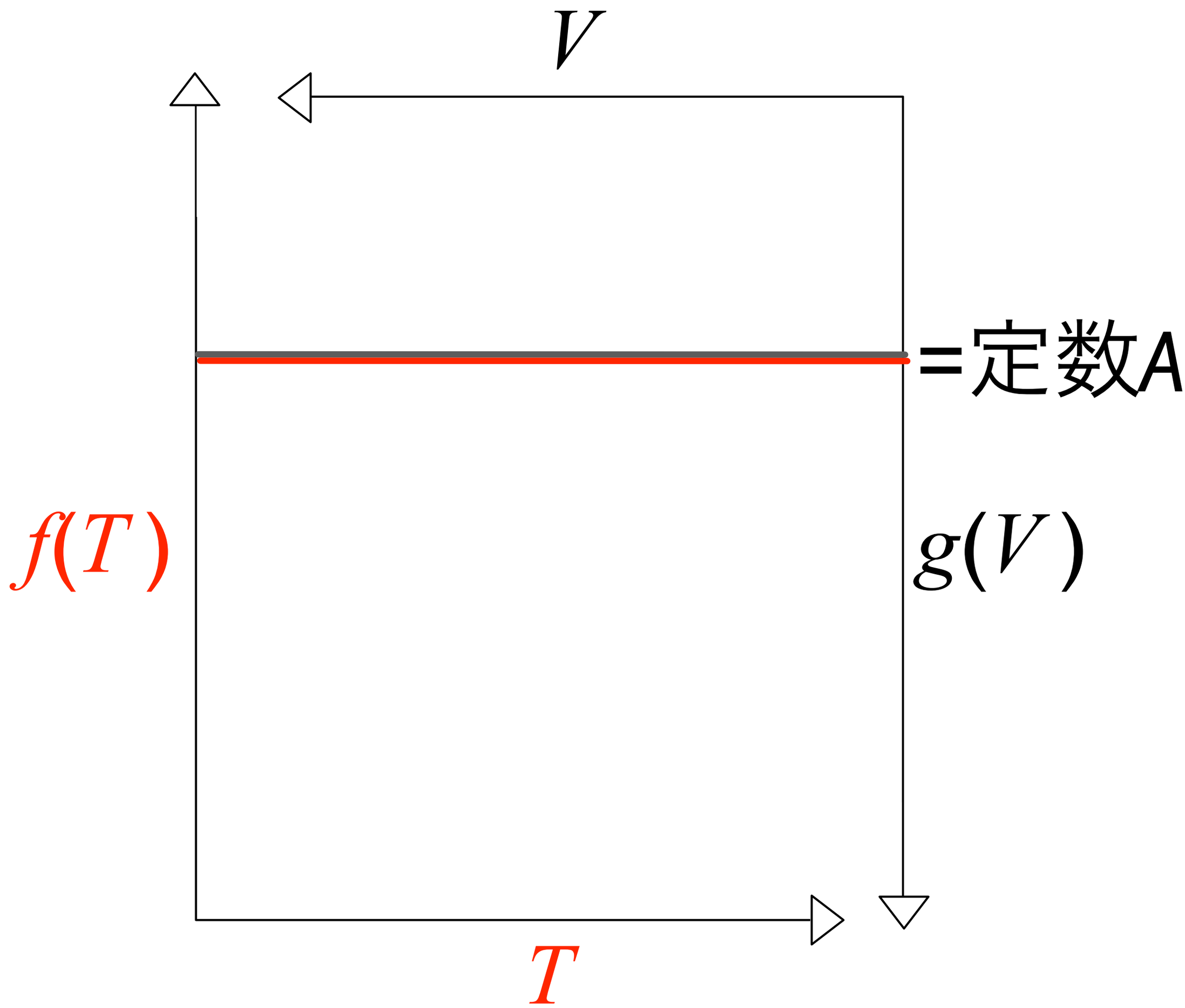
左辺はTだけの関数で，右辺はVだけの関数である。いかなるT,Vでも等号が成立するためには，左辺および右辺はある定数でAないといけない。

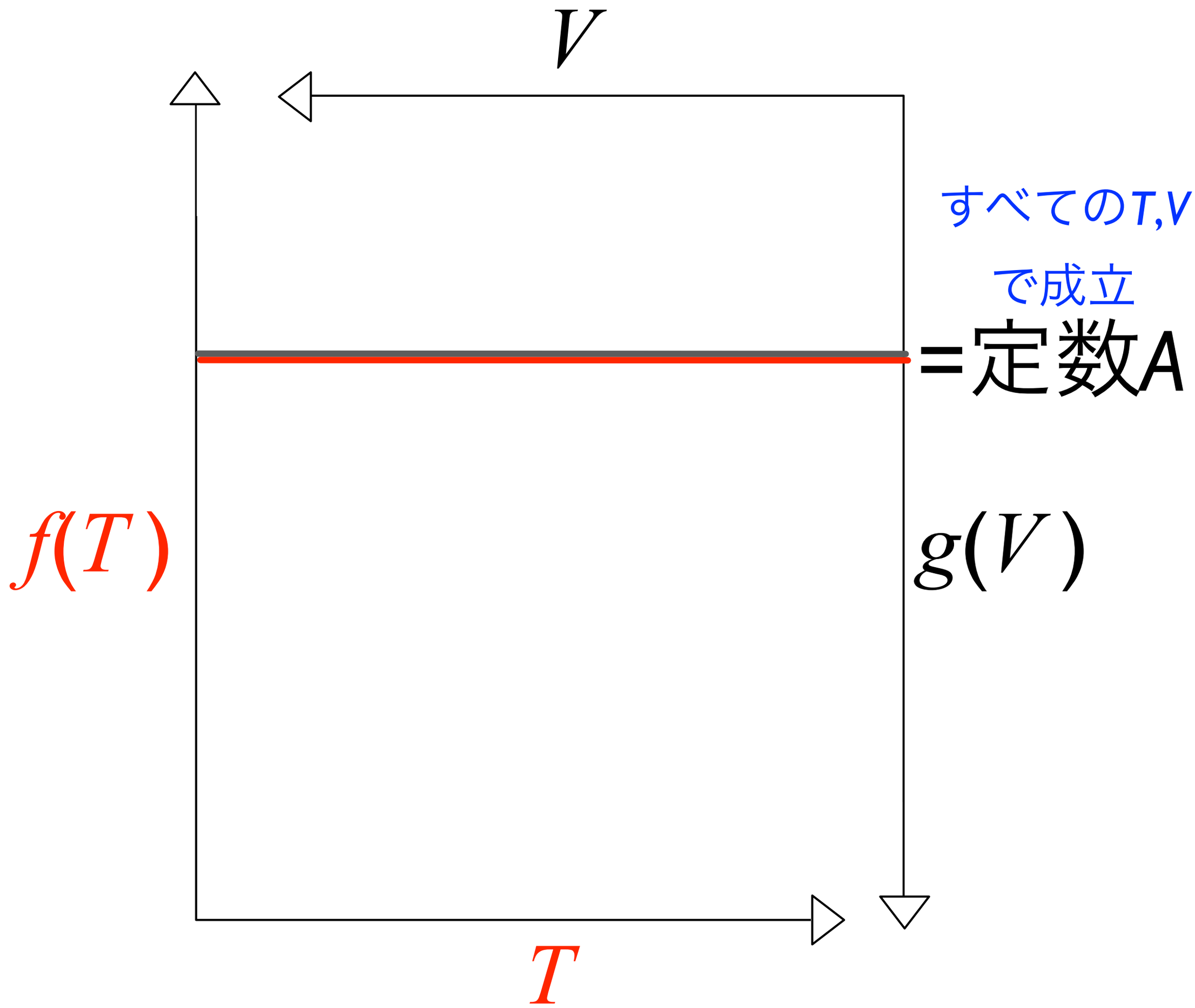

V
f(T)
g(V)
T


V
f(T)
g(V)
T


V
ここ1点のみ
で成立
f(T)
g(V)
T


V
f(T)
g(V)
T

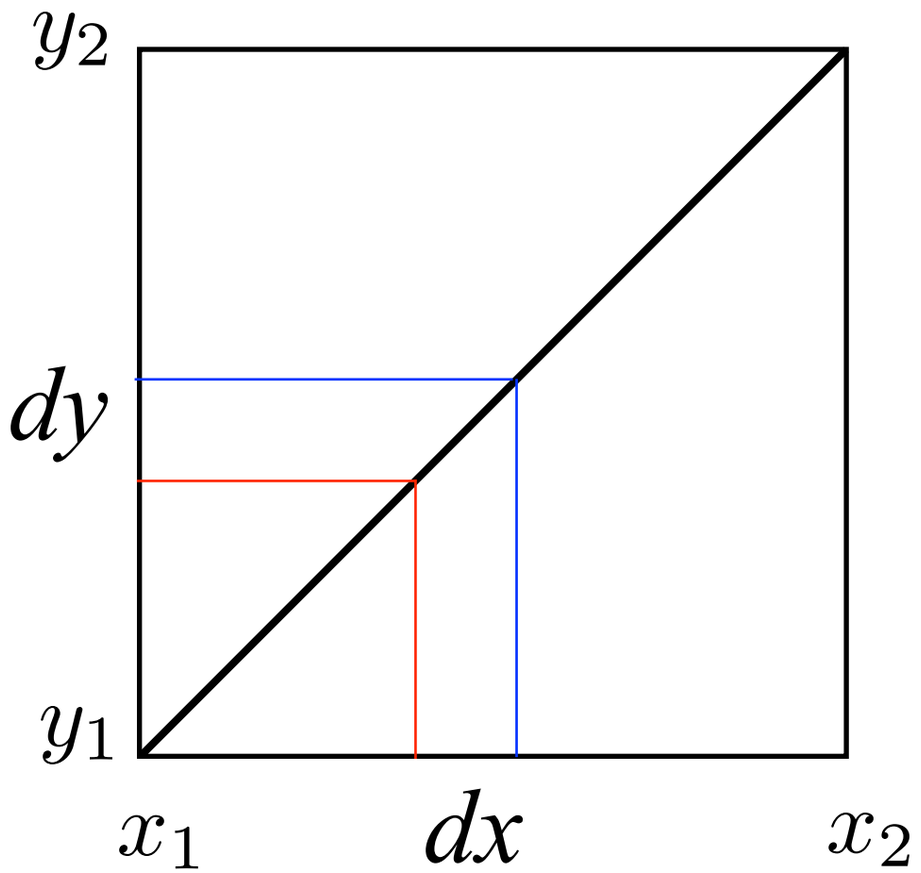

V
=定数A
f(T)
g(V)
T


V
すべてのT,V
で成立
=定数A
f(T)
g(V)
T

$$c\frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V} = A$$

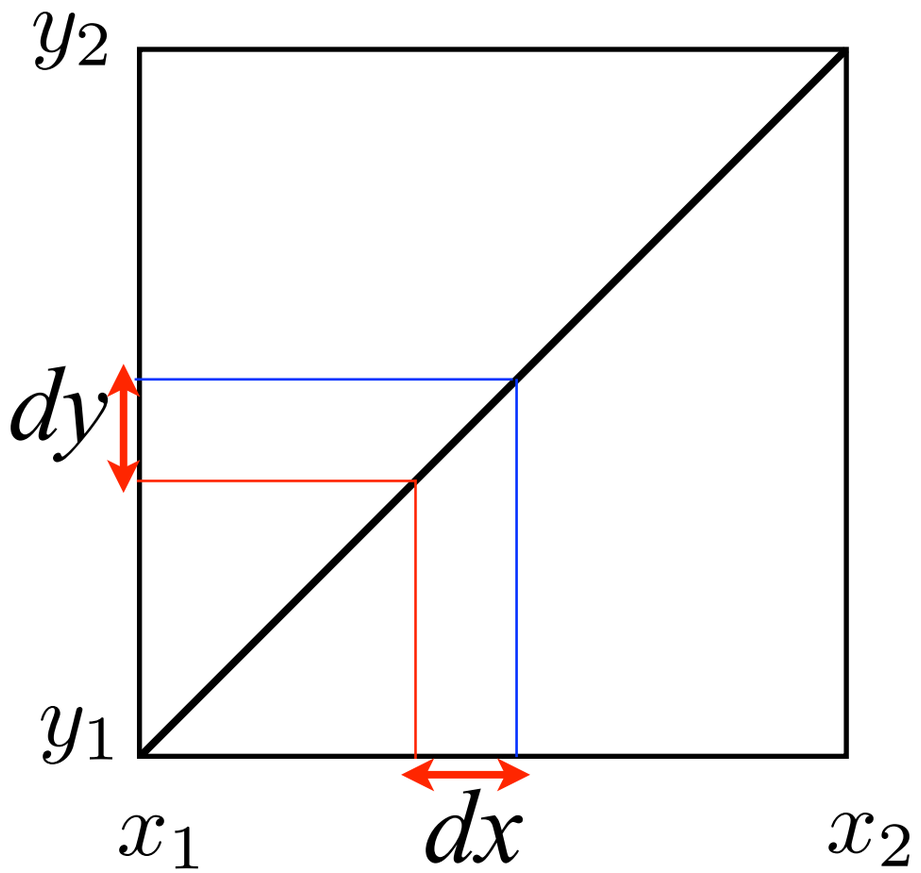
$$\frac{d\ln T}{dT} = \frac{1}{T}, \qquad d(\ln T) = \frac{dT}{T}$$

$$d(c\ln T) = d(-\ln V) = A$$



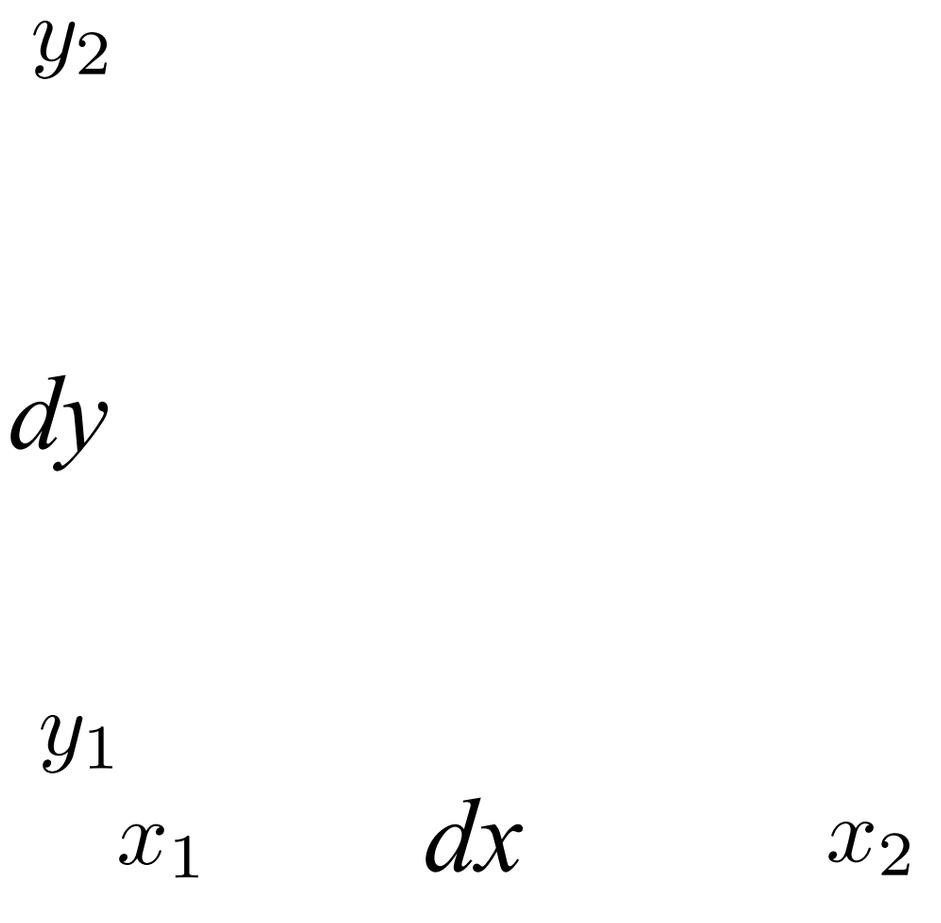
$$dx = d(c \ln T), \quad dy = d(-\ln V)$$

$$dx = dy = A$$



$$dx = d(c \ln T), \quad dy = d(-\ln V)$$

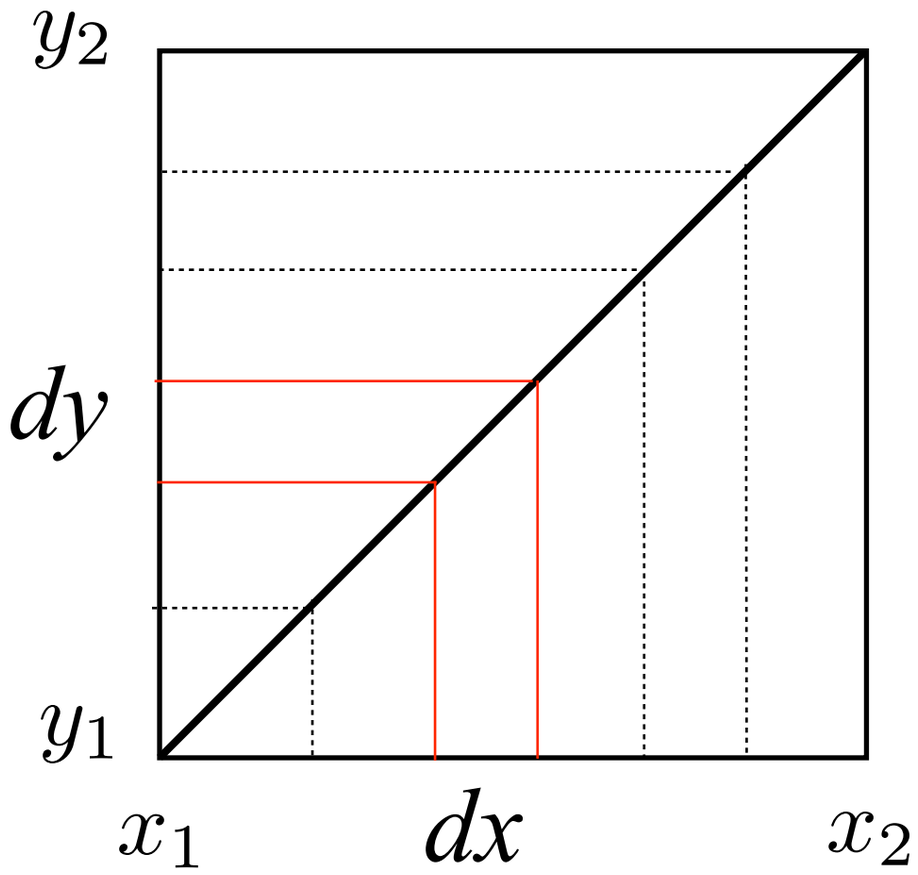
$$dx = dy = A$$



短冊状に足してゆくと

$$x_2 - x_1 = y_2 - y_1$$

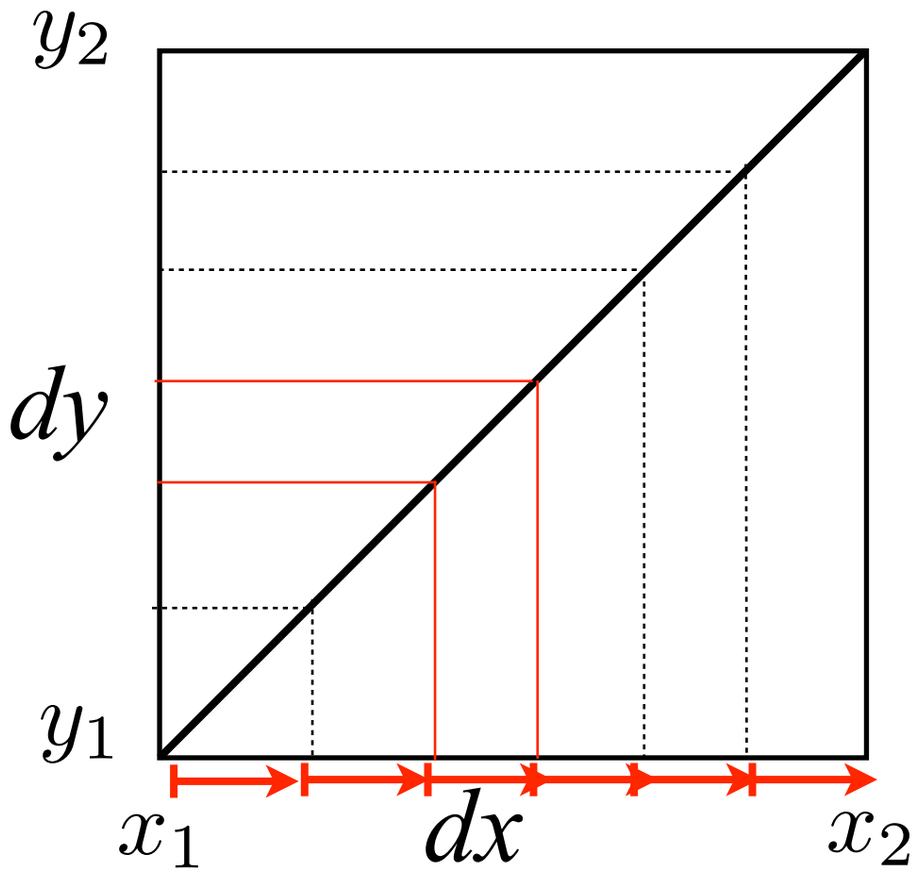
$$\begin{aligned}
c\ln T_2 - c\ln T_1 &= -\ln V_2 - (-\ln V_1) \\
c\ln \frac{T_2}{T_1} &= \ln \frac{V_1}{V_2} \\
\ln \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^c &= \ln \frac{V_1}{V_2} \\
\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^c &= \frac{V_1}{V_2} \\
V_1 T_1^c &= V_2 T_2^c
\end{aligned}$$



短冊状に足してゆくと

$$x_2 - x_1 = y_2 - y_1$$

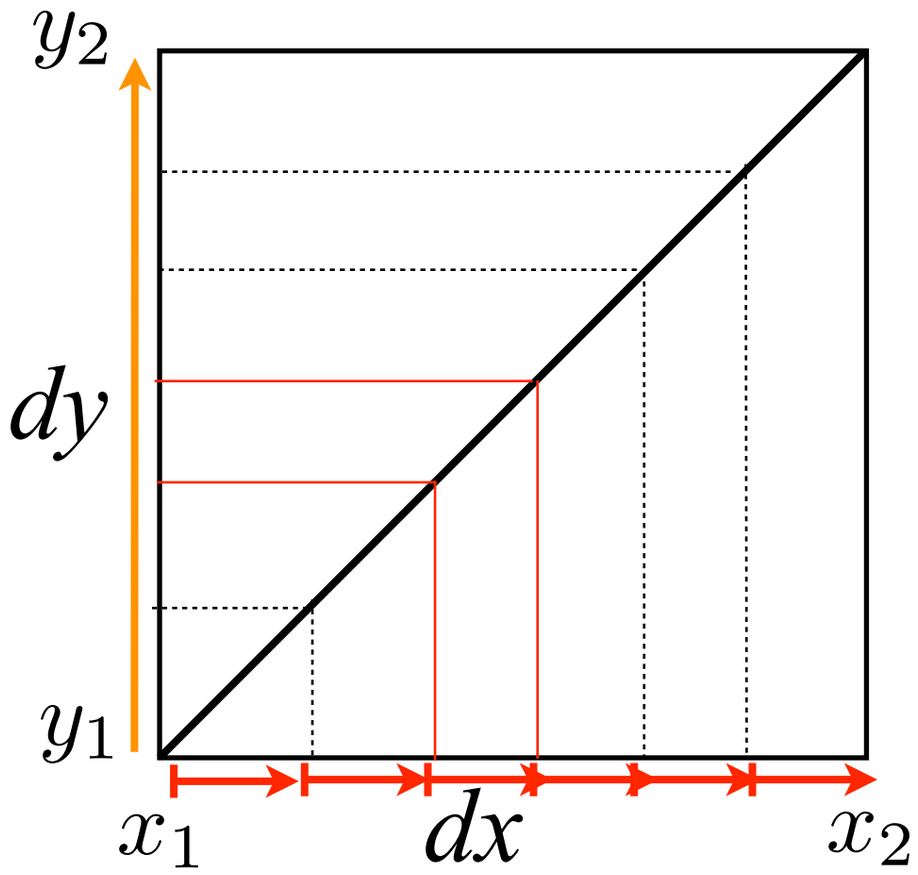
$$\begin{aligned}
c\ln T_2 - c\ln T_1 &= -\ln V_2 - (-\ln V_1) \\
c\ln \frac{T_2}{T_1} &= \ln \frac{V_1}{V_2} \\
\ln \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^c &= \ln \frac{V_1}{V_2} \\
\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^c &= \frac{V_1}{V_2} \\
V_1 T_1^c &= V_2 T_2^c
\end{aligned}$$



短冊状に足してゆくと

$$x_2 - x_1 = y_2 - y_1$$

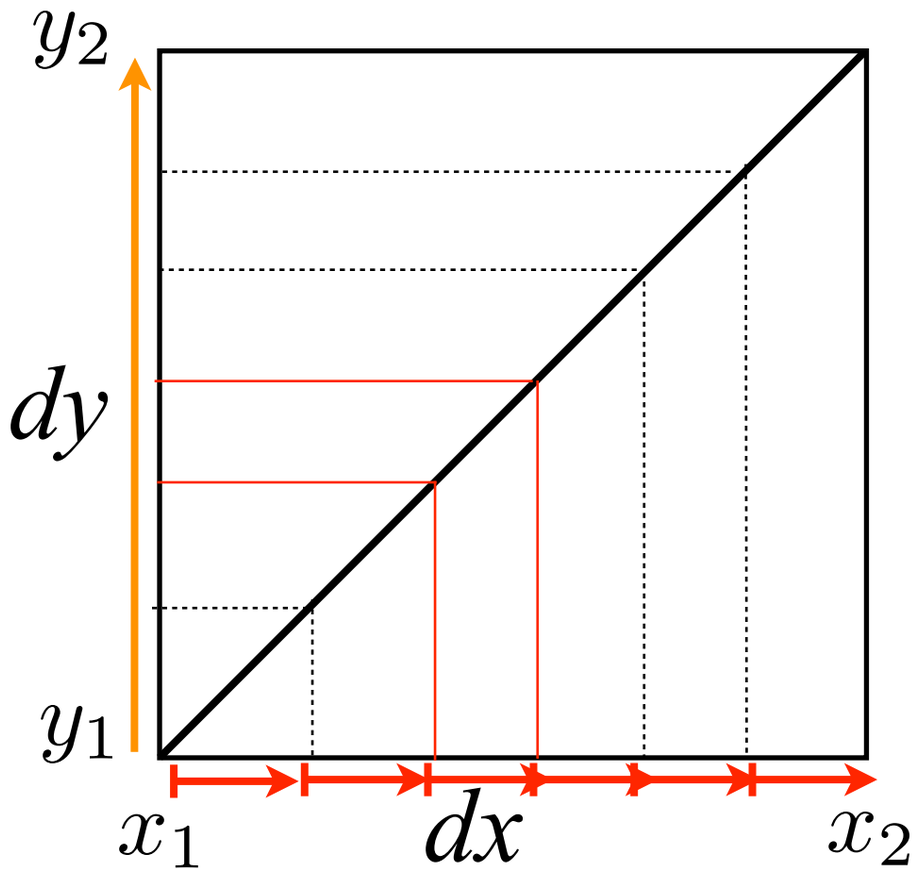
$$\begin{aligned}
c\ln T_2 - c\ln T_1 &= -\ln V_2 - (-\ln V_1) \\
c\ln \frac{T_2}{T_1} &= \ln \frac{V_1}{V_2} \\
\ln \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^c &= \ln \frac{V_1}{V_2} \\
\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^c &= \frac{V_1}{V_2} \\
V_1 T_1^c &= V_2 T_2^c
\end{aligned}$$



短冊状に足してゆくと

$$x_2 - x_1 = y_2 - y_1$$

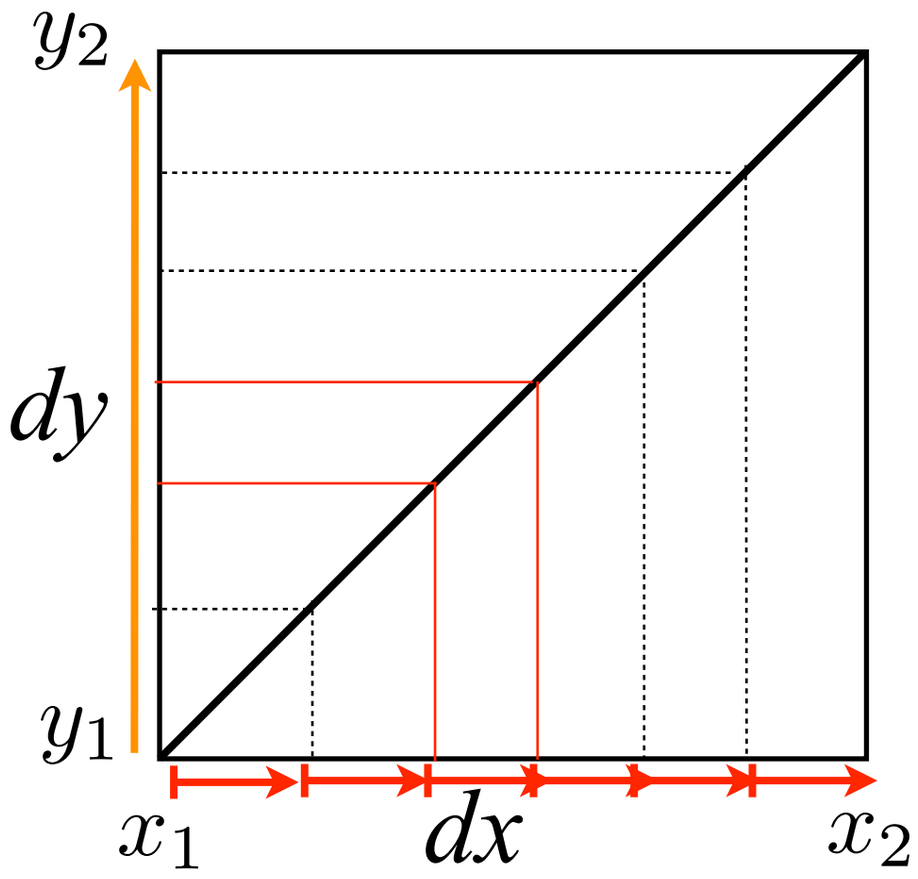
$$\begin{aligned}
c\ln T_2 - c\ln T_1 &= -\ln V_2 - (-\ln V_1) \\
c\ln \frac{T_2}{T_1} &= \ln \frac{V_1}{V_2} \\
\ln \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^c &= \ln \frac{V_1}{V_2} \\
\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^c &= \frac{V_1}{V_2} \\
V_1 T_1^c &= V_2 T_2^c
\end{aligned}$$



短冊状に足してゆくと

$$x_2 - x_1 = y_2 - y_1$$

$$\begin{aligned}
c\ln T_2 - c\ln T_1 &= -\ln V_2 - (-\ln V_1) \\
c\ln \frac{T_2}{T_1} &= \ln \frac{V_1}{V_2} \\
\ln \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^c &= \ln \frac{V_1}{V_2} \\
\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^c &= \frac{V_1}{V_2} \\
V_1 T_1^c &= V_2 T_2^c
\end{aligned}$$



短冊状に足してゆくと

$$x_2 - x_1 = y_2 - y_1$$

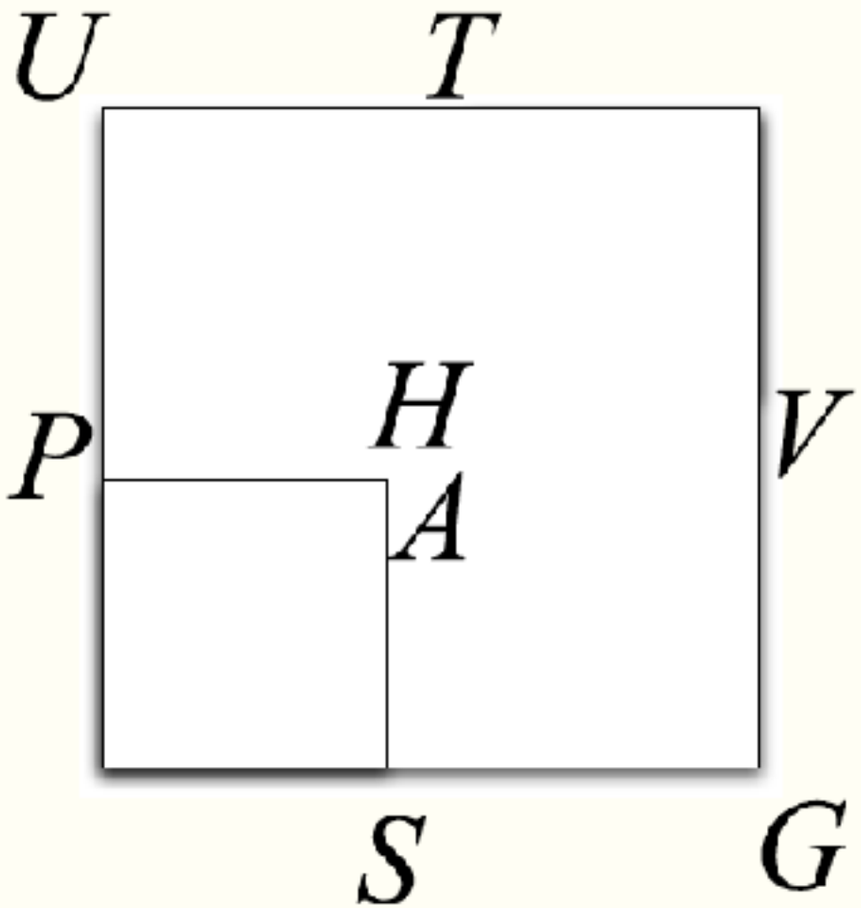
$$c \ln T_2 - c \ln T_1 = - \ln V_2 - (- \ln V_1)$$

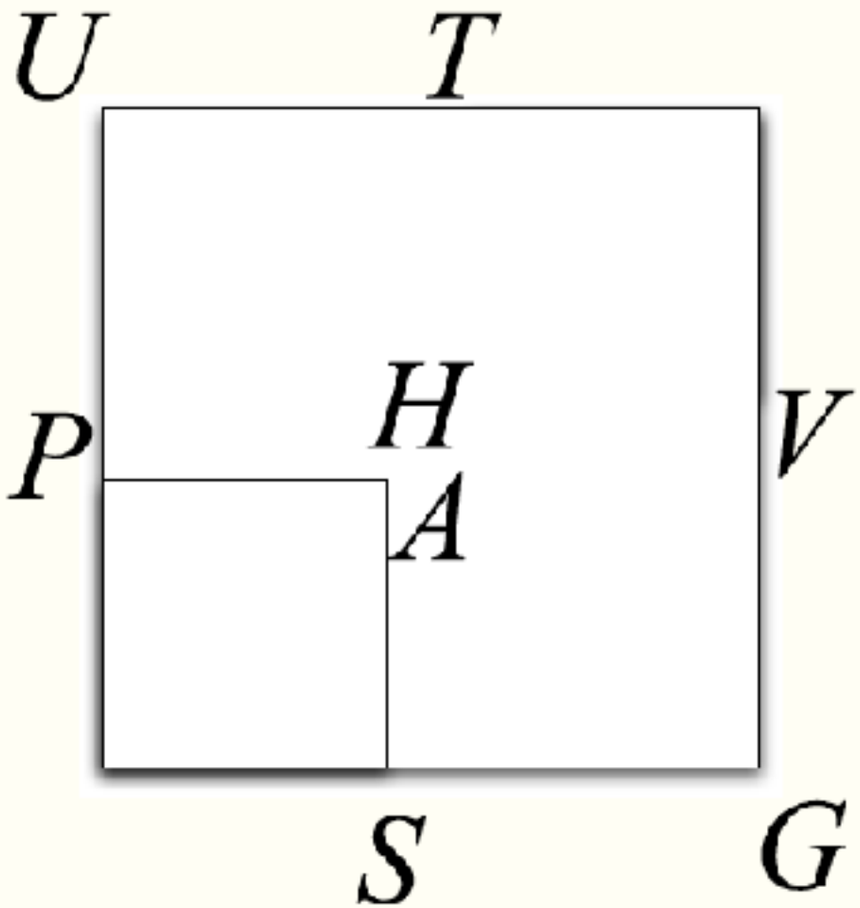
$$c \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^c = \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^c = \frac{V_1}{V_2}$$

$$V_1 T_1^c = V_2 T_2^c$$

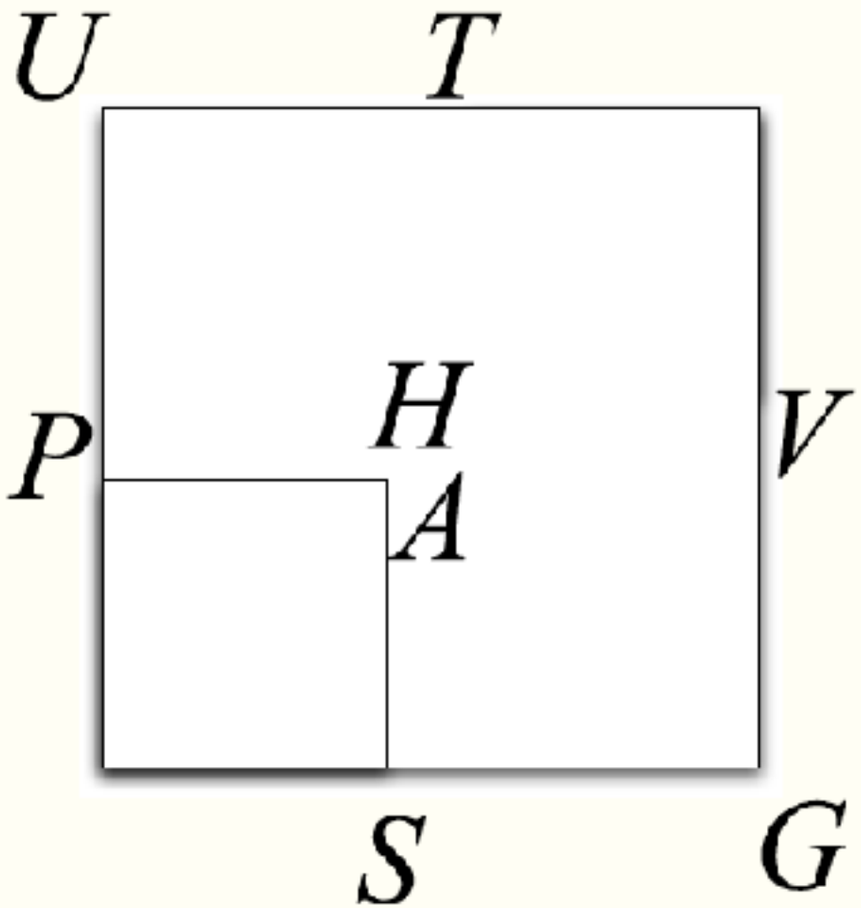

U
T
H
P
V
A
S
G



$$dG = V\,dP - S\,dT$$

$$(dG)_T = V\,dP = \frac{nRT}{P}dP = nRT\,d\ln P = d(nRT\ln P)$$

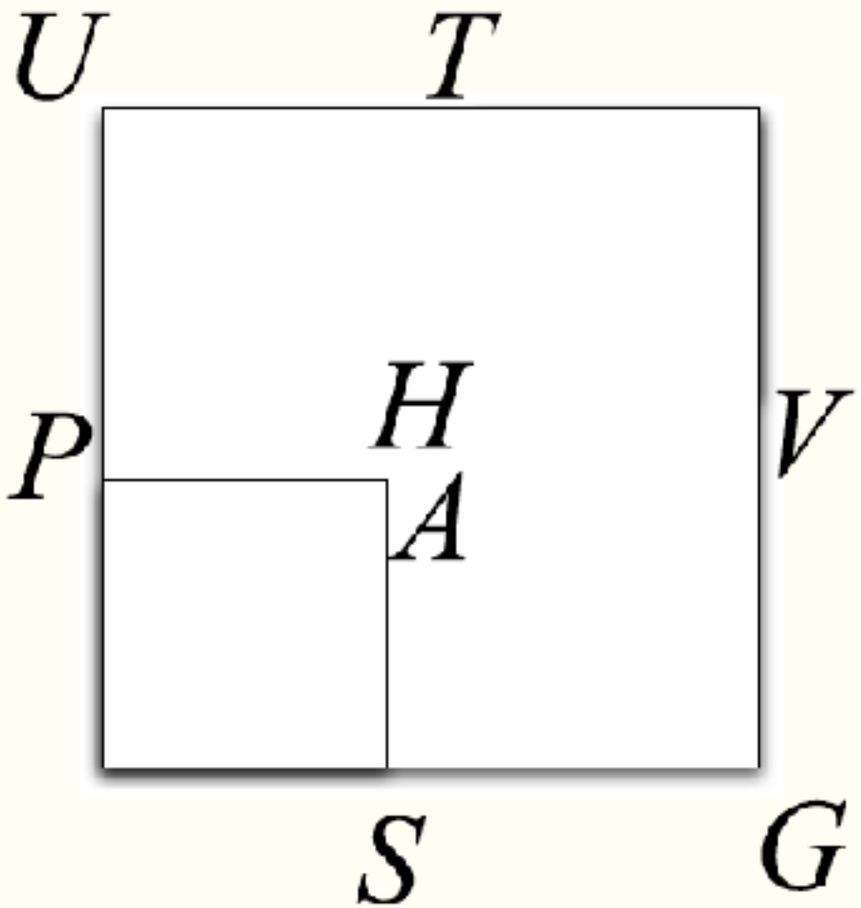
$$\frac{d\ln P}{dP} = \frac{1}{P}, \quad d\ln P = \frac{dP}{P}$$



$$dG = V\,dP - S\,dT$$

$$(dG)_T = V\,dP = \frac{nRT}{P}dP = nRT\,d\ln P = d(nRT\ln P) \qquad (*)$$

$$\frac{d\ln P}{dP} = \frac{1}{P}, \quad d\ln P = \frac{dP}{P}$$

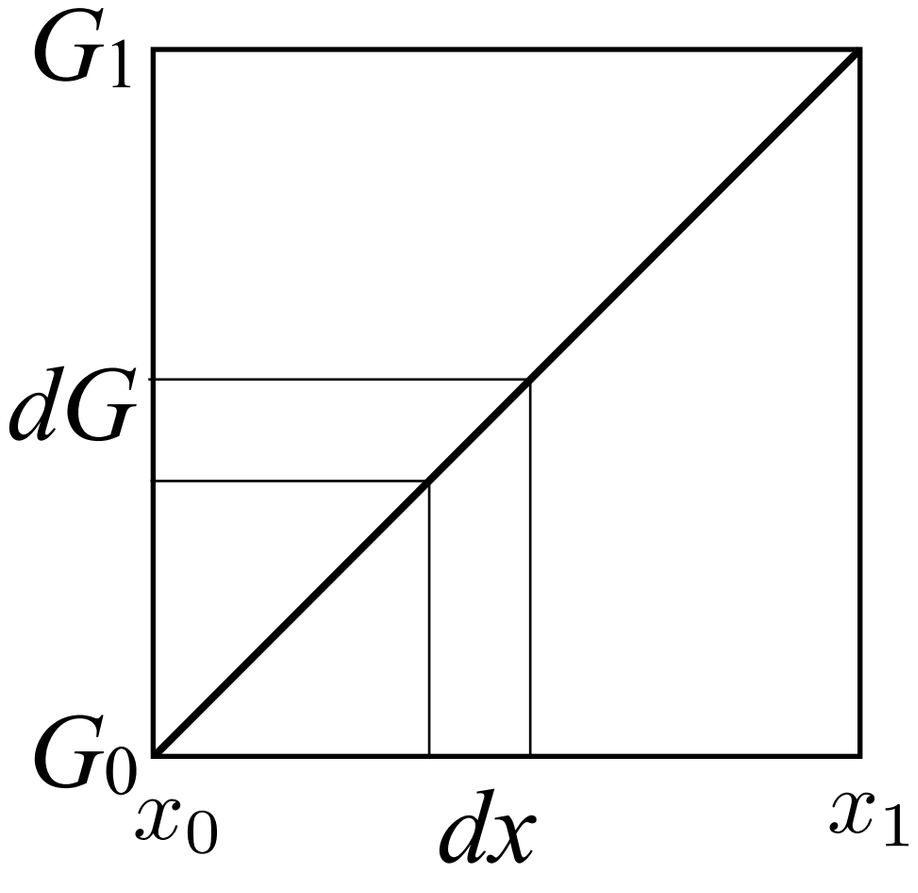


$$dG = V\,dP - S\,dT$$

$$(dG)_T = V\,dP = \frac{nRT}{P}dP = nRT\,d\ln P = d(nRT\ln P) \qquad (*)$$

$$\frac{d\ln P}{dP} = \frac{1}{P}, \quad d\ln P = \frac{dP}{P}$$

(*)の左辺および右辺はある定数でAないといけない。

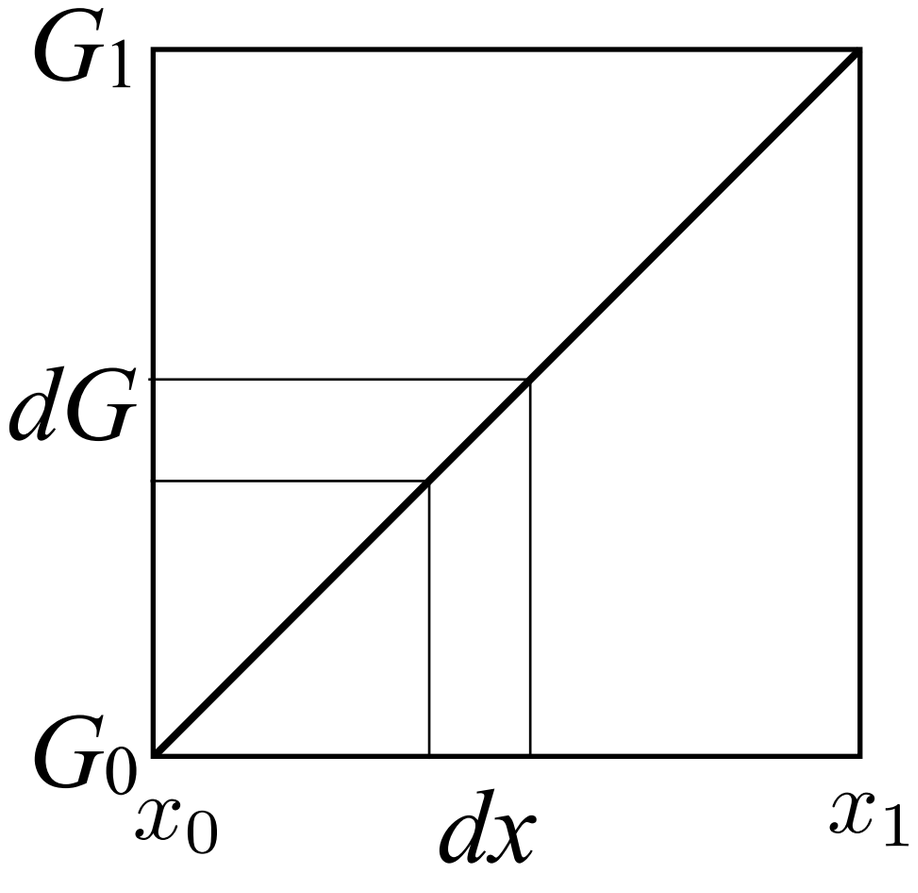


$$x = nRT \ln P, \quad dx = d(nRT \ln P)$$

$$G_1 - G_0 = x_1 - x_0$$

$$G_1 - G_0 = nRT(lnP_1 - \ln P_0)$$

$$G_1 = G_0 + nRT \ln \frac{P_1}{P_0}$$



$$x = nRT\ln P, \quad dx = d(nRT\ln P)$$

$$G_1 - G_0 = x_1 - x_0$$

$$G_1 - G_0 = nRT(lnP_1 - \ln P_0)$$

$$G_1 = G_0 + nRT\ln\frac{P_1}{P_0}$$

$$\boxed{G = G^{\ominus} + nRT\ln\frac{P}{P^{\ominus}}}$$

A+B→C

$$\Delta G = G_{\mathrm{C}} - (G_{\mathrm{A}} + G_{\mathrm{B}})$$ per 1 mol

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{P_{\mathrm{C}}/P^{\ominus}}{(P_{\mathrm{A}}/P^{\ominus})(P_{\mathrm{B}}/P^{\ominus})}$$

$$\Delta G^{\ominus} = G^{\ominus}_{\mathrm{C}} - (G^{\ominus}_{\mathrm{A}} + G^{\ominus}_{\mathrm{B}})$$

平衡では　$\Delta G = 0$

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K_P$$

$$K_P = \frac{P_{\mathrm{C}}/P^{\ominus}}{(P_{\mathrm{A}}/P^{\ominus})(P_{\mathrm{B}}/P^{\ominus})}$$

A+B→C

$$\Delta G = G_{\mathrm{C}} - (G_{\mathrm{A}} + G_{\mathrm{B}}) \qquad \text{per 1 mol}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{P_{\mathrm{C}}/P^{\ominus}}{(P_{\mathrm{A}}/P^{\ominus})(P_{\mathrm{B}}/P^{\ominus})}$$

$$\Delta G^{\ominus} = G^{\ominus}_{\mathrm{C}} - (G^{\ominus}_{\mathrm{A}} + G^{\ominus}_{\mathrm{B}})$$

平衡では　$\Delta G = 0$

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K_P$$

$$K_P = \frac{P_{\mathrm{C}}/P^{\ominus}}{(P_{\mathrm{A}}/P^{\ominus})(P_{\mathrm{B}}/P^{\ominus})}$$

A+B→C

per 1 mol

$$P_{\mathrm{A}} + P_{\mathrm{B}} + P_{\mathrm{C}} = P_{\mathrm{tot}}$$

$$X_{\mathrm{A}} = \frac{P_{\mathrm{A}}}{P_{\mathrm{tot}}}, X_{\mathrm{B}} = \frac{P_{\mathrm{B}}}{P_{\mathrm{tot}}}, X_{\mathrm{B}} = \frac{P_{\mathrm{B}}}{P_{\mathrm{tot}}}$$

$$P_{\mathrm{tot}} = \gamma P^{\ominus} \qquad \frac{P_{\mathrm{A}}}{P^{\ominus}} = \gamma X_{\mathrm{A}}$$

×

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{\gamma X_{\mathrm{C}}}{\gamma X_{\mathrm{A}} \gamma X_{\mathrm{B}}}$$

$$= \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{X_{\mathrm{C}}}{\gamma X_{\mathrm{A}} X_{\mathrm{B}}}$$

平衡では $\Delta G = 0$

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln \gamma K \qquad \gamma = 1, P_{\mathrm{tot}} = P^{\ominus}$$

$$K = \frac{X_{\mathrm{C}}}{X_{\mathrm{A}} X_{\mathrm{B}}} \qquad \Delta G^{\ominus} = -RT \ln K$$

A+B→C

per 1 mol

$$P_{\mathrm{A}} + P_{\mathrm{B}} + P_{\mathrm{C}} = P_{\mathrm{tot}}$$

$$X_{\mathrm{A}} = \frac{P_{\mathrm{A}}}{P_{\mathrm{tot}}}, X_{\mathrm{B}} = \frac{P_{\mathrm{B}}}{P_{\mathrm{tot}}}, X_{\mathrm{B}} = \frac{P_{\mathrm{B}}}{P_{\mathrm{tot}}}$$

$$P_{\mathrm{tot}} = \gamma P^{\ominus} \qquad \frac{P_{\mathrm{A}}}{P^{\ominus}} = \gamma X_{\mathrm{A}}$$

×

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{\gamma X_{\mathrm{C}}}{\gamma X_{\mathrm{A}} \gamma X_{\mathrm{B}}}$$

$$= \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{X_{\mathrm{C}}}{\gamma X_{\mathrm{A}} X_{\mathrm{B}}}$$

平衡では $\Delta G = 0$

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln \gamma K$$

$$K = \frac{X_{\mathrm{C}}}{X_{\mathrm{A}} X_{\mathrm{B}}}$$

$$\gamma = 1, P_{\mathrm{tot}} = P^{\ominus}$$

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K$$

A+B→C

per 1 mol

$$P_{\mathrm{A}} + P_{\mathrm{B}} + P_{\mathrm{C}} = P_{\mathrm{tot}}$$

$$X_{\mathrm{A}} = \frac{P_{\mathrm{A}}}{P_{\mathrm{tot}}}, X_{\mathrm{B}} = \frac{P_{\mathrm{B}}}{P_{\mathrm{tot}}}, X_{\mathrm{B}} = \frac{P_{\mathrm{B}}}{P_{\mathrm{tot}}}$$

$$P_{\mathrm{tot}} = \gamma P^{\ominus} \qquad \frac{P_{\mathrm{A}}}{P^{\ominus}} = \gamma X_{\mathrm{A}}$$

×

$$\Delta G = \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{\gamma X_{\mathrm{C}}}{\gamma X_{\mathrm{A}} \gamma X_{\mathrm{B}}}$$

$$= \Delta G^{\ominus} + RT \ln \frac{X_{\mathrm{C}}}{\gamma X_{\mathrm{A}} X_{\mathrm{B}}}$$

平衡では $\Delta G = 0$

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln \gamma K$$

$$K = \frac{X_{\mathrm{C}}}{X_{\mathrm{A}} X_{\mathrm{B}}}$$

$$\gamma = 1, P_{\mathrm{tot}} = P^{\ominus}$$

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K$$

同次関数とは

同次関数についてのEulerの定理

示量変数　extensive　V, S, N

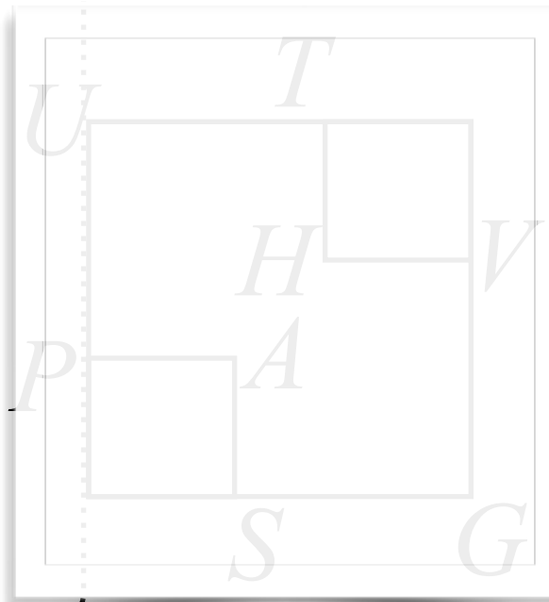
系を倍の大きさにしたら倍になるもの

示強変数　intensive　P, T, μ

系を倍の大きさにしても変わらないもの

$$G(T,P): \ dG = -SdT + VdP$$
$$A(T,V): \ dA = -SdT + PdV$$

示量変数と示強変数は対になる



同次関数についてのEulerの定理

示量変数　extensive　　V, S, N

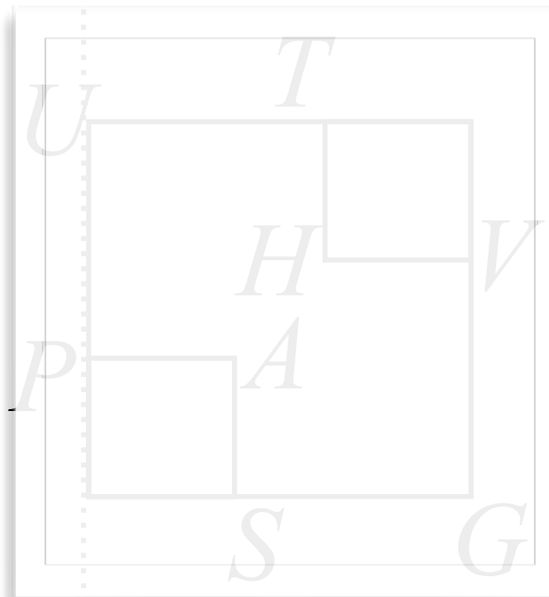
系を倍の大きさにしたら倍になるもの

示強変数　intensive　　P, T, μ

系を倍の大きさにしても変わらないもの

$$G(T,P): \ dG = -SdT + VdP$$
$$A(T,V): \ dA = -SdT + PdV$$

示量変数と示強変数は対になる



同次関数についてのEulerの定理

示量変数　extensive　　V, S, N

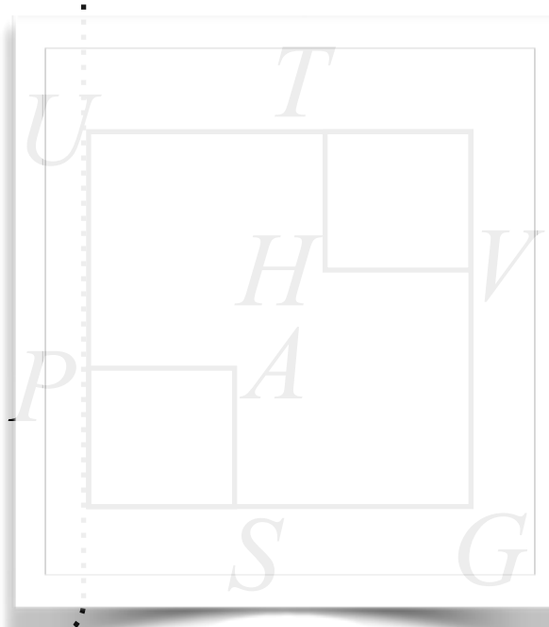
系を倍の大きさにしたら倍になるもの

示強変数　intensive　　P, T, μ

系を倍の大きさにしても変わらないもの

$$G(T,P): \ dG = -SdT + VdP$$
$$A(T,V): \ dA = -SdT + PdV$$

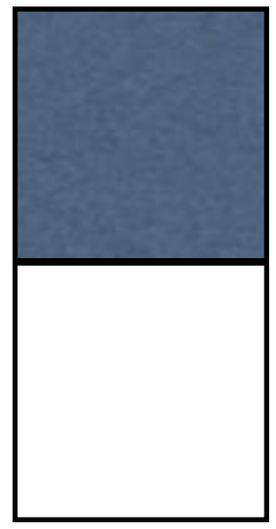
示量変数と示強変数は対になる



同次関数についてのEulerの定理

示量変数　extensive　　V, S, N

系を倍の大きさにしたら倍になるもの

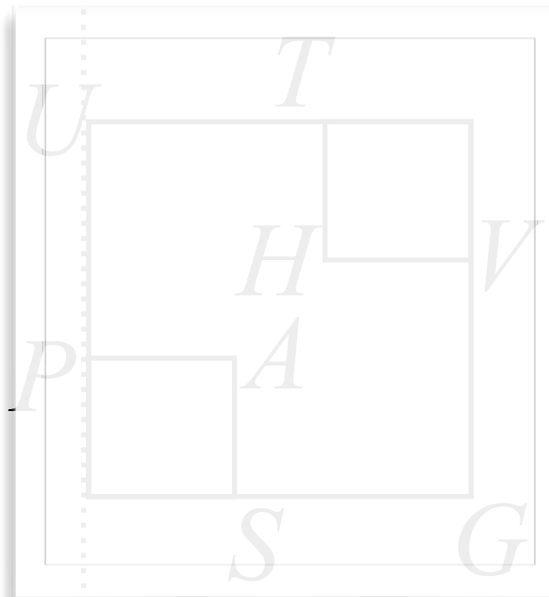


示強変数　intensive　　P, T, μ

系を倍の大きさにしても変わらないもの

$$G(T,P): \ dG = -SdT + VdP$$
$$A(T,V): \ dA = -SdT + PdV$$

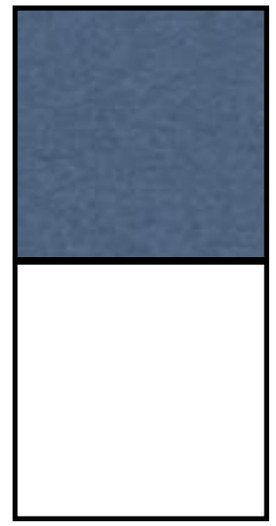
示量変数と示強変数は対になる



同次関数についてのEulerの定理

示量変数　extensive　　V, S, N

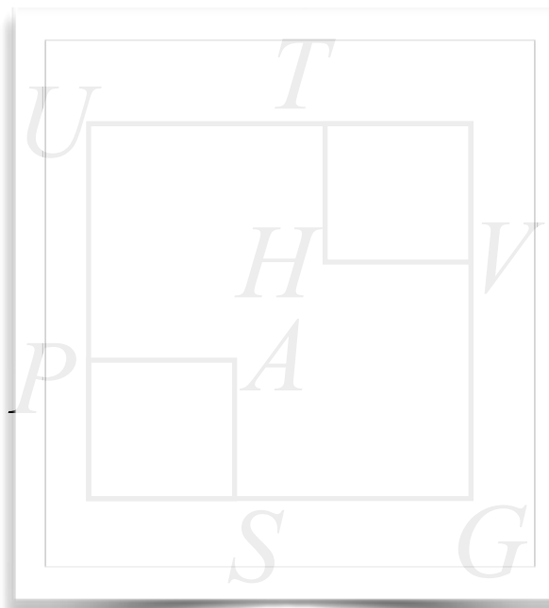
系を倍の大きさにしたら倍になるもの



示強変数　intensive　　P, T, μ

系を倍の大きさにしても変わらないもの

$$G(T,P):\ dG = -SdT + VdP$$
$$A(T,V):\ dA = -SdT + PdV$$

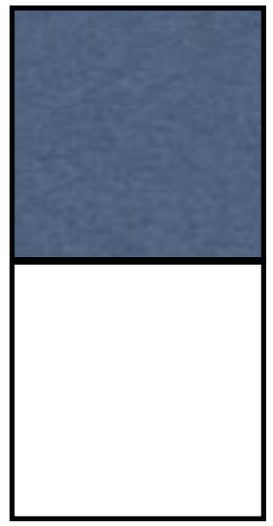


示量変数と示強変数は対になる

同次関数についてのEulerの定理

示量変数　extensive　　V, S, N

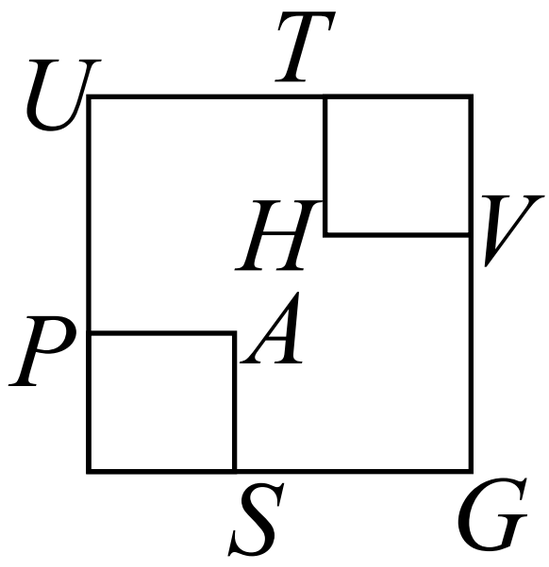
系を倍の大きさにしたら倍になるもの



示強変数　intensive　　P, T, μ

系を倍の大きさにしても変わらないもの

$$G(T,P):\ dG = -SdT + VdP$$
$$A(T,V):\ dA = -SdT + PdV$$



示量変数と示強変数は対になる

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

上の関係を満たすとする

一次の同次式

x_1,x_2は示量変数

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

$$u_i \equiv \lambda x_i$$

$$f(u_1, u_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, ...} = f(x_1, x_2, ...)$$

上式を λ で微分

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, ...} = \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} \left(\frac{\partial u_i}{\partial \lambda}\right)_{u_j(\neq u_i)}$$

$$= \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} x_i$$

$$\lambda = 1$$

$$\sum_i \left[\frac{\partial f(x_1, x_2, ...)}{\partial x_i}\right]_{x_j(\neq x_i)} x_i = f(x_1, x_2, ...)$$

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

一次の同次式

x_1,x_2は示量変数

上の関係を満たすとする

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

$$u_i \equiv \lambda x_i$$

$$f(u_1, u_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, ...} = f(x_1, x_2, ...)$$

上式を λ で微分

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, ...} = \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} \left(\frac{\partial u_i}{\partial \lambda}\right)_{u_j(\neq u_i)}$$

$$= \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} x_i$$

$$\lambda = 1$$

$$\sum_i \left[\frac{\partial f(x_1, x_2, ...)}{\partial x_i}\right]_{x_j(\neq x_i)} x_i = f(x_1, x_2, ...)$$

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

一次の同次式

x_1,x_2は示量変数

上の関係を満たすとする

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

$$u_i \equiv \lambda x_i$$

$$f(u_1, u_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, ...} = f(x_1, x_2, ...)$$

上式を λ で微分

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, ...} = \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} \left(\frac{\partial u_i}{\partial \lambda}\right)_{u_j(\neq u_i)}$$

$$= \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} x_i$$

$$\lambda = 1$$

$$\sum_i \left[\frac{\partial f(x_1, x_2, ...)}{\partial x_i}\right]_{x_j(\neq x_i)} x_i = f(x_1, x_2, ...)$$

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

一次の同次式

上の関係を満たすとする

x_1,x_2は示量変数

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

$$u_i \equiv \lambda x_i$$

$$f(u_1, u_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, ...} = f(x_1, x_2, ...)$$

上式を λ で微分

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, ...} = \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} \left(\frac{\partial u_i}{\partial \lambda}\right)_{u_j(\neq u_i)}$$

$$= \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} x_i$$

$$\lambda = 1$$

$$\sum_i \left[\frac{\partial f(x_1, x_2, ...)}{\partial x_i}\right]_{x_j(\neq x_i)} x_i = f(x_1, x_2, ...)$$

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

一次の同次式

上の関係を満たすとする

x_1,x_2は示量変数

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

$$u_i \equiv \lambda x_i$$

$$f(u_1, u_2, ...) = \lambda f(x_1, x_2, ...)$$

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, ...} = f(x_1, x_2, ...)$$

上式を λ で微分

$$\left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial \lambda}\right]_{x_1, x_2, ...} = \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} \left(\frac{\partial u_i}{\partial \lambda}\right)_{u_j(\neq u_i)}$$

$$= \sum_i \left[\frac{\partial f(u_1, u_2, ...)}{\partial u_i}\right]_{u_j(\neq u_i)} x_i$$

$$\lambda = 1$$

$$\sum_i \left[\frac{\partial f(x_1, x_2, ...)}{\partial x_i}\right]_{x_j(\neq x_i)} x_i = f(x_1, x_2, ...)$$

分子数がλ倍だとギブズエネルギーはλ倍

$$G(T, P, \lambda n_A, \lambda n_B) = \lambda G(T, P, n_A, n_B)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} n_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} n_B = G(T, P, n_A, n_B)$$

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$$

分子数がλ倍だとギブズエネルギーはλ倍

$$G(T, P, \lambda n_A, \lambda n_B) = \lambda G(T, P, n_A, n_B)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} n_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} n_B = G(T, P, n_A, n_B)$$

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$$

分子数がλ倍だとギブズエネルギーはλ倍

$$G(T,P,\lambda n_A,\lambda n_B)=\lambda G(T,P,n_A,n_B)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} n_A+\left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} n_B=G(T,P,n_A,n_B)$$

$$G=n_A\mu_A+n_B\mu_B$$

$$G(T,P,\lambda n_A,\lambda n_B) = \lambda G(T,P,n_A,n_B)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} n_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} n_B = G(T,P,n_A,n_B)$$

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$$

$$A(T,\lambda V,\lambda n_A,\lambda n_B) = \lambda A(T,V,n_A,n_B)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_A}\right)_{T,V,n_B} n_A + \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_A} n_B + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_A,N_B} V = A(T,V,n_A,n_B)$$

$$A(T,V,n_A,n_B) = \mu'_A n_A + \mu'_B n_B - PV$$

$$G = A + PV$$

$$\mu_A = \mu'_A, \quad \mu_B = \mu'_B$$

$$A(T,V,n_A,n_B) = \mu_A n_A + \mu_B n_B - PV = \mu_A n_A + \mu_B n_B + V\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_\mathrm{A},n_\mathrm{B}}$$

$$G(T,P,\lambda n_A,\lambda n_B) = \lambda G(T,P,n_A,n_B)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} n_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} n_B = G(T,P,n_A,n_B)$$

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$$

$$A(T,\lambda V,\lambda n_A,\lambda n_B) = \lambda A(T,V,n_A,n_B)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_A}\right)_{T,V,n_B} n_A + \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_A} n_B + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_A,N_B} V = A(T,V,n_A,n_B)$$

$$A(T,V,n_A,n_B) = \mu'_A n_A + \mu'_B n_B - PV$$

$$G = A + PV$$

$$\mu_A = \mu'_A, \quad \mu_B = \mu'_B$$

$$A(T,V,n_A,n_B) = \mu_A n_A + \mu_B n_B - PV = \mu_A n_A + \mu_B n_B + V\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_\mathrm{A},n_\mathrm{B}}$$

$$G(T,P,\lambda n_A,\lambda n_B) = \lambda G(T,P,n_A,n_B)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} n_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} n_B = G(T,P,n_A,n_B)$$

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$$

$$A(T,\lambda V,\lambda n_A,\lambda n_B) = \lambda A(T,V,n_A,n_B)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_A}\right)_{T,V,n_B} n_A + \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_A} n_B + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_A,N_B} V = A(T,V,n_A,n_B)$$

$$A(T,V,n_A,n_B) = \mu'_A n_A + \mu'_B n_B - PV$$

$$G = A + PV$$

$$\mu_A = \mu'_A, \quad \mu_B = \mu'_B$$

$$A(T,V,n_A,n_B) = \mu_A n_A + \mu_B n_B - PV = \mu_A n_A + \mu_B n_B + V\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_\mathrm{A},n_\mathrm{B}}$$

$$G(T,P,\lambda n_A,\lambda n_B) = \lambda G(T,P,n_A,n_B)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_A}\right)_{T,P,n_B} n_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B}\right)_{T,P,n_A} n_B = G(T,P,n_A,n_B)$$

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B$$

$$A(T,\lambda V,\lambda n_A,\lambda n_B) = \lambda A(T,V,n_A,n_B)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial n_A}\right)_{T,V,n_B} n_A + \left(\frac{\partial A}{\partial n_B}\right)_{T,V,n_A} n_B + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_A,N_B} V = A(T,V,n_A,n_B)$$

$$A(T,V,n_A,n_B) = \mu'_A n_A + \mu'_B n_B - PV$$

$$G = A + PV$$

$$\mu_A = \mu'_A, \quad \mu_B = \mu'_B$$

$$A(T,V,n_A,n_B) = \mu_A n_A + \mu_B n_B - PV = \mu_A n_A + \mu_B n_B + V\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n_\mathrm{A},n_\mathrm{B}}$$

$$G(P, T, n_{\mathrm{A}}, n_{\mathrm{B}})$$

$$\begin{aligned} dG &= \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_{\mathrm{A}},n_{\mathrm{B}}} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_{\mathrm{A}},n_{\mathrm{B}}} dT \\ &+ \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{A}}}\right)_{T,P,n_{\mathrm{B}}} dn_{\mathrm{A}} + \left(\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{B}}}\right)_{T,P,n_{\mathrm{A}}} dn_{\mathrm{B}} \\ &= V dP - S dT + \mu_{\mathrm{A}} dn_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}} dn_{\mathrm{B}} \end{aligned}$$

$$(dG)_{T,P} = \mu_{\mathrm{A}} dn_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}} dn_{\mathrm{B}}$$

$$G = n_{\mathrm{A}}\mu_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}}$$

$$dG = \mu_{\mathrm{A}}dn_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{A}}d\mu_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}}dn_{\mathrm{B}} + n_{\mathrm{B}}d\mu_{\mathrm{A}}$$

$$(dG)_{T,P} = \mu_{\mathrm{A}}dn_{\mathrm{A}} + \mu_{\mathrm{B}}dn_{\mathrm{B}}$$

$$0 = n_{\mathrm{A}}d\mu_{\mathrm{A}} + n_{\mathrm{B}}d\mu_{\mathrm{A}}, \quad (T, P : \mathrm{constant})$$

Gibbs-Duhem equation

今，x, y, z (例えば，p, V, T でもよい) は以下の関係を満たすとする。

$$f(x, y, z) = 0$$

この式を, 例えば z について解くことができ,

$$z = z(x, y)$$

なる。x, y についても同様である。今，x, y, z から無限小離れた $x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z$ においても,

$$f(x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z) = 0$$

が成立しているものとする。

$$\begin{aligned} 0 &= f(x + \Delta x, y + \Delta y, z + \Delta z) = f(x, y, z) + \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \Delta x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{z,x} \Delta y + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \Delta z \\ 0 &= f_x \Delta x + f_y \Delta y + f_z \Delta z, \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \equiv f_x, \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{z,x} \equiv f_y, \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \equiv f_z, \end{aligned}$$

例：理想気体の状態方程式　　$f(p,V,T)=0$

$$pV-nRT=0$$

$$(p+\Delta p)(V+\Delta V)-nR(T+\Delta T)=0$$

$$\underbrace{pV-nRT}_{=0}+V\Delta p+p\Delta V-nR\Delta T=0$$

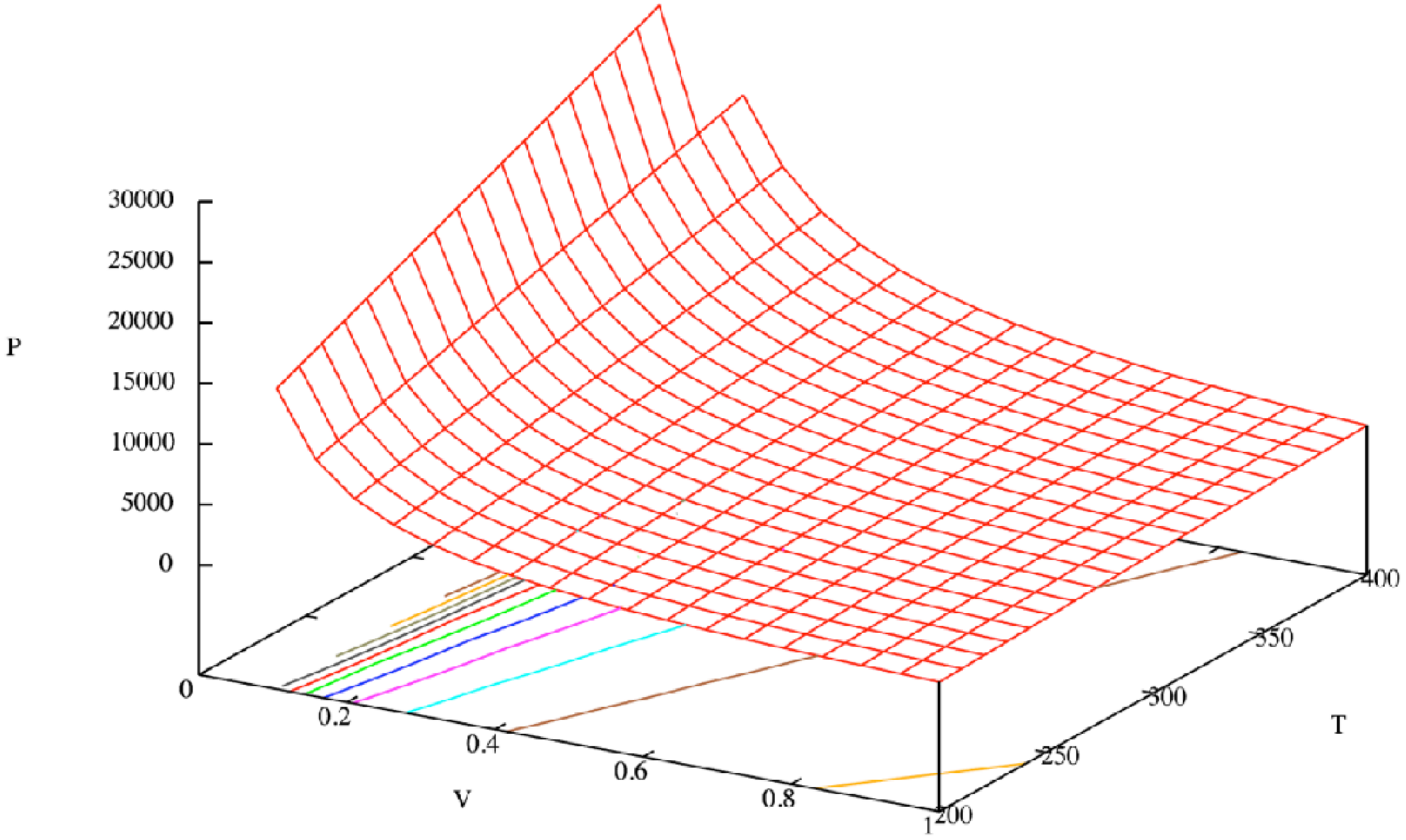
$$f_p=\left(\frac{\partial(pV-nRT)}{\partial p}\right)_{V,T}=V$$

$$f_V=\left(\frac{\partial(pV-nRT)}{\partial V}\right)_{T,p}=p$$

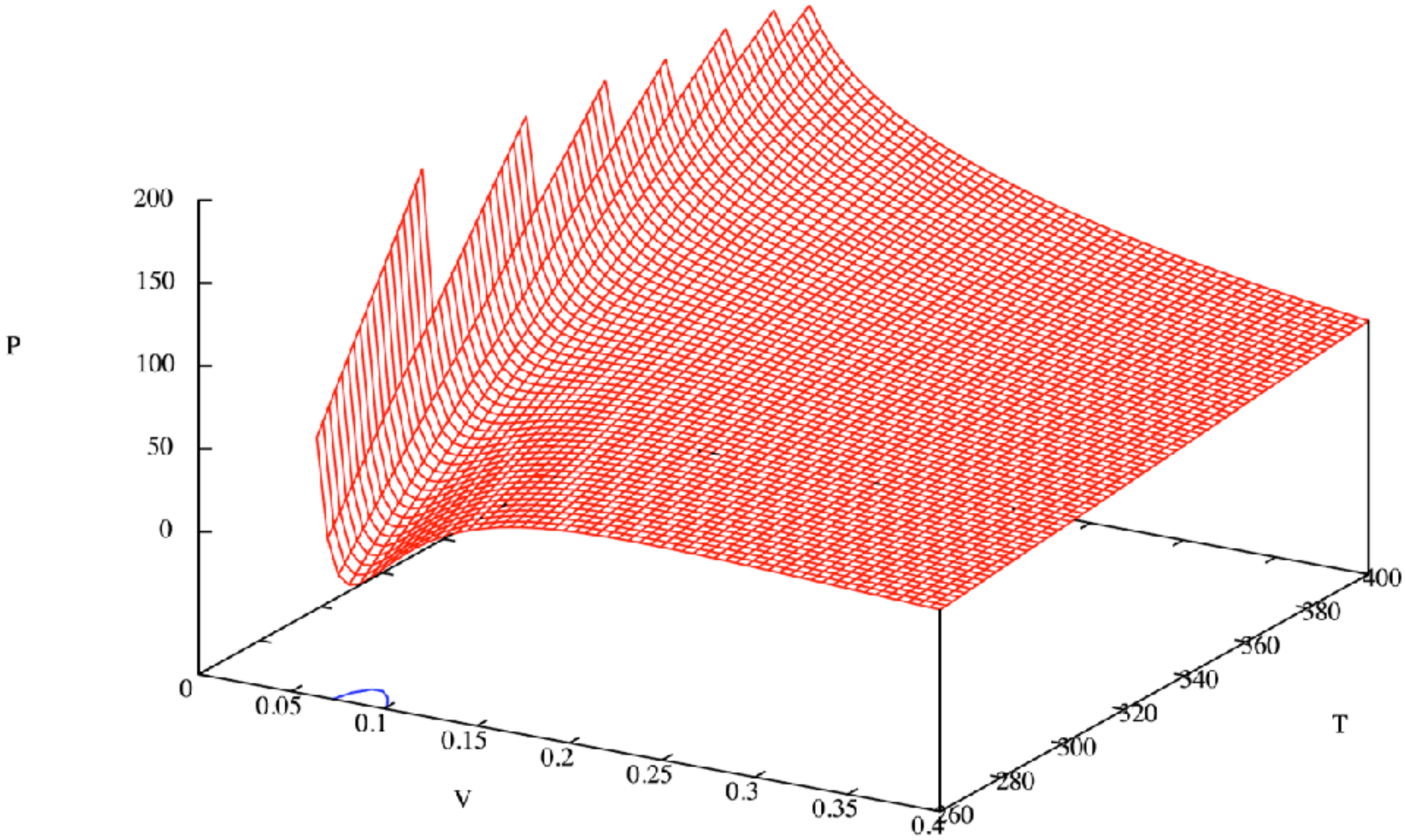
$$f_T=\left(\frac{\partial(pV-nRT)}{\partial T}\right)_{p,V}=-nR$$

$$f_p\Delta p+f_V\Delta V+f_T\Delta T=0$$

$$P = RT / V$$


30000
25000
20000
P
15000
10000
5000
0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
V
200
250
300
350
400
T

CO_2 van der Waals eq.



y が一定の場合すなわち $\Delta y = 0$ を考える。

$$
\begin{aligned}
0 &= f_x \Delta x + f_z \Delta z \\
\frac{\Delta z}{\Delta x} &= -\frac{f_x}{f_z} \\
\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta z}{\Delta x} = -\frac{f_x}{f_z} \\
\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_z &= \lim_{\Delta z \to 0} \frac{\Delta x}{\Delta z} = -\frac{f_z}{f_x} \\
\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y} \qquad \textbf{(formula I)}
\end{aligned}
$$

同じように考えると，

$$
\begin{aligned}
\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= \lim_{\Delta y \to 0} \frac{\Delta x}{\Delta y} \lim_{\Delta z \to 0} \frac{\Delta y}{\Delta z} \lim_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta z}{\Delta x} = \left(-\frac{f_y}{f_x}\right)\left(-\frac{f_z}{f_y}\right)\left(-\frac{f_x}{f_z}\right) \\
&= -1 \qquad \textbf{(formula II)}
\end{aligned}
$$

formula 2は以下のようにも導ける。zの全微分を考え，$dz=0$のもとでxで偏微分する。

$$
\begin{aligned}
dz &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \\
0 &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \\
\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= -\frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x} \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z} \\
\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y &= -1 \qquad \textbf{(formula II)}
\end{aligned}
$$

$\int = \int(x, y)$ の全微分を

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

他の変数 z 一定のもとで x で偏微分すると

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \\ &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \qquad \textbf{(formula III)}\end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x\to 0}\left(\frac{\Delta f}{\Delta x}\right)_y = \left(\lim_{\Delta z\to 0}\frac{\Delta f}{\Delta z}\lim_{\Delta x\to 0}\frac{\Delta z}{\Delta x}\right)_y$$

$$= \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_y\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \qquad (\textbf{formula IV})$$

u はある変数 t のみの関数で，$u(t) = u(x(t), y(t))$ であるとする。

$$\frac{du}{dt} = \frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial t}$$

u はある変数 t と s の関数で，$u(t, s) = u(x(t, s), y(t, s))$ であるとする。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial t}$$

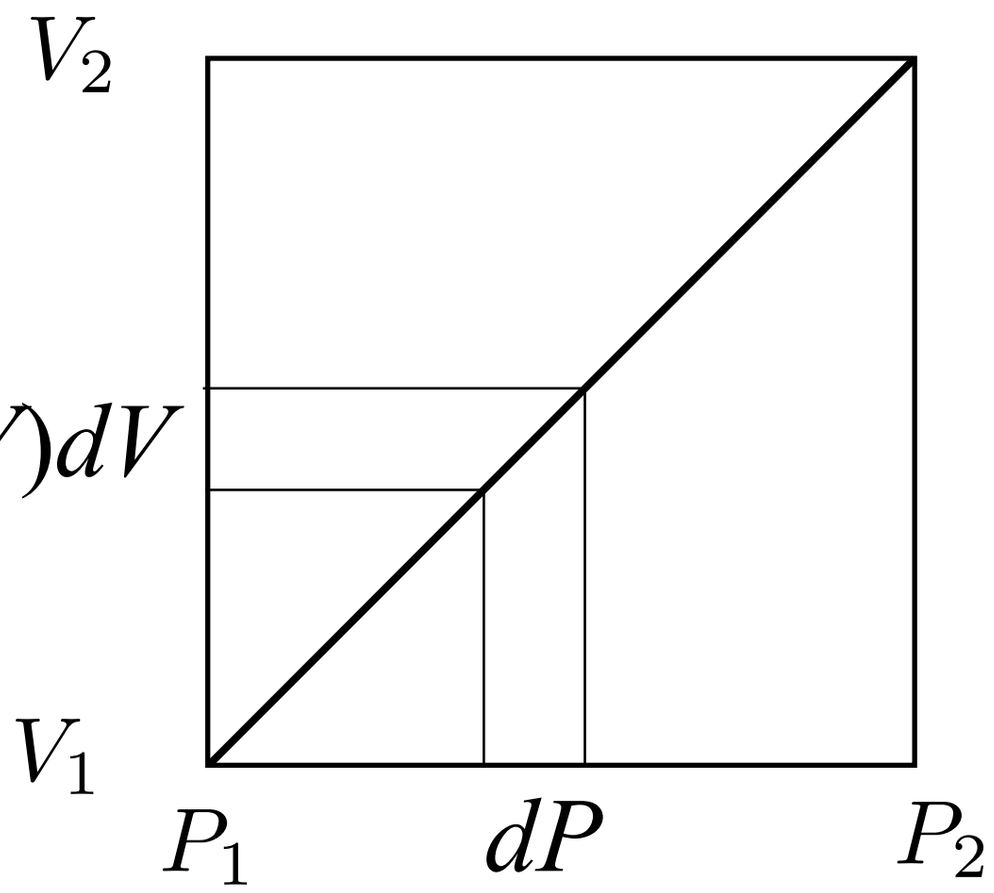
$$\frac{\partial u}{\partial s} = \frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial s} + \frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial s}$$

$$dP = f(V)dV + g(T)dT$$

T : constant, $\quad dT = 0$ の場合

$$dP = f(V)dV$$

左辺および右辺はある定数でAないといけない。



書き換えると

$$(P + dP) - P = f(V)[(V + dV) - V] \simeq \int_V^{V+dV} f(V)dV$$

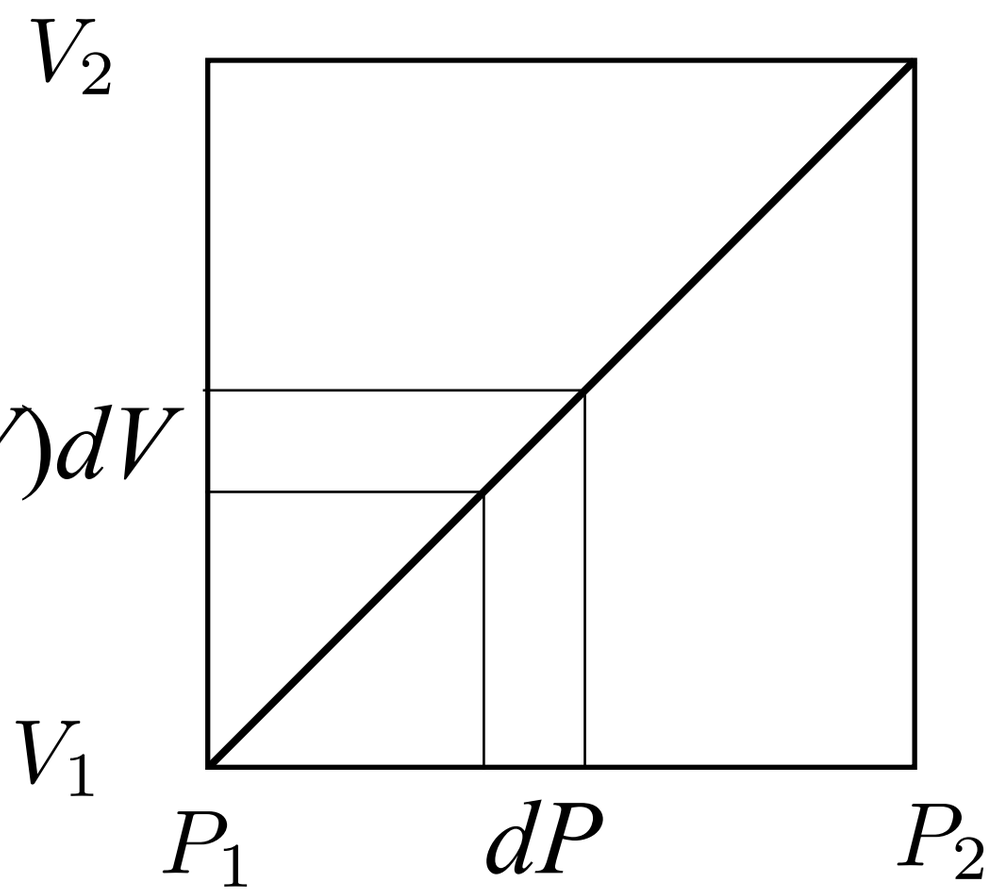
$$P_2 - P_1 = \int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{V_1}^{V_2} f(V)dV$$

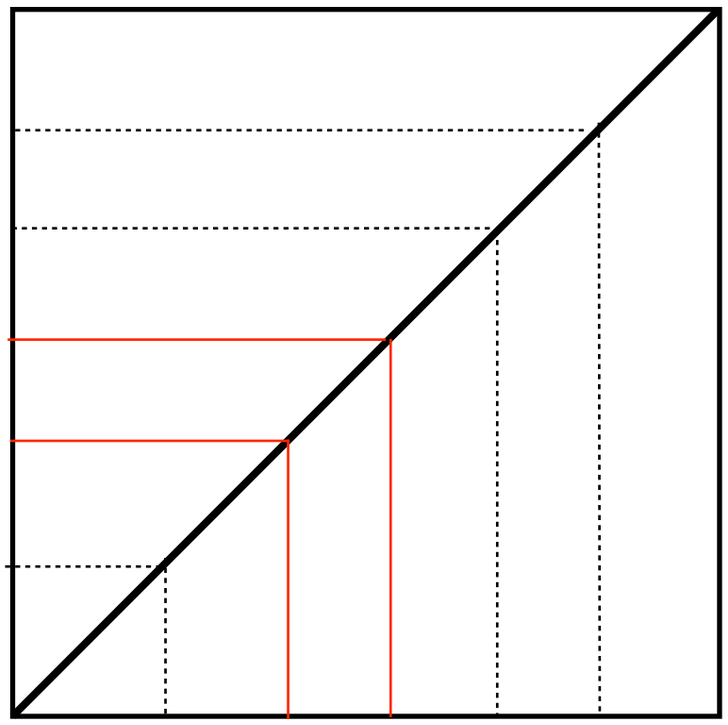
$$dP = f(V)dV + g(T)dT$$

T : constant, $\quad dT = 0$ の場合

$$dP = f(V)dV$$

左辺および右辺はある定数でAないといけない。



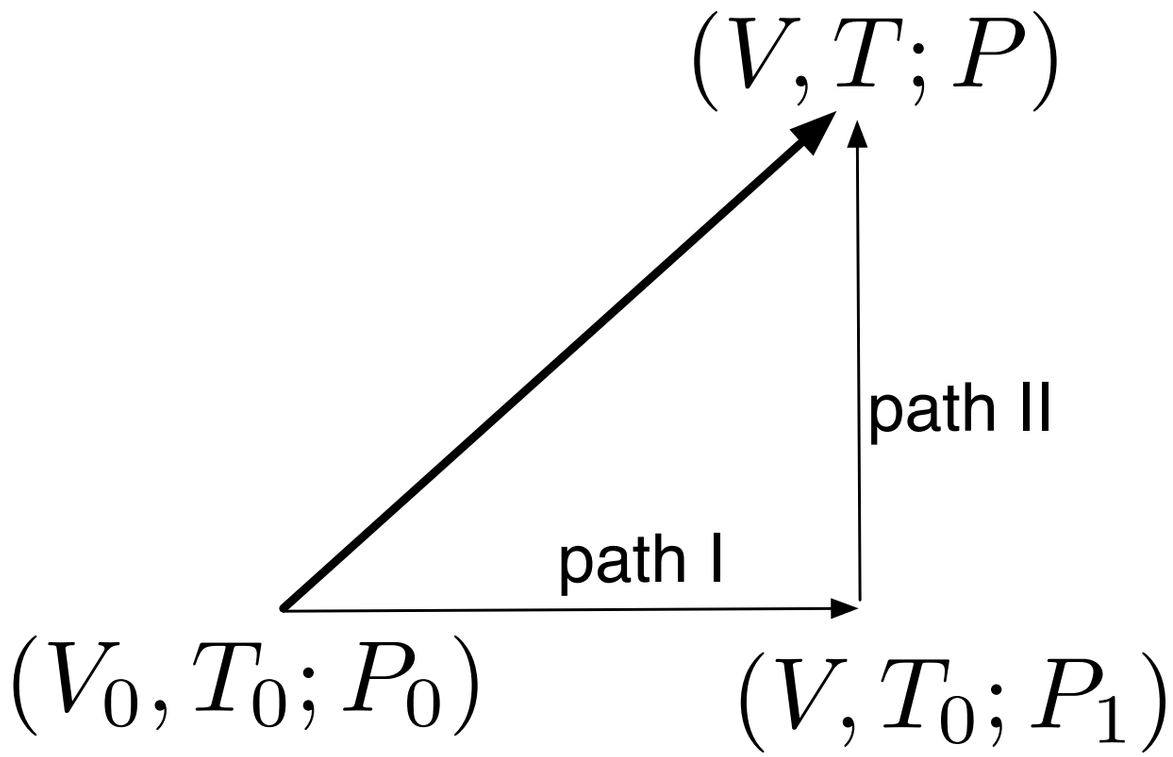


書き換えると

$$(P + dP) - P = f(V)[(V + dV) - V] \simeq \int_V^{V+dV} f(V)dV$$

$$P_2 - P_1 = \int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{V_1}^{V_2} f(V)dV$$

$$dP = f(V)dV + g(T)dT$$

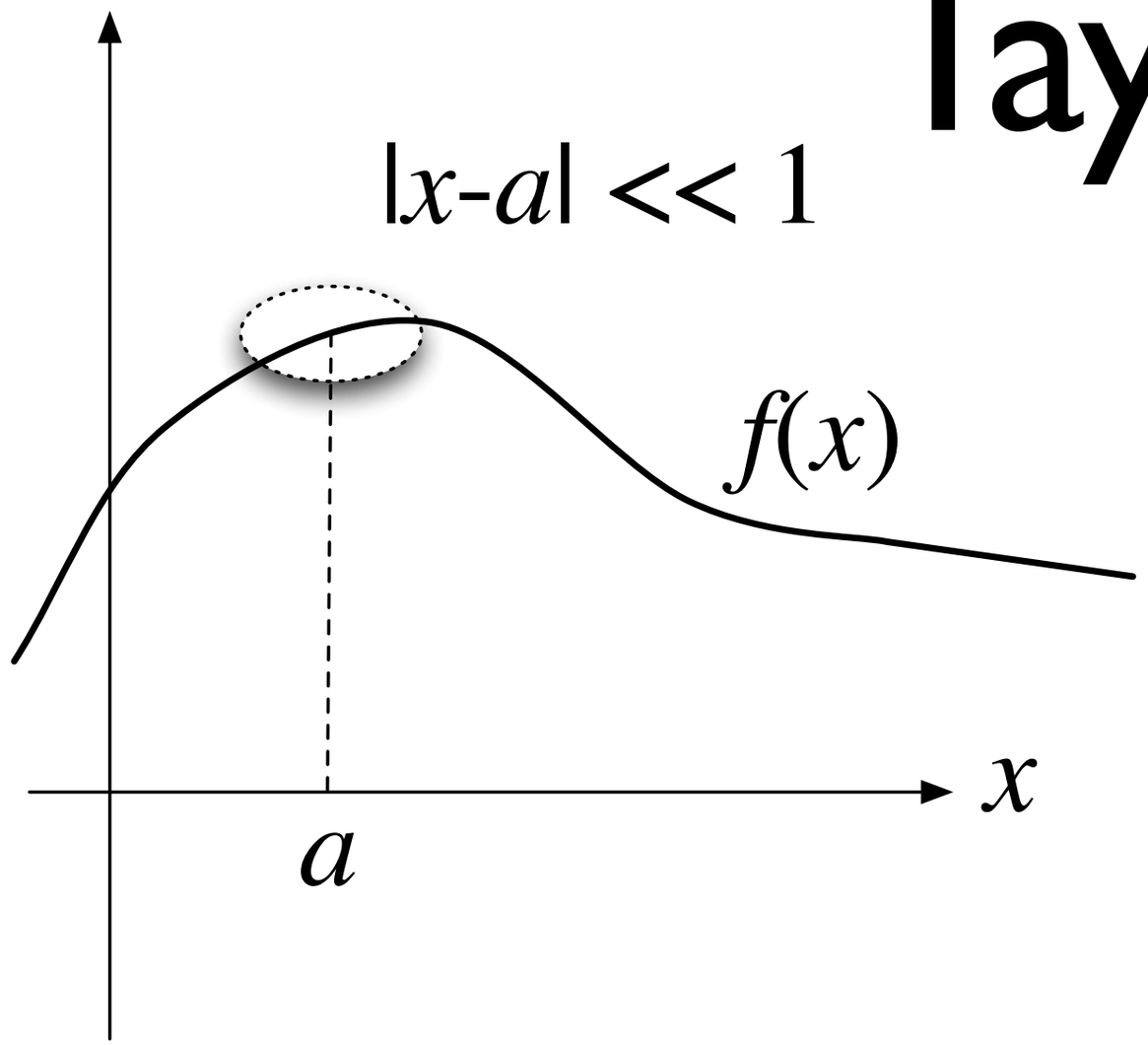


Path I: $dT = 0, \quad \int_{P_0}^{P_1} dP = \int_{V_0}^{V} f(V)dV, \;\; P_1 - P_0 = \int_{V_0}^{V} f(V)dV$

Path II: $dV = 0, \quad \int_{P_1}^{P} dP = \int_{T_0}^{T} g(T)dT, \;\; P - P_1 = \int_{T_0}^{T} g(T)dT$

Path I+II: $$P - P_0 = \int_{V_0}^{V} f(V)dV + \int_{T_0}^{T} g(T)dT$$

Taylor展開



$$f(x) \simeq a_0 + a_1(x-a) + a_2(x-a)^2 + a_3(x-a)^3 + a_4(x-a)^4 + \ldots + a_n(x-a)^n$$

と書けるとする。何故？

$$|x\text{-}a| = 0.1 = 10^{-1}$$

$$|x\text{-}a|^2 = 0.1^2 = 10^{-2}$$

$$|x\text{-}a|^3 = 0.1^3 = 10^{-3}$$

$$|x\text{-}a|^4 = 0.1^4 = 10^{-4}$$

$$|x\text{-}a|^5 = 0.1^5 = 10^{-5}$$

$$|x\text{-}a|^6 = 0.1^6 = 10^{-6}$$

$$=0.000001$$

.

.

.

$f(x)$を微分する

$$
\begin{aligned}
f'(x) &= a_1 + 2a_2(x-a) + 3a_3(x-a)^2 + 4a_4(x-a)^3 + \ldots + na_n(x-a)^{n-1} \\
f''(x) &= 2a_2 + 3 \times 2a_3(x-a) + 4 \times 3a_4(x-a)^2 + \ldots + n(n-1)a_n(x-a)^{n-2} \\
f'''(x) &= 3 \times 2a_3 + 4 \times 3 \times 2a_4(x-a) + \ldots + n(n-1)(n-1)a_n(x-a)^{n-3} \\
f''''(x) &= 4 \times 3 \times 2a_4 + \ldots + n(n-1)(n-2)(n-3)a_n(x-a)^{n-4} \\
f^{(n)}(x) &= n!a_n
\end{aligned}
$$

$x = a$を入れる

$f(x)$を微分する

$$
\begin{aligned}
f'(x) &= a_1 + 2a_2(x-a) + 3a_3(x-a)^2 + 4a_4(x-a)^3 + \ldots + na_n(x-a)^{n-1} \\
f''(x) &= 2a_2 + 3\times 2a_3(x-a) + 4\times 3a_4(x-a)^2 + \ldots + n(n-1)a_n(x-a)^{n-2} \\
f'''(x) &= 3\times 2a_3 + 4\times 3\times 2a_4(x-a) + \ldots + n(n-1)(n-1)a_n(x-a)^{n-3} \\
f''''(x) &= 4\times 3\times 2a_4 + \ldots + n(n-1)(n-2)(n-3)a_n(x-a)^{n-4} \\
f^{(n)}(x) &= n!a_n
\end{aligned}
$$

$x=a$を入れる

$$
\begin{aligned}
a_1 &= f'(a), \quad a_2 = \frac{1}{2!}f''(a), \quad a_3 = \frac{1}{3!}f'''(a), \quad a_4 = \frac{1}{4!}f''''(a), \quad a_n = \frac{1}{n!}f^{(n)}(a) \\
f(x) &\simeq f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{1}{2!}f''(a)(x-a)^2 + \frac{1}{3!}f'''(a)(x-a)^3 + \ldots + \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)(x-a)^n
\end{aligned}
$$

In the case that $a = 0$ we get Maclaurin expansion

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 ... + \frac{1}{(n-1)!}f^{(n-1)}(0)x^{n-1} + R_n$$

examples: around $x = 0$

In the case that $a = 0$ we get Maclaurin expansion

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 ... + \frac{1}{(n-1)!}f^{(n-1)}(0)x^{n-1} + R_n$$

examples: around $x = 0$

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 ... + \frac{1}{n!}x^n + ...$$

$$e^{ix} = 1 + ix - \frac{1}{2!}x^2 - \frac{1}{3!}ix^3 + \frac{1}{4!}x^4 + \frac{1}{5!}ix^5 ...$$

$$\cos(x) = 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 ..., \quad \sin(x) = x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 ..., \quad \text{then we have} \quad e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

In the case that $a = 0$ we get Maclaurin expansion

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 ... + \frac{1}{(n-1)!}f^{(n-1)}(0)x^{n-1} + R_n$$

examples: around $x = 0$

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 ... + \frac{1}{n!}x^n + ...$$

$$e^{ix} = 1 + ix - \frac{1}{2!}x^2 - \frac{1}{3!}ix^3 + \frac{1}{4!}x^4 + \frac{1}{5!}ix^5 ...$$

$$\cos(x) = 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 ..., \quad \sin(x) = x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 ..., \quad \text{then we have} \quad e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

$$(e^x)' = e^x$$

$$(e^{ax})' = ae^{ax}, (e^{ax})'' = a^2e^{ax}, ... \ (e^{ax})^{(n)} = a^ne^{ax}$$

$$(\cos x)' = -\sin x, (\cos x)'' = -\cos x, (\cos x)''' = \sin x, (\cos x)'''' = \cos x$$

$$(\sin x)' = \cos x, (\sin x)'' = -\sin x, (\cos x)''' = -\cos x, (\sin x)'''' = \sin x$$

$$e^{ax} = e^0 + ae^0x + \frac{1}{2!}a^2e^0x^2 + ... = 1 + ax + \frac{1}{2}a^2x^2 + ...$$

$$\frac{1}{1+ax} = \frac{1}{1+0} + (-1)\frac{a}{(1+0)^2}x + \frac{1}{2!}(-1)(-2)\frac{a^2}{(1+0)^3}x^2 + ...$$

$$= 1 - ax + a^2x^2 + ...$$

$$\ln(1+ax) = \ln(1+0) + \frac{a}{1+0}x + \frac{1}{2!}(-1)\frac{a^2}{(1+0)^2}x^2 + ...$$

$$= ax - \frac{a^2x^2}{2} + ...$$

$$\ln(1 \pm x) \simeq \ln(1+0) + \frac{\pm x}{1 \pm 0} - \frac{1}{2!}\frac{(\pm x)^2}{(1 \pm 0)^2} + \frac{2}{3!}\frac{(\pm x)^2}{(1 \pm 0)^3} - \frac{2 \times 3}{4!}\frac{(\pm x)^4}{(1 \pm 0)^4}$$

$$= \pm x - \frac{1}{2}(\pm x)^2 + \frac{1}{3}(\pm x)^3 - \frac{1}{4}(\pm x)^4$$

上の e^{ix} の展開では，$x << 1$ のところで展開した。より一般に $x = x_0$ の回りでの展開ではどうなるのであろうか？$x_0 = x_1 + dx, \quad dx << 1$ とする。

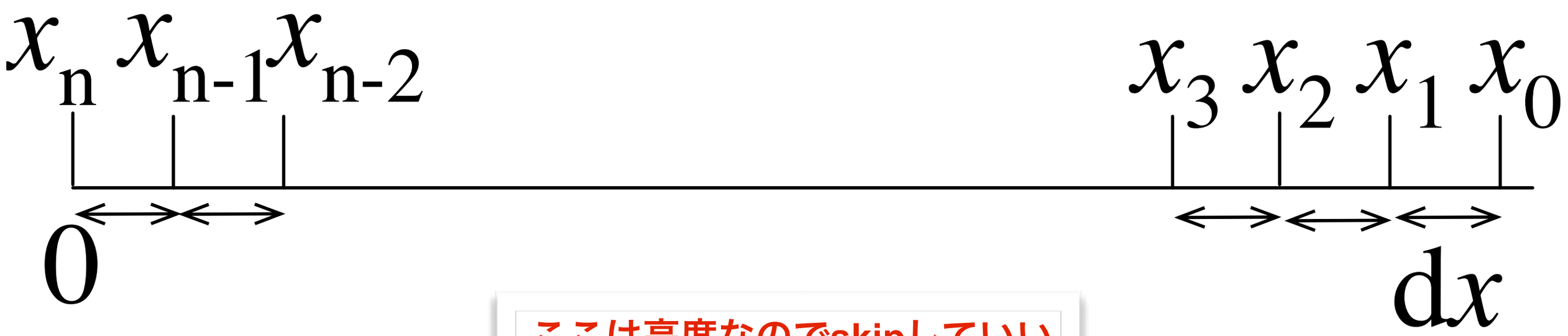
$$e^{ix_0} \quad = \quad e^{i(x_1+dx)} = e^{ix_1}e^{idx} = e^{ix_1}[1 + idx - \frac{1}{2!}(dx)^2 - ...] = e^{ix_1}[\cos(dx) + i\sin(dx)]$$

となる。同様に，$x_1 = x_2 + dx, x_2 = x_3 + dx, ..., \ x_{n-1} = x_n + dx, \ 0 = x_n = x_0 - ndx, \quad x_0 = ndx$

$$e^{ix_1} \quad = \quad e^{ix_2}[\cos(dx) + i\sin(dx)], \quad e^{ix_0} = e^{ix_2}[\cos(dx) + i\sin(dx)]^2$$

$$...$$

$$e^{ix_{n-1}} \quad = \quad e^{ix_n}[\cos(dx) + i\sin(dx)], \quad e^{ix_0} = e^{ix_n}[\cos(dx) + i\sin(dx)]^n = [\cos(dx) + i\sin(dx)]^n$$



ここは高度なのでskipしていい

$$[\cos(dx) + i\sin(dx)]^2 = \cos^2(dx) - \sin^2(dx) + 2i\cos(dx)\sin(dx) = \cos(2dx) + i\sin(2dx)$$

$$\begin{aligned}
[\cos(dx) + i\sin(dx)]^3 &= [\cos(2dx) + i\sin(2dx)][\cos(dx) + i\sin(dx)] \\
&= \cos(2dx)\cos(dx) - \sin(2dx)\sin(dx) + i[\sin(2dx)\cos(dx) + \sin(dx)\cos(2dx)] \\
&= \cos(3dx) + i\sin(3dx) \\
&\ldots \\
[\cos(dx) + i\sin(dx)]^n &= \cos(ndx) + i\sin(ndx) = \cos(x_0) + i\sin(x_0) \\
e^{ix_0} &= \cos(x_0) + i\sin(x_0)
\end{aligned}$$

ここは高度なのでskipしていい

$\ln x$の計算の方法:電卓内部でどう計算している？

x を e でn回割って, $y = \dfrac{x}{e^n}$

が以下のようになるようにする。

$$0.5 < y < 1.5$$

$$\ln y = \ln x - \ln e^n, \quad \ln x = n + \ln y$$

$$y = 1 \pm z \quad (z < 0.5)$$

ここは高度なのでskipしていい

$$\ln y = \ln(1 \pm z) \simeq (\pm z) - \frac{1}{2}(\pm z)^2 + \frac{1}{3}(\pm z)^3 - \frac{1}{4}(\pm z)^4 + \frac{1}{5}(\pm z)^5 - \frac{1}{6}(\pm z)^6 + \ldots$$

は, (ある桁まで)収束する。

スターリングの公式: Stirling's formula

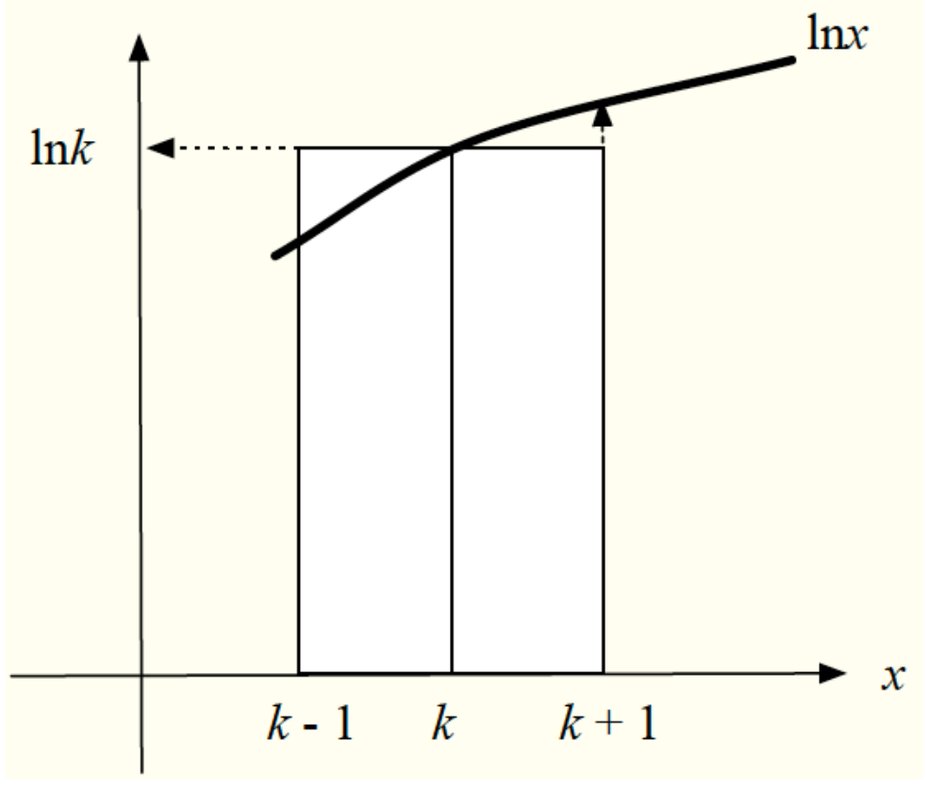
Masahiro Yamamoto

4:50pm June 11, 2011

スターリングの公式 $\ln N! \simeq N \ln N - N, (N >> 1)$ [1]を導く。

$$\ln N! \quad = \quad \ln[N(N-1)(N-2)...321] = \sum_{k=1}^{N} \ln k \tag{1}$$

図に示すように $\ln x$ は x の単調増加関数である。図中の 2 つの長方形の面積と積分の関係より，k を整数とし



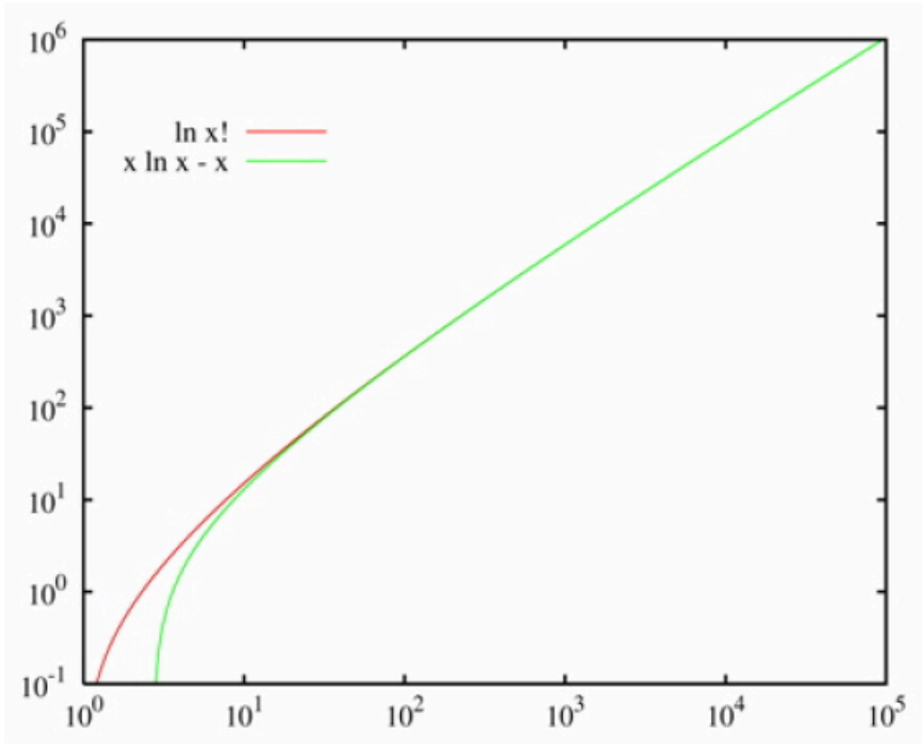


Figure 1: k vs $\ln k$(left), $\ln N!$ vs $N \ln N - N$(right)

て，以下の関係が成り立つことがわかる。

$$\begin{aligned}\int_{k-1}^{k} dx \ln x &\leq [k-(k-1)]\ln k, \quad [(k+1)-k]\ln k \leq \int_{k}^{k+1} dx \ln x \\ \int_{k-1}^{k} dx \ln x &\leq \ln k \leq \int_{k}^{k+1} dx \ln x\end{aligned}$$

$k=1$ から $k=N$ まで和をとると

$$\int_{0}^{N} dx \ln x \leq \sum_{k=1}^{N} \ln k \leq \int_{1}^{N+1} dx \ln x$$

部分積分をつかうと[2],

$$\begin{aligned}\int_{0}^{N} dx \ln x &= \int_{0}^{N} dx (x)' \ln x = [x\ln x]_0^N - \int_0^N x(1/x)dx = N\ln N - N \\ \int_{1}^{N+1} dx \ln x &= [x\ln x]_1^{N+1} - \int_1^{N+1} x(1/x)dx = (N+1)\ln(N+1) - N\end{aligned}$$

---

[1] ゆるい版の式。詳しくは田崎晴明「統計力学 1」の付録を参照のこと。

[2] $(fg)' = f'g + fg', fg = \int f'g + \int fg', \int f'g = fg - \int fg'$

故に，$N >> 1$ の時,

$$\ln N! \simeq N \ln N - N$$

以下のようにもあらわすことができる。

$$\begin{aligned} e^{\ln N!} &= e^{\ln N^N} e^{-N} \\ N! &= N^N e^{-N} = \left(\frac{N}{e}\right)^N \end{aligned}$$

以上の近似式はより正確には,

$$N! \quad = \quad \sqrt{2\pi N}\left(\frac{N}{e}\right)^N \tag{10}$$

となるがこれを示そう。

$$N\ln N - N \quad \leq \quad \ln N! \leq (N+1)\ln(N+1) - N \tag{11}$$

今，$\ln N! \simeq (N+1/2)\ln N - N$ と「あたり」をつけ，そのずれを以下の様に定義する。

$$d_N \quad \equiv \quad \ln N! - [(N+1/2)\ln N - N] \tag{12}$$

$N+1$ の時との差をとると

$$d_{N+1} - d_N \quad = \quad \ln(N+1) - (N+3/2)\ln(N+1) + (N+1) + (N+1/2)\ln N - N \tag{13}$$

$$= \quad -(N+1/2)\ln\frac{N+1}{N} + 1 = -(N+1/2)\ln(1+\frac{1}{N}) + 1 \tag{14}$$

$$= \quad -(N+1/2)[1/N - 1/(2N^2) + 1/(3N^3) - 1/(4N^4)...] + 1 \tag{15}$$

$$= \quad -[1 + 1/(2N) - 1/(2N) - 1/(4N^2) + 1/(3N^2) + O(N^{-3})] + 1 \tag{16}$$

$$= \quad -\frac{1}{12N^2} + O(N^{-3}) \tag{17}$$

$$d_{N+1} \quad = \quad d_N - \frac{1}{12N^2} + O(N^{-3}) \tag{18}$$

差 d_N はある値 C に収束する。従って,

$$\ln N! \quad = \quad (N+1/2)\ln N - N + C \tag{19}$$

$$N! \quad = \quad e^C\sqrt{N}\left(\frac{N}{e}\right)^N \tag{20}$$

$e^C = \sqrt{2\pi}$ となることが，二項分布からガウス分布を求める中心極限定理のところで証明される。(小針，確率・統計入門)

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx, \quad I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2} dy$$

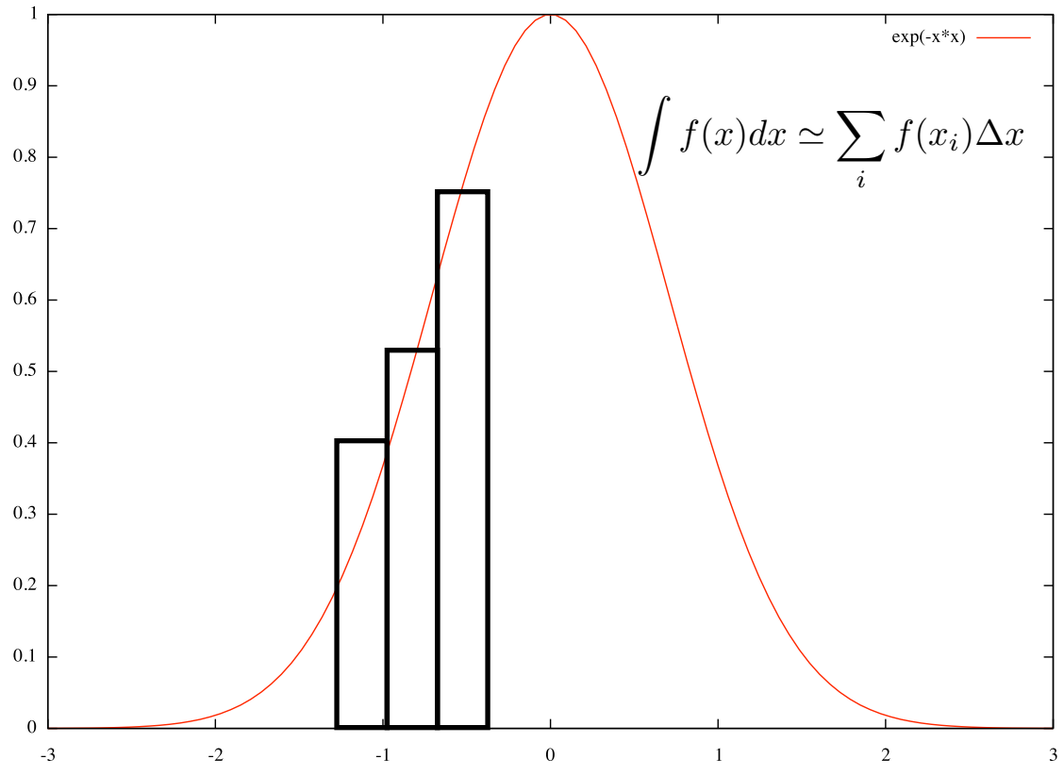
$$I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy e^{-a(x^2+y^2)} = \int_0^{\infty} r dr \int_0^{2\pi} d\theta e^{-ar^2}$$

$$R = r^2, \quad dR = 2rdr$$

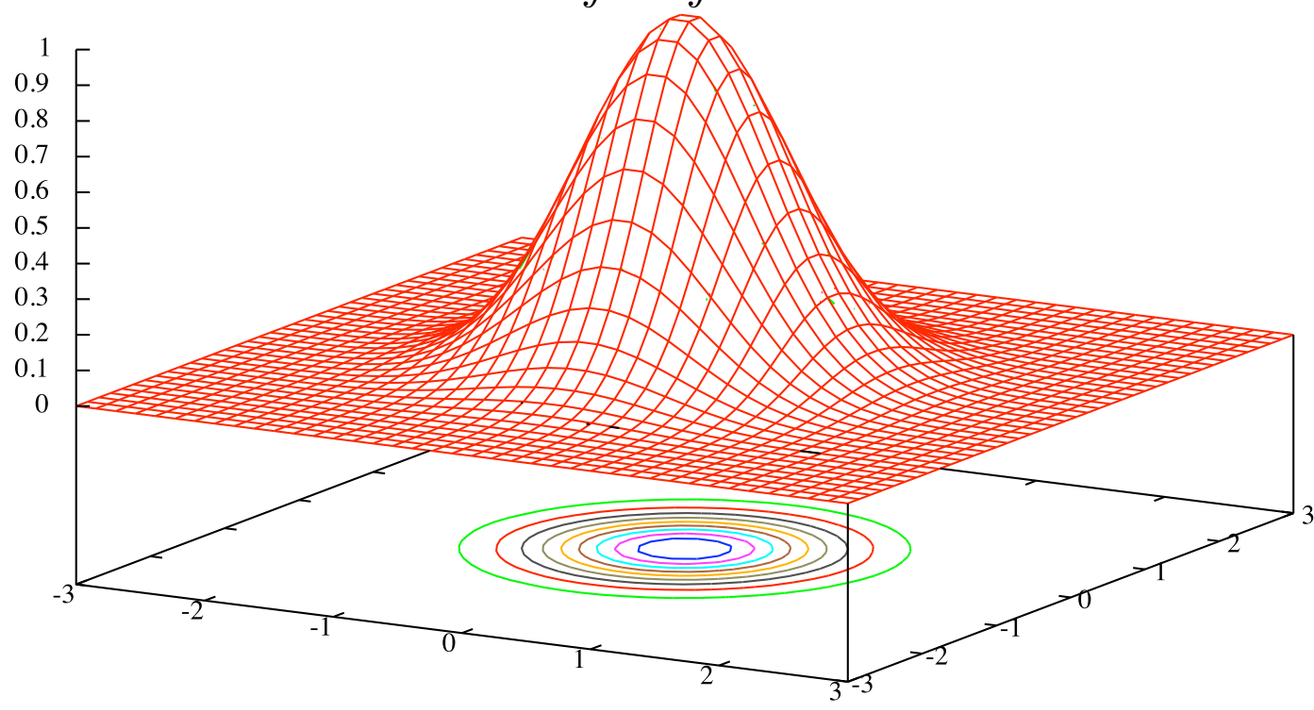
$$I^2 = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} dR \int_0^{2\pi} d\theta e^{-aR} = \pi \left[-\frac{1}{a} e^{-aR} \right]_0^{\infty} = \frac{\pi}{a}$$

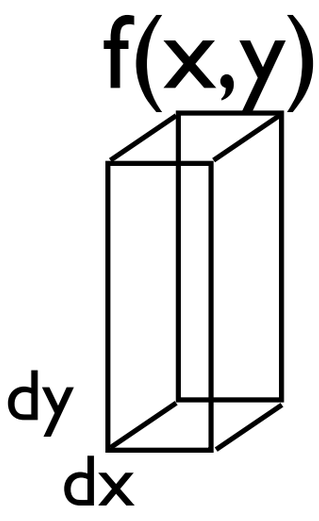
$$I = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

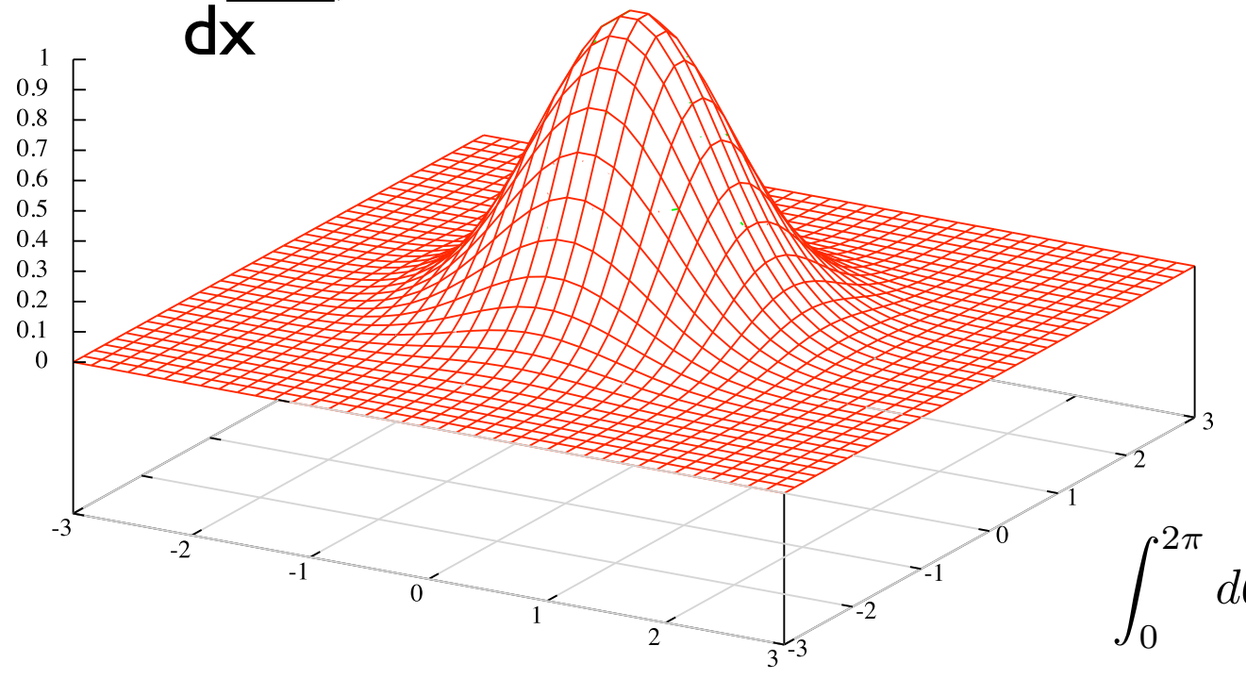
$$
\begin{aligned}
I &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2}\,dx, \quad I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2}\,dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2}\,dy \\
I^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dxdy e^{-a(x^2+y^2)} = \int_0^{\infty} rdr \int_0^{2\pi} d\theta e^{-ar^2} \\
R &= r^2, \quad dR = 2rdr \\
I^2 &= \frac{1}{2}\int_0^{\infty} dR \int_0^{2\pi} d\theta e^{-aR} = \pi\left[-\frac{1}{a}e^{-aR}\right]_0^{\infty} = \frac{\pi}{a} \\
I &= \sqrt{\frac{\pi}{a}}
\end{aligned}
$$

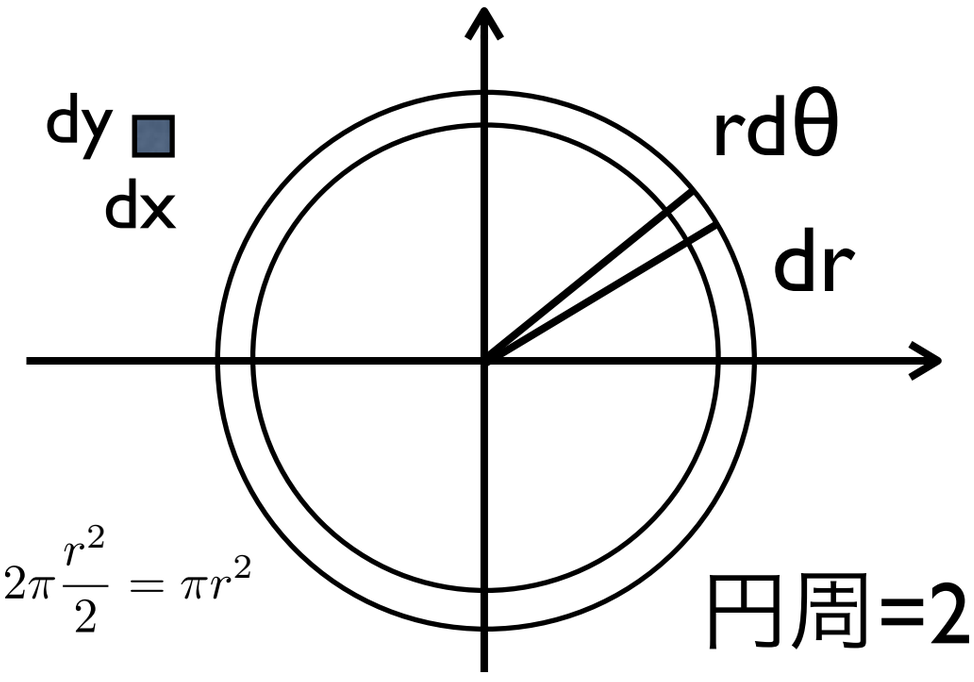


$$\begin{aligned}\int\int f(x,y)dxdy &\simeq \sum_i\sum_j f(x_i,y_j)\Delta x\Delta y \\ &= \sum_i\sum_j f(x_i,y_j)\Delta S \\ &= \sum_i\sum_j f(r_i,\theta_j)\Delta S \\ &= \int d\theta\int drrf(r,\theta)\end{aligned}$$









$$\int_0^{2\pi} d\theta\int_0^r rdr = 2\pi\frac{r^2}{2} = \pi r^2$$

円周=2πr

$$
\begin{aligned}
xe^{-ax^2} &= \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
(fg)' &= f'g + fg', \qquad \int f'g = fg - \int fg'
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\int_0^\infty dx x e^{-ax^2} &= \frac{-1}{2a}[e^{-ax^2}]_0^\infty = \frac{1}{2a} \\
\int_{-\infty}^\infty dx x e^{-ax^2} &= 0, \qquad \int_{-\infty}^\infty \text{odd} \times \text{even} = 0
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\int_{-\infty}^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \int_{-\infty}^\infty dx x \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
&= \frac{-1}{2a}\left[e^{-ax^2}x\right]_{-\infty}^\infty + \frac{1}{2a}\int_{-\infty}^\infty dx e^{-ax^2}x' = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \\
\int_0^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \frac{1}{4a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}
\end{aligned}
$$

$$
\int_{-\infty}^\infty dx x^3 e^{-ax^2} = 0
$$

$$
\begin{aligned}
xe^{-ax^2} &= \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
(fg)' &= f'g + fg', \qquad \int f'g = fg - \int fg' \\
\int_0^\infty dx x e^{-ax^2} &= \frac{-1}{2a}[e^{-ax^2}]_0^\infty = \frac{1}{2a} \\
\int_{-\infty}^\infty dx x e^{-ax^2} &= 0, \qquad \int_{-\infty}^\infty \text{odd} \times \text{even} = 0
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\int_{-\infty}^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \int_{-\infty}^\infty dx x \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
&= \frac{-1}{2a}\left[e^{-ax^2}x\right]_{-\infty}^\infty + \frac{1}{2a}\int_{-\infty}^\infty dx e^{-ax^2}x' = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \\
\int_0^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \frac{1}{4a}\sqrt{\frac{\pi}{a}}
\end{aligned}
$$

$$
\int_{-\infty}^\infty dx x^3 e^{-ax^2} = 0
$$

$$
\begin{aligned}
xe^{-ax^2} &= \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
(fg)' &= f'g + fg', \qquad \int f'g = fg - \int fg' \\
\int_0^\infty dx x e^{-ax^2} &= \frac{-1}{2a}[e^{-ax^2}]_0^\infty = \frac{1}{2a} \\
\int_{-\infty}^\infty dx x e^{-ax^2} &= 0, \qquad \int_{-\infty}^\infty \text{odd} \times \text{even} = 0 \\
\int_{-\infty}^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \int_{-\infty}^\infty dx x \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
&= \frac{-1}{2a}\left[e^{-ax^2}x\right]_{-\infty}^\infty + \frac{1}{2a}\int_{-\infty}^\infty dx e^{-ax^2}x' = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \\
\int_0^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \frac{1}{4a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \\
\int_{-\infty}^\infty dx x^3 e^{-ax^2} &= 0
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
xe^{-ax^2} &= \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
(fg)' &= f'g + fg', \qquad \int f'g = fg - \int fg' \\
\int_0^\infty dx x e^{-ax^2} &= \frac{-1}{2a}[e^{-ax^2}]_0^\infty = \frac{1}{2a} \\
\int_{-\infty}^\infty dx x e^{-ax^2} &= 0, \qquad \int_{-\infty}^\infty \text{odd} \times \text{even} = 0 \\
\int_{-\infty}^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \int_{-\infty}^\infty dx x \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
&= \frac{-1}{2a}\left[e^{-ax^2}x\right]_{-\infty}^\infty + \frac{1}{2a}\int_{-\infty}^\infty dx e^{-ax^2}x' = \frac{1}{2a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \\
\int_0^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \frac{1}{4a}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \\
\int_{-\infty}^\infty dx x^3 e^{-ax^2} &= 0
\end{aligned}
$$

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty dx x^3 e^{-ax^2} &= \int_0^\infty dx x^2 \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
&= \frac{-1}{2a}\left[e^{-ax^2}x^2\right]_0^\infty + \frac{1}{2a}\int_0^\infty dx e^{-ax^2}(x^2)' = \frac{1}{a}\int_0^\infty dx x e^{-ax^2} = \frac{1}{2a^2}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^\infty dx x^4 e^{-ax^2} &= \int_{-\infty}^\infty dx x^3 \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
&= \frac{-1}{2a}\left[e^{-ax^2}x^3\right]_{-\infty}^\infty + \frac{3}{2a}\int_{-\infty}^\infty dx e^{-ax^2}x^2 = \frac{3}{4a^2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \\
\int_0^\infty dx x^4 e^{-ax^2} &= \frac{3}{8a^2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
\int_0^\infty dx x^3 e^{-ax^2} &= \int_0^\infty dx x^2 \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
&= \frac{-1}{2a}\left[e^{-ax^2}x^2\right]_0^\infty + \frac{1}{2a}\int_0^\infty dx e^{-ax^2}(x^2)' = \frac{1}{a}\int_0^\infty dx x e^{-ax^2} = \frac{1}{2a^2} \\
\int_{-\infty}^\infty dx x^4 e^{-ax^2} &= \int_{-\infty}^\infty dx x^3 \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\
&= \frac{-1}{2a}\left[e^{-ax^2}x^3\right]_{-\infty}^\infty + \frac{3}{2a}\int_{-\infty}^\infty dx e^{-ax^2}x^2 = \frac{3}{4a^2}\sqrt{\frac{\pi}{a}} \\
\int_0^\infty dx x^4 e^{-ax^2} &= \frac{3}{8a^2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}
\end{aligned}
$$

反応速度論

未だ研究途上

数学：微分方程式

計算機で数値解を求めるのが普通

- 平衡論：静の世界（死の世界）
  反応物と生成物の間の関係
  完成した学問（熱力学・統計力学）

- 反応速度論：動の世界（生の世界）
  反応の素過程（細かく分けることのできる最小反応単位）について解かないといけない
  未完成の学問？！(絶対反応速度論）

数学の復習を少々！

eってなんなん？

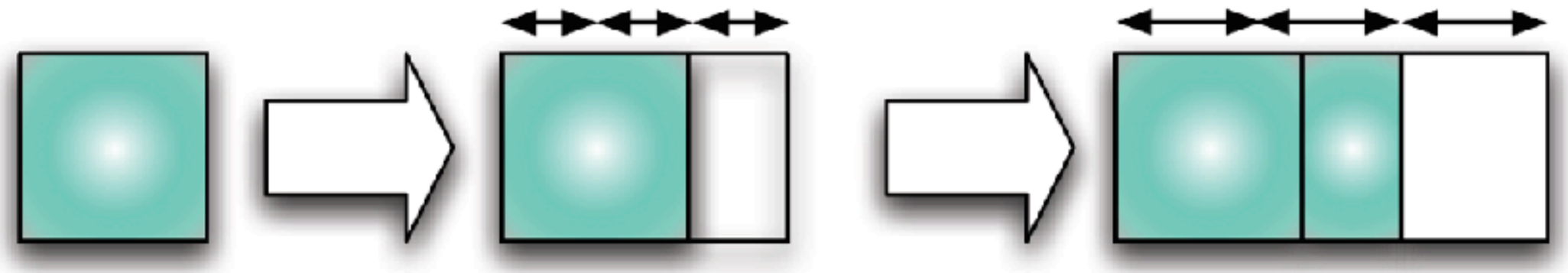
eの定義

eの定義：金利編

年利（金利） 100 %

元本　1年後　元本 利息

途中で解約しても同じ利率で日割りしてくれるなら，どうする？



半年後　1+1/2　半年後　(1+1/2)(1+1/2)

= 2.25

$=(1+1/2)^2$

あれ増えた！じゃ，毎日解約・契約を繰り返したた１年後どうなる？

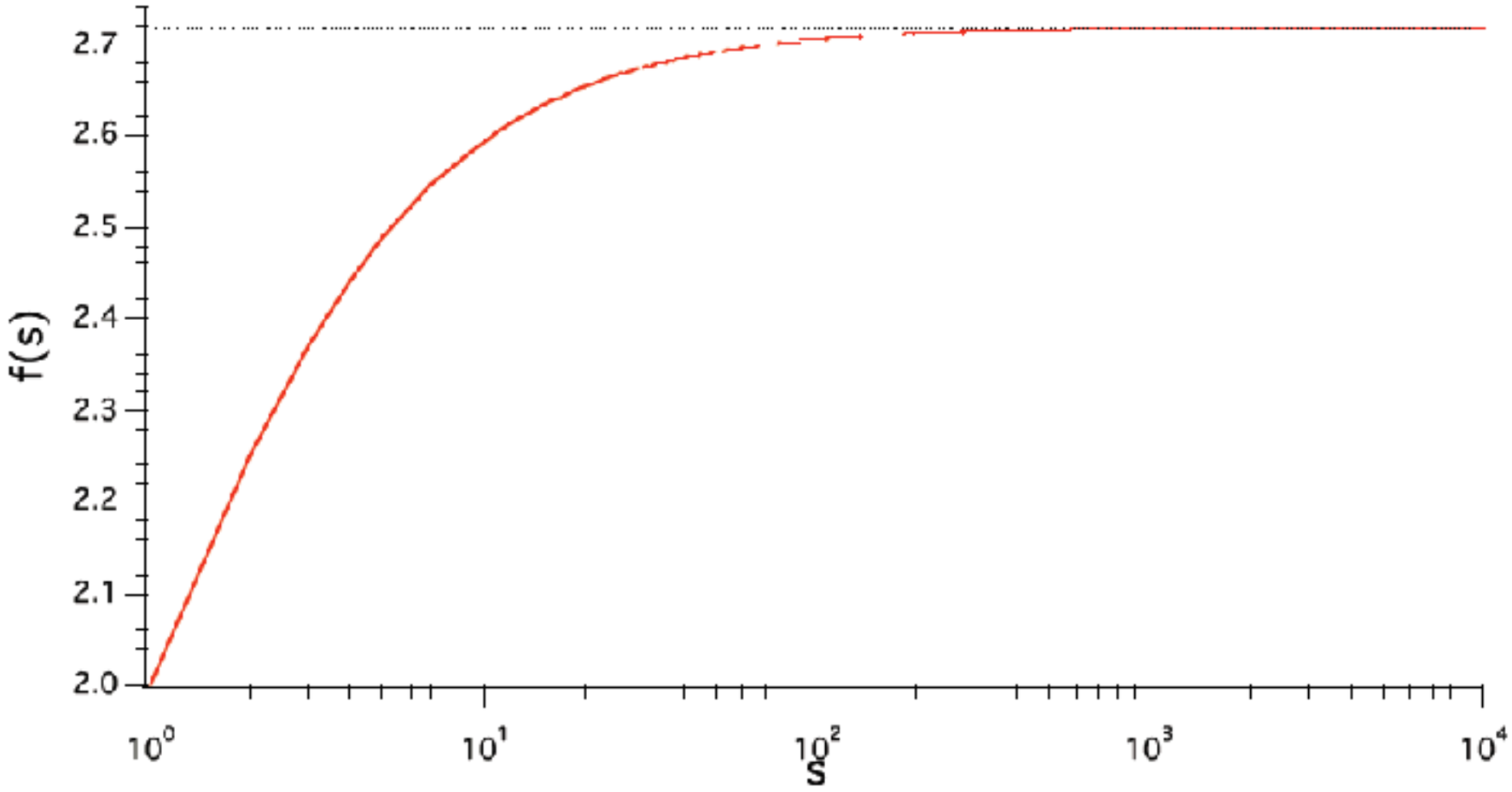
$$(1+\frac{1}{365})^{365}=2.7145...$$

さらに増えた。もっと細かくしたらどうなるんだろうか？次式で定義されるsとf(s)をプロットしてみよう。

$$f(s)=(1+\frac{1}{s})^{s} \qquad s\longrightarrow\infty$$

横軸は対数であるが，$f(s)$はある値に収束する。

この値が自然対数の底eである。



$$e \equiv \lim_{s \to \infty} (1 + \frac{1}{s})^s = 2.71828182845905...$$

フナヒトハシフタハシヒトハシフタハシ

鮒一箸二箸一箸二箸

e^xのxをひろう関数は？

$\exp(x) \equiv e^x$　とも書く

$$\log_e x \equiv \ln x$$

ラテン語: ***l**ogarithmus **n**aturalis* であること

を強調して、特に $\ln x$ と記すこともある。

対数 logarithm

底　base

底eの場合
自然対数
natural
logarithm

$$\log_e e^x \equiv \ln e^x = x$$

$$x = 1,\ \ln e = 1$$

$$\ln e^x = x = x \ln e$$

$$x + y = \ln e^{x+y} = \ln (e^x e^y)$$

$$x + y = \ln e^x + \ln e^y, \qquad e^x = A,\ e^y = B$$

$$\ln(AB) = \ln A + \ln B$$

$$x - y = \ln e^{x-y} = \ln(e^x / e^y)$$

$$x - y = \ln e^x - \ln e^y$$

$$\ln(A/B) = \ln A - \ln B$$

$$u = e^x \Longrightarrow \ln u = \ln e^x = x$$

$$u^c = (e^x)^c = e^{xc}$$

$$\ln u^c = \ln e^{xc} = cx = c \ln e^x = c \ln u$$

$$\ln u^c = c \ln u$$

$e^{\ln x} = y$
両辺のlnをとる

$\ln(e^{\ln x}) = \ln y$
$= \ln x$ なので

$$e^{\ln x} = x$$

底(base)の変換　$\log_{10} \Leftrightarrow \ln$

1)

$$
\begin{aligned}
x &= e^y \\
\ln x &= \ln e^y = y \ln e = y \\
\log_{10} x &= y \log_{10} e = (\log_{10} e) \ln x \\
\log_{10} e &= 0.43429448..., \quad \frac{1}{\log_{10} e} = 2.302585...
\end{aligned}
$$

2)

$$
\begin{aligned}
x &= 10^y \\
\log_{10} x &= y, \quad \ln x = y \ln 10 \\
\ln x &= (\ln 10) \log_{10} x \\
\ln 10 &= 2.302585..., \quad \frac{1}{\ln 10} = 0.43429448...
\end{aligned}
$$

微分しても元に戻る関数？

e^xしかない！

微分しても元に戻る関数は，自然現象を説明するための微分方程式の解としてよく出てくる。なぜ微分しても元に戻るのか証明する必要がある。

ここから証明

$$\frac{de^x}{dx} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{x+\Delta x} - e^x}{\Delta x} = e^x \left(\lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x} \right)$$

置き換え

eの定義

$$e = \lim_{s\to\infty}\left(1+\frac{1}{s}\right)^{s} = \lim_{u\to 0}(1+u)^{\frac{1}{u}}, \quad u = \frac{1}{s}$$

自然対数をとる

$$\ln e = 1 = \ln[\lim_{u\to 0}(1+u)^{\frac{1}{u}}] = \lim_{u\to 0}\ln(1+u)^{\frac{1}{u}}$$

$$= \lim_{u\to 0}\frac{1}{u}\ln(1+u)$$

以下の置き換えを行う

$$\ln(1+u) = \Delta x,\ e^{\ln(1+u)} = 1+u = e^{\Delta x}$$

$$u = e^{\Delta x} - 1,\ u\to 0 \Rightarrow\ \Delta x \to 0$$

$$1 = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\Delta x}{e^{\Delta x}-1}, \quad 1 = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{e^{\Delta x}-1}{\Delta x}$$

$$\frac{de^x}{dx} = e^x \underbrace{\left(\lim_{\Delta x \to 0} \frac{e^{\Delta x} - 1}{\Delta x} \right)}_{=1} = e^x$$

$$\boxed{\frac{de^x}{dx} = e^x}$$

微分したら元に戻る関数

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x} = f, \quad \frac{\mathrm{d}f}{f} = \mathrm{d}x$$

$$\begin{aligned}
\int \frac{1}{f}\mathrm{d}f &= \int \frac{\mathrm{d}\ln f}{\mathrm{d}f}\mathrm{d}f = \ln f \\
&= \int \mathrm{d}x = x + c \\
\ln f &= x + c \\
e^{\ln f} &= e^{x+c}, \quad f = e^c e^x = Ae^x
\end{aligned}$$

$\dfrac{\mathrm{d}e^{Ax}}{\mathrm{d}x}$:

$$X = Ax, \quad \frac{\mathrm{d}e^{Ax}}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}e^{X}}{\mathrm{d}X}\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}x} = e^{X}A = Ae^{Ax}$$

$\dfrac{\mathrm{d}e^{Ax^2}}{\mathrm{d}x}$:

$$X = Ax^2, \quad \frac{\mathrm{d}e^{Ax^2}}{\mathrm{d}x} = \frac{\mathrm{d}e^{X}}{\mathrm{d}X}\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}x} = e^{X}(2Ax) = 2Axe^{Ax^2}$$

別解2 $\frac{\mathrm{d}b^x}{\mathrm{d}x}$ で微分して元に戻るのはb=eであることを示そう

$$\frac{\mathrm{d}b^x}{\mathrm{d}x} = \lim_{\Delta x \to 0} \frac{b^{x+\Delta x} - b^x}{\Delta x}$$

$$= b^x \lim_{\Delta x \to 0} \frac{b^{\Delta x} - 1}{\Delta x}$$

$$1 = \lim_{h \to 0} \frac{b^h - 1}{h}, \quad b^h = 1 + h, \quad b = \lim_{h \to 0} (1+h)^{\frac{1}{h}}$$

$$h = \frac{1}{s}, \quad b = \lim_{s \to \infty} (1 + \frac{1}{s})^s = e$$

$$\frac{d\ln x}{dx} = \frac{1}{x} \quad \text{の証明}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d\ln x}{dx} &= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(x+\Delta x)-\ln x}{\Delta x} \\
&= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln\frac{x+\Delta x}{x}}{\Delta x} = \lim_{\Delta x\to 0}\frac{\ln(1+\frac{\Delta x}{x})}{\Delta x} \\
&= \lim_{\Delta x\to 0}\frac{1}{x}\frac{x}{\Delta x}\ln(1+\frac{\Delta x}{x}) \\
&= \frac{1}{x}\lim_{\Delta x\to 0}\ln(1+\frac{\Delta x}{x})^{\frac{x}{\Delta x}} \\
&= \frac{1}{x}\lim_{s\to\infty}\ln(1+\frac{1}{s})^{s}, \quad s = x/\Delta x \\
&= \frac{1}{x}\ln e = \frac{1}{x}
\end{aligned}$$

化学反応の時間依存性は反応速度式(rate law)で
あらわされる

$$\nu_{\mathrm{A}}\mathrm{A(g)} + \nu_{\mathrm{B}}\mathrm{B(g)} \rightleftharpoons \nu_{\mathrm{Y}}\mathrm{Y(g)} + \nu_{\mathrm{Z}}\mathrm{Z(g)}$$

$$\begin{aligned} n_{\mathrm{A}}(t) &= n_{\mathrm{A0}} - \nu_{\mathrm{A}}\xi(t), \quad n_{\mathrm{B}} = n_{\mathrm{B0}} - \nu_{\mathrm{B}}\xi(t) \\ n_{\mathrm{Y}}(t) &= n_{\mathrm{Y0}} + \nu_{\mathrm{Y}}\xi(t), \quad n_{\mathrm{Z}}(t) = n_{\mathrm{Z0}} + \nu_{\mathrm{Z}}\xi(t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dn_{\mathrm{A}}(t)}{dt} &= -\nu_{\mathrm{A}}\frac{d\xi(t)}{dt} \\ \frac{dn_{\mathrm{B}}(t)}{dt} &= -\nu_{\mathrm{B}}\frac{d\xi(t)}{dt} \\ \frac{dn_{\mathrm{Y}}(t)}{dt} &= \nu_{\mathrm{Y}}\frac{d\xi(t)}{dt} \\ \frac{dn_{\mathrm{Z}}(t)}{dt} &= \nu_{\mathrm{Z}}\frac{d\xi(t)}{dt} \end{aligned}$$

例 $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$

$$\nu_{\mathrm{A}}\mathrm{A(g)} + \nu_{\mathrm{B}}\mathrm{B(g)} \rightleftharpoons \nu_{\mathrm{Y}}\mathrm{Y(g)} + \nu_{\mathrm{Z}}\mathrm{Z(g)}$$

$$n_{\mathrm{A}}(t) = n_{\mathrm{A0}} - \nu_{\mathrm{A}}\xi(t), \quad n_{\mathrm{B}} = n_{\mathrm{B0}} - \nu_{\mathrm{B}}\xi(t)$$
$$n_{\mathrm{Y}}(t) = n_{\mathrm{Y0}} + \nu_{\mathrm{Y}}\xi(t), \quad n_{\mathrm{Z}}(t) = n_{\mathrm{Z0}} + \nu_{\mathrm{Z}}\xi(t)$$

$$\frac{dn_{\mathrm{A}}(t)}{dt} = -\nu_{\mathrm{A}}\frac{d\xi(t)}{dt}$$
$$\frac{dn_{\mathrm{B}}(t)}{dt} = -\nu_{\mathrm{B}}\frac{d\xi(t)}{dt}$$
$$\frac{dn_{\mathrm{Y}}(t)}{dt} = \nu_{\mathrm{Y}}\frac{d\xi(t)}{dt}$$
$$\frac{dn_{\mathrm{Z}}(t)}{dt} = \nu_{\mathrm{Z}}\frac{d\xi(t)}{dt}$$

例 $NO_2(g)$ + $CO(g)$ → $CO_2(g)$ + $NO(g)$

$$\nu_{\mathrm{A}}\mathrm{A(g)} + \nu_{\mathrm{B}}\mathrm{B(g)} \rightleftharpoons \nu_{\mathrm{Y}}\mathrm{Y(g)} + \nu_{\mathrm{Z}}\mathrm{Z(g)}$$

物質量（モル数）はある時間tで

$$n_{\mathrm{A}}(t) = n_{\mathrm{A0}} - \nu_{\mathrm{A}}\xi(t), \quad n_{\mathrm{B}} = n_{\mathrm{B0}} - \nu_{\mathrm{B}}\xi(t)$$

$$n_{\mathrm{Y}}(t) = n_{\mathrm{Y0}} + \nu_{\mathrm{Y}}\xi(t), \quad n_{\mathrm{Z}}(t) = n_{\mathrm{Z0}} + \nu_{\mathrm{Z}}\xi(t)$$

$$\frac{dn_{\mathrm{A}}(t)}{dt} = -\nu_{\mathrm{A}}\frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\mathrm{B}}(t)}{dt} = -\nu_{\mathrm{B}}\frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\mathrm{Y}}(t)}{dt} = \nu_{\mathrm{Y}}\frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\mathrm{Z}}(t)}{dt} = \nu_{\mathrm{Z}}\frac{d\xi(t)}{dt}$$

例 $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$

$$\nu_{\mathrm{A}}\mathrm{A(g)} + \nu_{\mathrm{B}}\mathrm{B(g)} \rightleftharpoons \nu_{\mathrm{Y}}\mathrm{Y(g)} + \nu_{\mathrm{Z}}\mathrm{Z(g)}$$

物質量（モル数）はある時間tで

$$n_{\mathrm{A}}(t) = n_{\mathrm{A0}} - \nu_{\mathrm{A}}\xi(t), \quad n_{\mathrm{B}} = n_{\mathrm{B0}} - \nu_{\mathrm{B}}\xi(t)$$

$$n_{\mathrm{Y}}(t) = n_{\mathrm{Y0}} + \nu_{\mathrm{Y}}\xi(t), \quad n_{\mathrm{Z}}(t) = n_{\mathrm{Z0}} + \nu_{\mathrm{Z}}\xi(t)$$

ゼロは初期（反応前）の物質量，ξは反応進行度

$$\frac{dn_{\mathrm{A}}(t)}{dt} = -\nu_{\mathrm{A}}\frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\mathrm{B}}(t)}{dt} = -\nu_{\mathrm{B}}\frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\mathrm{Y}}(t)}{dt} = \nu_{\mathrm{Y}}\frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\mathrm{Z}}(t)}{dt} = \nu_{\mathrm{Z}}\frac{d\xi(t)}{dt}$$

例 $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$

$$\nu_{\mathrm{A}}\mathrm{A(g)} + \nu_{\mathrm{B}}\mathrm{B(g)} \rightleftharpoons \nu_{\mathrm{Y}}\mathrm{Y(g)} + \nu_{\mathrm{Z}}\mathrm{Z(g)}$$

物質量（モル数）はある時間tで

$$n_{\mathrm{A}}(t) = n_{\mathrm{A0}} - \nu_{\mathrm{A}}\xi(t), \quad n_{\mathrm{B}} = n_{\mathrm{B0}} - \nu_{\mathrm{B}}\xi(t)$$

$$n_{\mathrm{Y}}(t) = n_{\mathrm{Y0}} + \nu_{\mathrm{Y}}\xi(t), \quad n_{\mathrm{Z}}(t) = n_{\mathrm{Z0}} + \nu_{\mathrm{Z}}\xi(t)$$

ゼロは初期（反応前）の物質量，ξは反応進行度

物質量の時間変化は

$$\frac{dn_{\mathrm{A}}(t)}{dt} = -\nu_{\mathrm{A}}\frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\mathrm{B}}(t)}{dt} = -\nu_{\mathrm{B}}\frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\mathrm{Y}}(t)}{dt} = \nu_{\mathrm{Y}}\frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{dn_{\mathrm{Z}}(t)}{dt} = \nu_{\mathrm{Z}}\frac{d\xi(t)}{dt}$$

体積V一定を仮定すれば

Vで割ると

$$\frac{1}{V}\frac{dn_{\mathrm{A}}(t)}{dt} = \frac{d[A]}{dt} = -\frac{\nu_{\mathrm{A}}}{V}\frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{1}{V}\frac{dn_{\mathrm{B}}(t)}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = -\frac{\nu_{\mathrm{B}}}{V}\frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{1}{V}\frac{dn_{\mathrm{Y}}(t)}{dt} = \frac{d[Y]}{dt} = \frac{\nu_{\mathrm{Y}}}{V}\frac{d\xi(t)}{dt}$$

$$\frac{1}{V}\frac{dn_{\mathrm{Z}}(t)}{dt} = \frac{d[Z]}{dt} = \frac{\nu_{\mathrm{Z}}}{V}\frac{d\xi(t)}{dt}$$

定義:反応が1単位進行する速度を反応速度vと定義する

$$v(t) = \frac{1}{V}\frac{d\xi(t)}{dt} = -\frac{1}{\nu_{\mathrm{A}}}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\nu_{\mathrm{B}}}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\nu_{\mathrm{Y}}}\frac{d[Y]}{dt} = \frac{1}{\nu_{\mathrm{Z}}}\frac{d[Z]}{dt}$$

↑反応速度　単位[mol dm^{-3} s^{-1}]

reaction rate　vは正の量

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -\nu_{\mathrm{A}} v(t)$$

$$\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = -\nu_{\mathrm{B}} v(t)$$

$$\frac{d[\mathrm{Y}]}{dt} = +\nu_{\mathrm{Y}} v(t)$$

$$\frac{d[\mathrm{Z}]}{dt} = +\nu_{\mathrm{Z}} v(t)$$

$$v(t) = -\frac{1}{\nu_{\mathrm{A}}}\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -\frac{1}{\nu_{\mathrm{B}}}\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} \quad \text{:reactants}$$

$$= +\frac{1}{\nu_{\mathrm{Y}}}\frac{d[\mathrm{Y}]}{dt} = +\frac{1}{\nu_{\mathrm{Z}}}\frac{d[\mathrm{Z}]}{dt} \quad \text{:products}$$

$$\nu_{\mathrm{A}}\mathrm{A} \rightarrow \nu_{\mathrm{B}}\mathrm{B}$$

$$n_{\mathrm{A}}(t) = n_{\mathrm{A}0} - \nu_{\mathrm{A}}\xi$$

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}(V[\mathrm{A}])}{\mathrm{d}t} = V\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} + [\mathrm{A}]\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}$$

$$= -\nu_{\mathrm{A}}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}$$

$$v(t) \equiv \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{V\nu_{\mathrm{A}}}\left\{V\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} + [\mathrm{A}]\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}\right\}$$

$$= -\frac{1}{\nu_{\mathrm{A}}}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} - \frac{[\mathrm{A}]}{\nu_{\mathrm{A}}V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{\nu_{\mathrm{A}}}\left\{\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} + [\mathrm{A}]\frac{\mathrm{d}\ln V}{\mathrm{d}t}\right\}$$

体積Vが変化するとすれば

例えば圧力一定

体積の時間変化を考えないといけない

$$n_{\mathrm{B}}(t) = n_{\mathrm{B}0} + \nu_{\mathrm{B}}\xi$$

$$\frac{\mathrm{d}n_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}(V[\mathrm{B}])}{\mathrm{d}t} = V\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} + [\mathrm{B}]\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}$$

$$= \nu_{\mathrm{B}}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}$$

$$v(t) \equiv \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{V\nu_{\mathrm{B}}}\left\{V\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} + [\mathrm{B}]\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}\right\}$$

$$= \frac{1}{\nu_{\mathrm{B}}}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} + \frac{[\mathrm{B}]}{\nu_{\mathrm{B}}V}\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\nu_{\mathrm{B}}}\left\{\frac{\mathrm{d}[\mathrm{B}]}{\mathrm{d}t} + [\mathrm{B}]\frac{\mathrm{d}\ln V}{\mathrm{d}t}\right\}$$

濃度変化だけから

反応速度を決めれない

反応速度$v(t)$は，時間tの反応物の濃度によりあらわされることが明らかとなっている。この関係式を**反応速度式**という。

例：　$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$

$$v(t) = -\frac{1}{2}\frac{d[\mathrm{NO}]}{dt} = -\frac{d[\mathrm{O_2}]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[\mathrm{NO_2}]}{dt}$$

$$v(t) = k[\mathrm{NO}]^2[\mathrm{O_2}]$$

rate constant　　order

ここで，kを**速度定数**, $[X]^m$のmを**次数**という。

mは必ずしも化学量論数ν_A, ν_Bとは一致しておらず

実験で決める量である。

反応次数が化学量論数とは一致しない例

例：　$CH_3CHO(g) \rightarrow CH_4(g) + CO(g)$

$$v(t) = k[\mathrm{CH_3CHO}]^{3/2}$$　Why?　M&S Prob. 29.24

例：　$NO_2(g) + CO(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$

$$v(t) = k[\mathrm{NO_2}]^{2}$$　Why?　M&S　p.1236

kの単位は，反応速度式の形による。

$v = k$　　kの単位　mol dm^{-3} s^{-1}

$v = k$[A]　　kの単位　s^{-1}

$v = k$[A]^2　　kの単位　mol^{-1} dm^3 s^{-1}

２番目の例

全反応 overall reaction

$$\mathrm{NO_2(g) + CO(g) \xrightarrow{k_{obs}} CO_2(g) + NO(g)}$$

素反応 elementary reaction

$$\mathrm{NO_2(g) + NO_2(g) \xrightarrow{k_1} NO_3(g) + NO(g)} \quad (r.d.s.) \qquad (1)$$

$$\mathrm{NO_3(g) + CO(g) \xrightarrow{k_2} CO_2(g) + NO_2(g)} \qquad (2)$$

$v_{(1)} << v_{(2)}$ $v(t) = k_{obs}[NO_2][CO]$とはならず,

$$v(t) = k_{obs}[NO_2]^2 = k_1[NO_2]^2$$

実質(1)の反応をのみ考えればいいので

$$-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{NO_2}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{NO_2}]^2$$

- 素反応にわける
- 速度式の次数は実験的に決める
- 速度定数を決める

反応速度式(rate law)は実験で決めなければならない

反応速度式　$\upsilon = k[\mathrm{A}]^m[\mathrm{B}]^n$

実験で求める未知数は3つ: k, m, n

反応次数m, n を先に決定し,

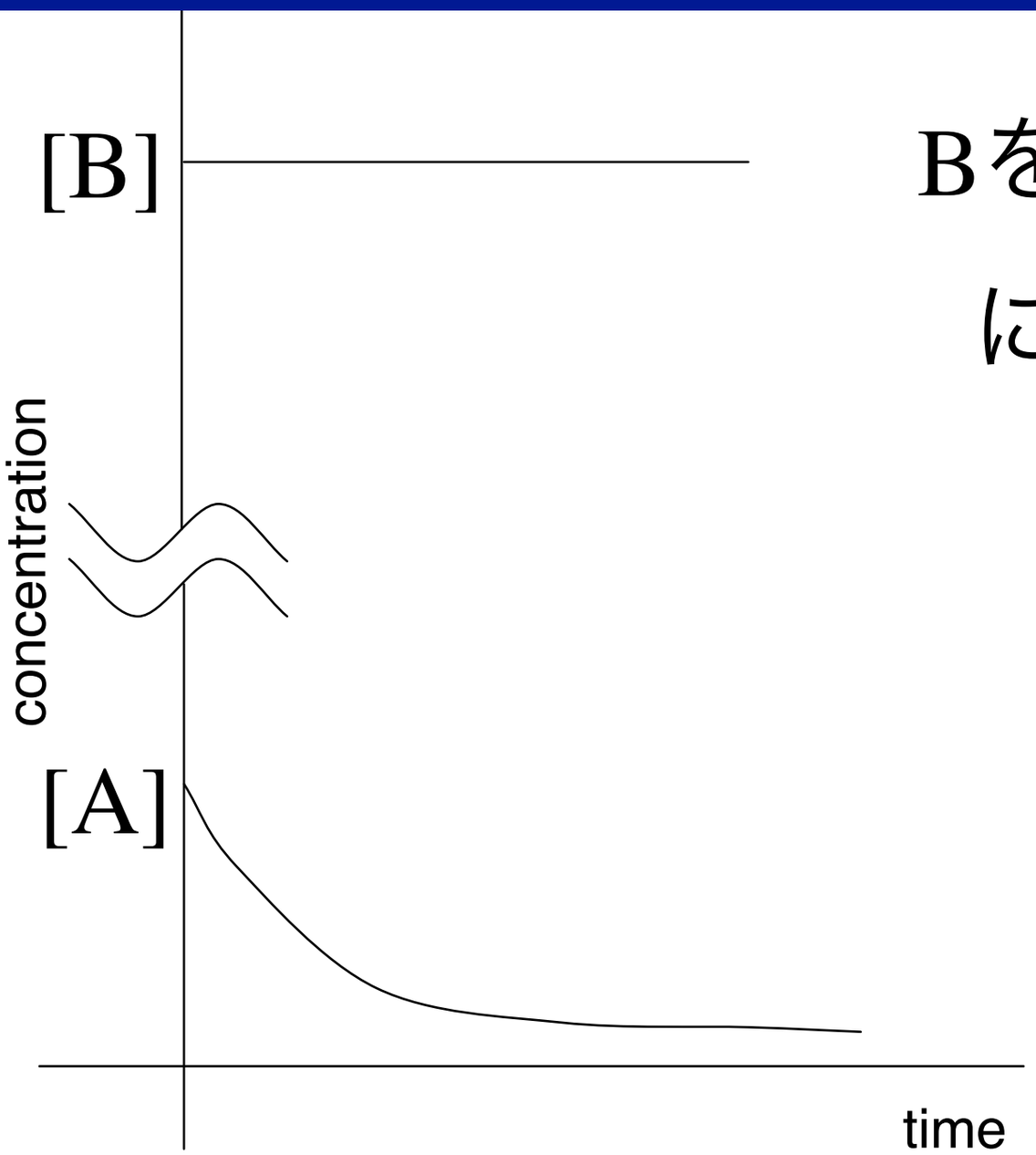
速度定数 kを求める。

孤立化法：method of isolation

初期速度法：method of initial rate

孤立化法： method of isolation

$$\upsilon = k[\mathrm{A}]^m[\mathrm{B}]^n$$



Bを大過剰すなわち [A] << [B] ,

にし$k' = k[\mathrm{B}]^n$を定数とみなす

$\upsilon = k'[\mathrm{A}]^m$ で[A]を変えて

υを測定しmを決める

逆に，Aを大過剰すなわち[A] >> [B]にして ,

$k'' = k[\mathrm{A}]^m$ を定数にみなす

$\upsilon = k''[\mathrm{B}]^n$ で[B]を変えてυを測定しnを決める

初期速度法： method of initial rate

$$t = t_0, \quad v(t_0) = k[\mathrm{A}]_0^m[\mathrm{B}]_0^n$$

$[\mathrm{A}]_0, [\mathrm{B}]_0$: initial concentrations of A and B
初期濃度

$$v_1(t_0) = k[\mathrm{A}]_0^m[\mathrm{B}]_{0,1}^n$$

$$v_2(t_0) = k[\mathrm{A}]_0^m[\mathrm{B}]_{0,2}^n$$

$[\mathrm{B}]_0$ をかえて初期反応速度を測定する

$$\frac{v_1(t_0)}{v_2(t_0)} = \left(\frac{[\mathrm{B}]_{0,1}}{[\mathrm{B}]_{0,2}}\right)^n$$

$$n = \ln\left(\frac{v_1(t_0)}{v_2(t_0)}\right) / \ln\left(\frac{[\mathrm{B}]_{0,1}}{[\mathrm{B}]_{0,2}}\right)$$

$[\mathrm{A}]_0$ をかえて初期反応速度を測定する →mを決定

$$k = \frac{v(t_0)}{[\mathrm{A}]_0^m[\mathrm{B}]_0^n}$$

１次反応の反応物濃度は時間とともに指数関数的に減少する

A→B

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B}$$

実験より１次反応である

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]$$

変数分離

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]} = -kdt$$

$$\frac{d(\ln[\mathrm{A}])}{d[\mathrm{A}]} = \frac{1}{[\mathrm{A}]}$$

$$t = t_0, [\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \rightarrow t = t, [\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]$$

$$\int_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}]} \frac{\mathrm{d}\ln[\mathrm{A}]'}{\mathrm{d}[\mathrm{A}]'}\mathrm{d}[\mathrm{A}]' = \{\ln[\mathrm{A}]'\}_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}]}$$

$$= \ln[\mathrm{A}] - \ln[\mathrm{A}]_0 = \ln\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0}$$

$$\int_{t_0}^{t} -k\mathrm{d}t = -k\left[t'\right]_{t_0}^{t} = -k(t - t_0)$$

A→B

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B}$$

実験より１次反応である

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]$$

変数分離

$$x = [\mathrm{A}], \quad \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -kx$$

最も丁寧に解こう！

$$\frac{\mathrm{d}x}{x} = -k\mathrm{d}t$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln x}{\mathrm{d}x} = \frac{1}{x}, \quad \mathrm{d}(\ln x) = \frac{\mathrm{d}x}{x}, \quad \mathrm{d}(-kt) = \underbrace{\mathrm{d}(-k)}_{=0} t - k\mathrm{d}t$$

$$\mathrm{d}(\ln x) = \mathrm{d}(-kt)$$

$$X = \ln x, \quad T = -kt, \quad \mathrm{d}X = \mathrm{d}T$$

integrate $[\mathrm{A}]_0 \rightarrow [\mathrm{A}], \quad X : \ln[\mathrm{A}]_0 \rightarrow \ln[\mathrm{A}]$

integrate $t_0 \rightarrow t, \quad T : -kt_0 \rightarrow -kt$

$$\int_{\ln[\mathrm{A}]_0}^{\ln[\mathrm{A}]} \mathrm{d}X = \int_{-kt_0}^{-kt} \mathrm{d}T, \quad [X]_{\ln[\mathrm{A}]_0}^{\ln[\mathrm{A}]} = [T]_{-kt_0}^{-kt}$$

$$\ln[\mathrm{A}] - \ln[\mathrm{A}]_0 = -k(t - t_0)$$

$$\ln \frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} = -k(t - t_0)$$

$$e^{\ln \frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0}} = \frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} = e^{-k(t-t_0)}$$

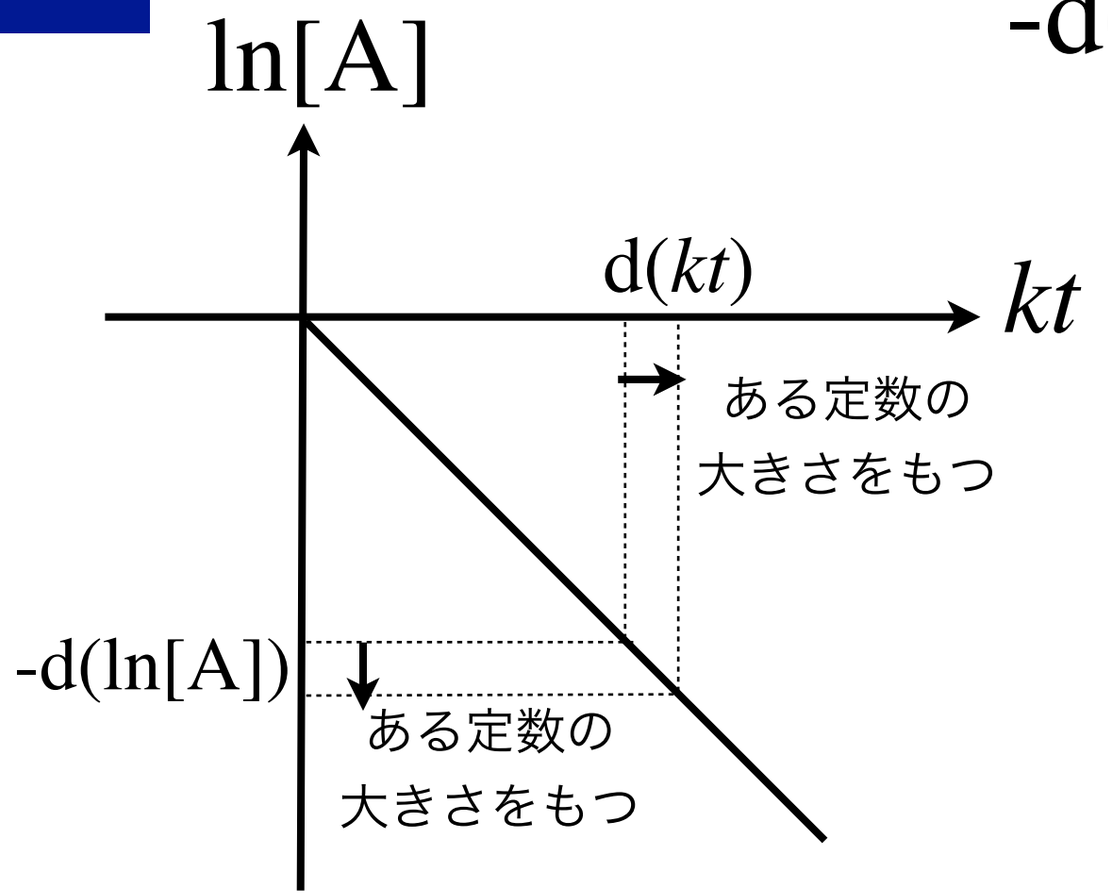
$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-k(t-t_0)}$$

$$[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}] = [\mathrm{B}] - [\mathrm{B}]_0 \quad (\geq 0)$$

$$[\mathrm{A}]_0(1 - e^{-k(t-t_0)}) = [\mathrm{B}] - [\mathrm{B}]_0$$

$$[\mathrm{B}] = [\mathrm{B}]_0 + [\mathrm{A}]_0(1 - e^{-k(t-t_0)})$$

A→B

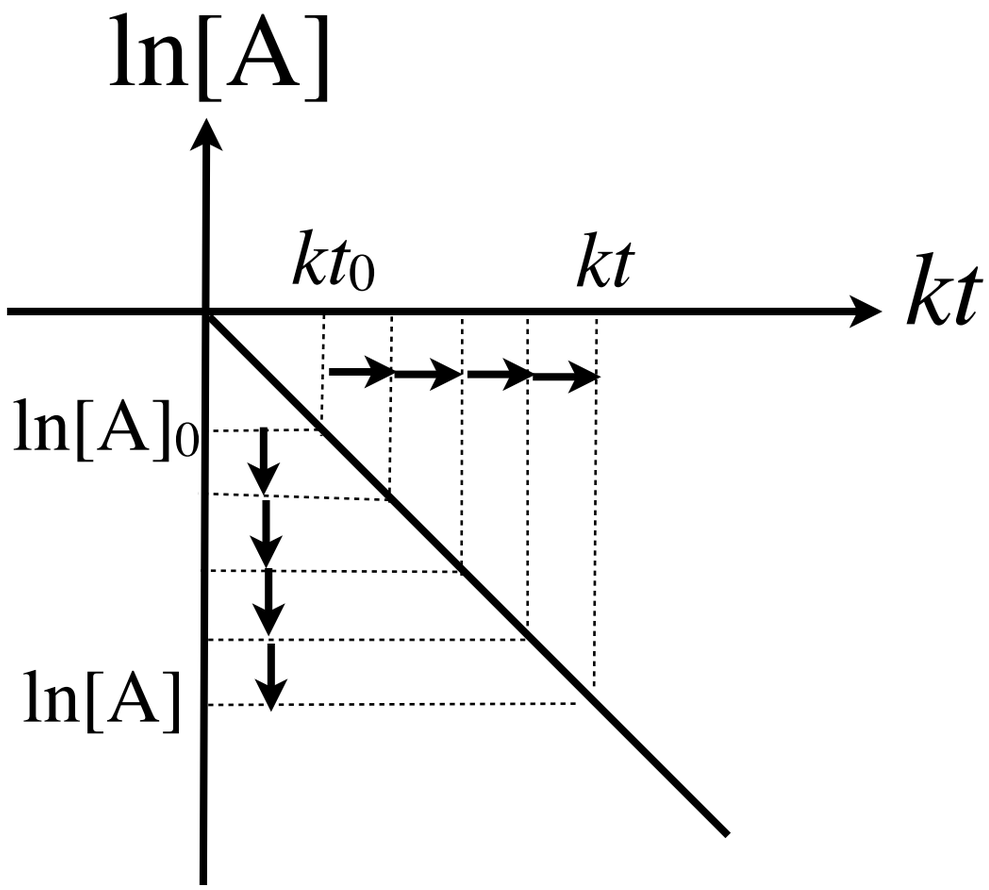


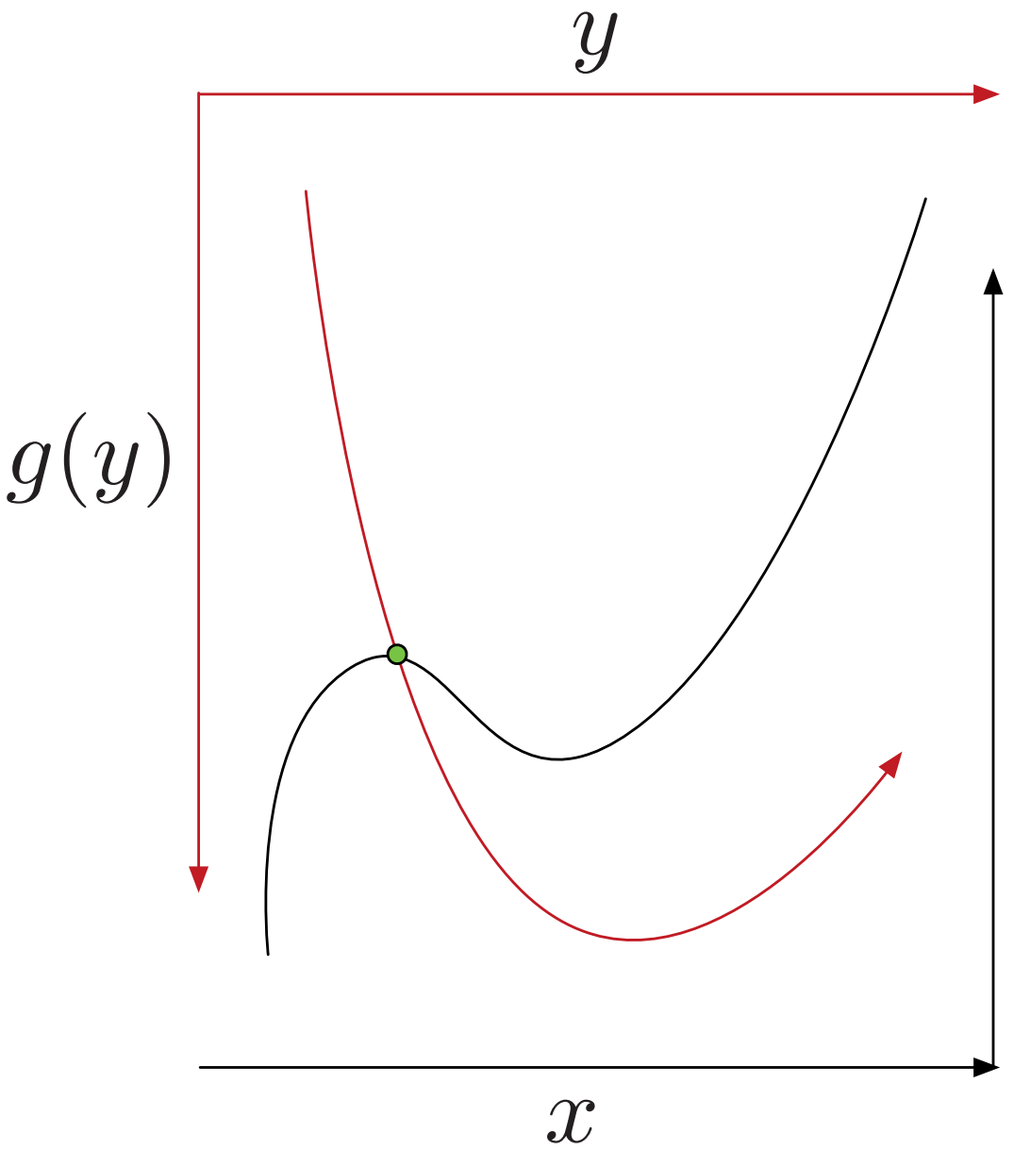
-d(ln[A]) = d(*kt*)=const.

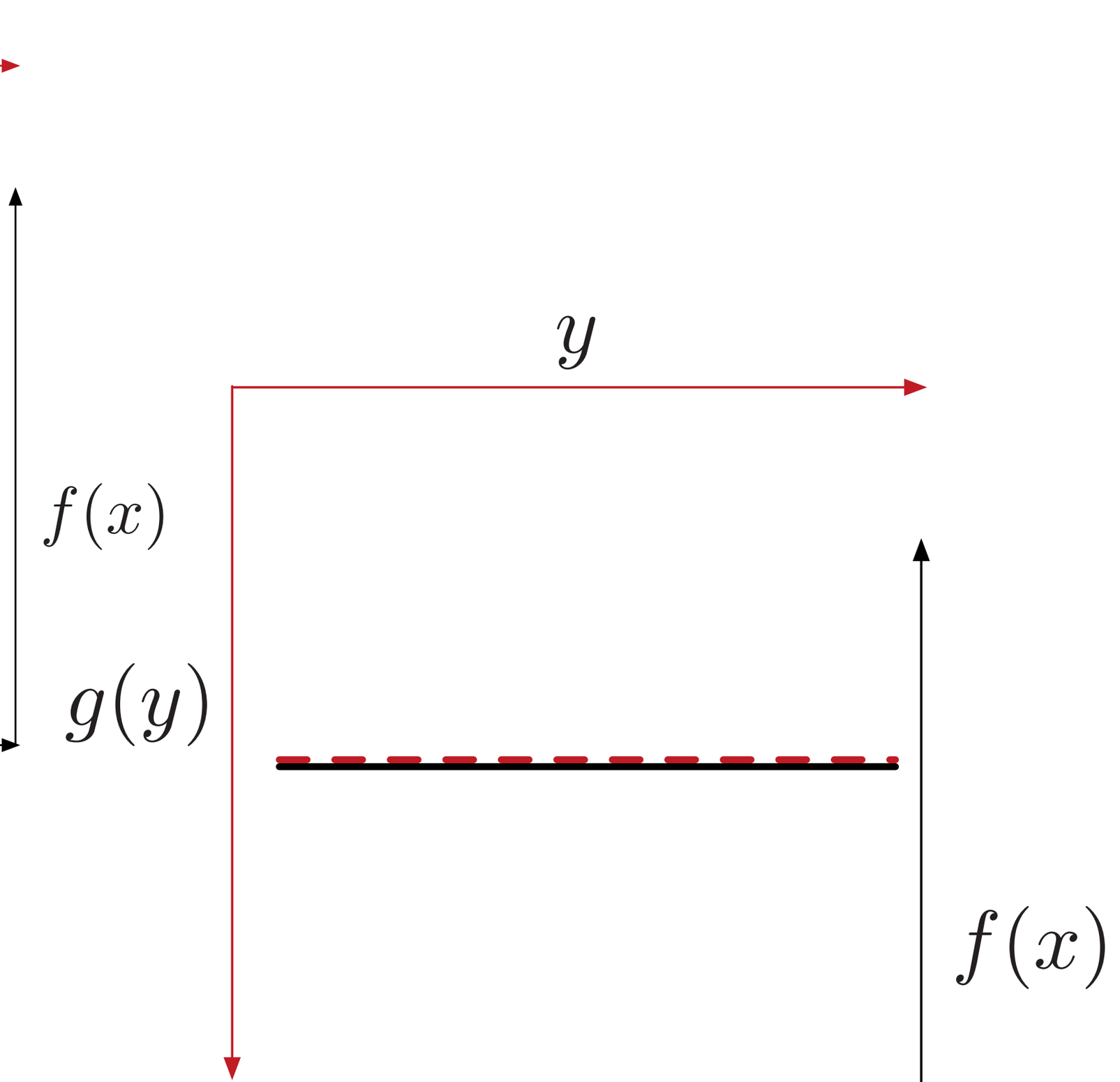
すべての[A],*t*で等号が

成立するのは両辺が

定数の時だけ




y
$g(y)$
x


$f(x)$
$g(y)$
y
$f(x)$
x

別解：　微分しても元に戻る関数はexp(x)なので

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B}$$

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]$$

$$[\mathrm{A}] = \alpha e^{\beta t} \quad \text{とおく}$$

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -\alpha\beta e^{\beta t} = k\alpha e^{\beta t}$$

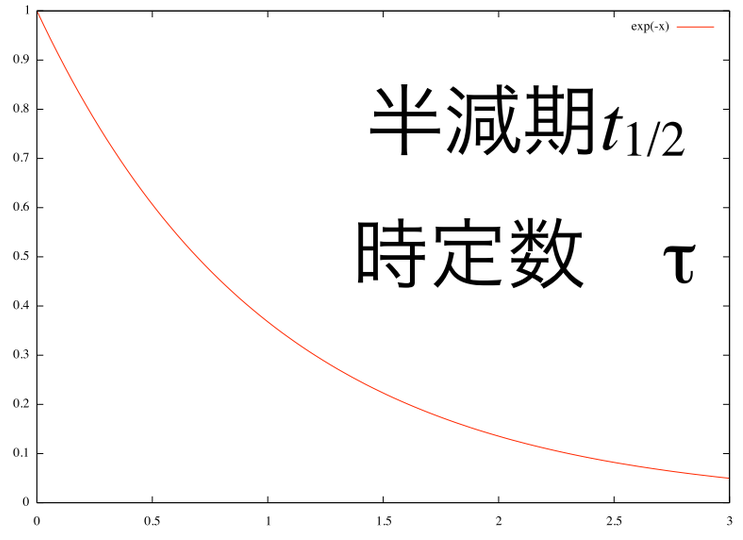
$$\beta = -k$$

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0, \quad t = t_0 \quad \text{なので}$$

$$[\mathrm{A}]_0 = \alpha e^{-kt_0}$$

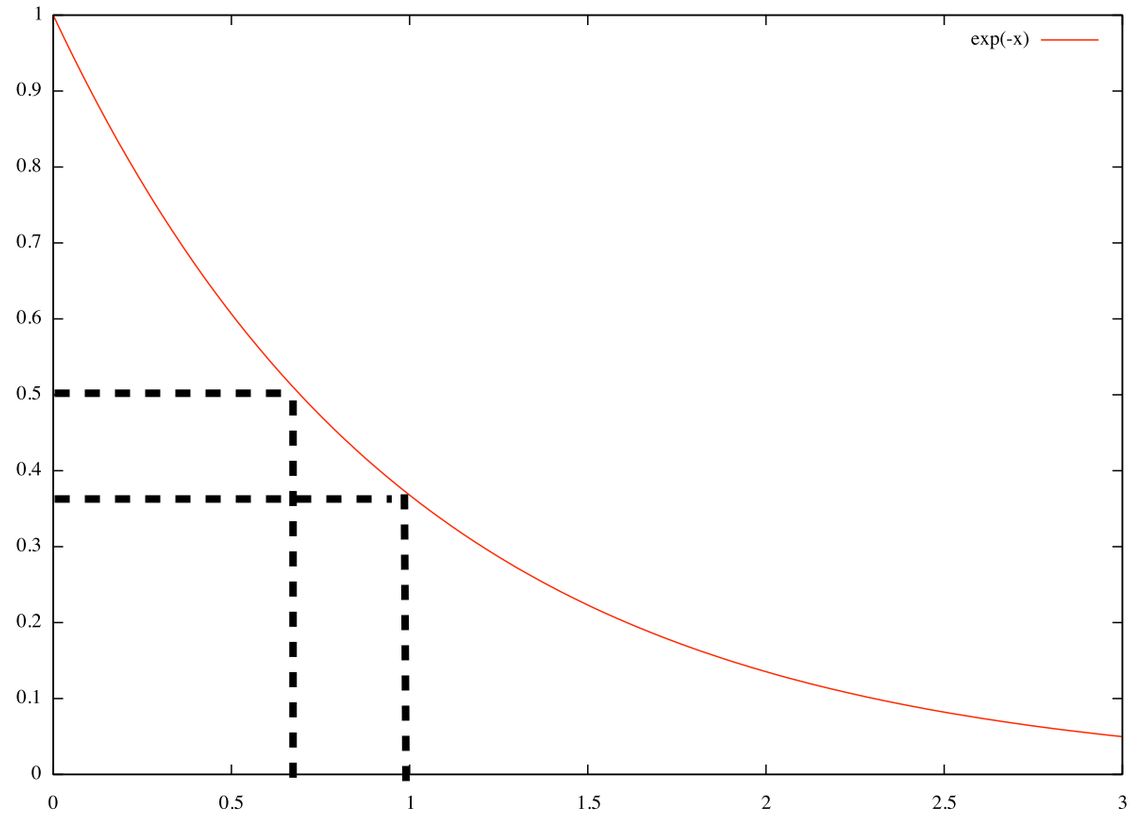
$$\alpha = [\mathrm{A}]_0 e^{kt_0}$$

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-k(t-t_0)}$$



$$[A]/[A]_0 = e^{-1} = 1 / 2.718281828 = 0.368$$

$$k\tau = 1, \quad \tau = k^{-1}$$



$$[A]/[A]_0 = 1 / 2$$

$$\ln(1/2) = -kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \ln(2)/k = 0.6931/k$$

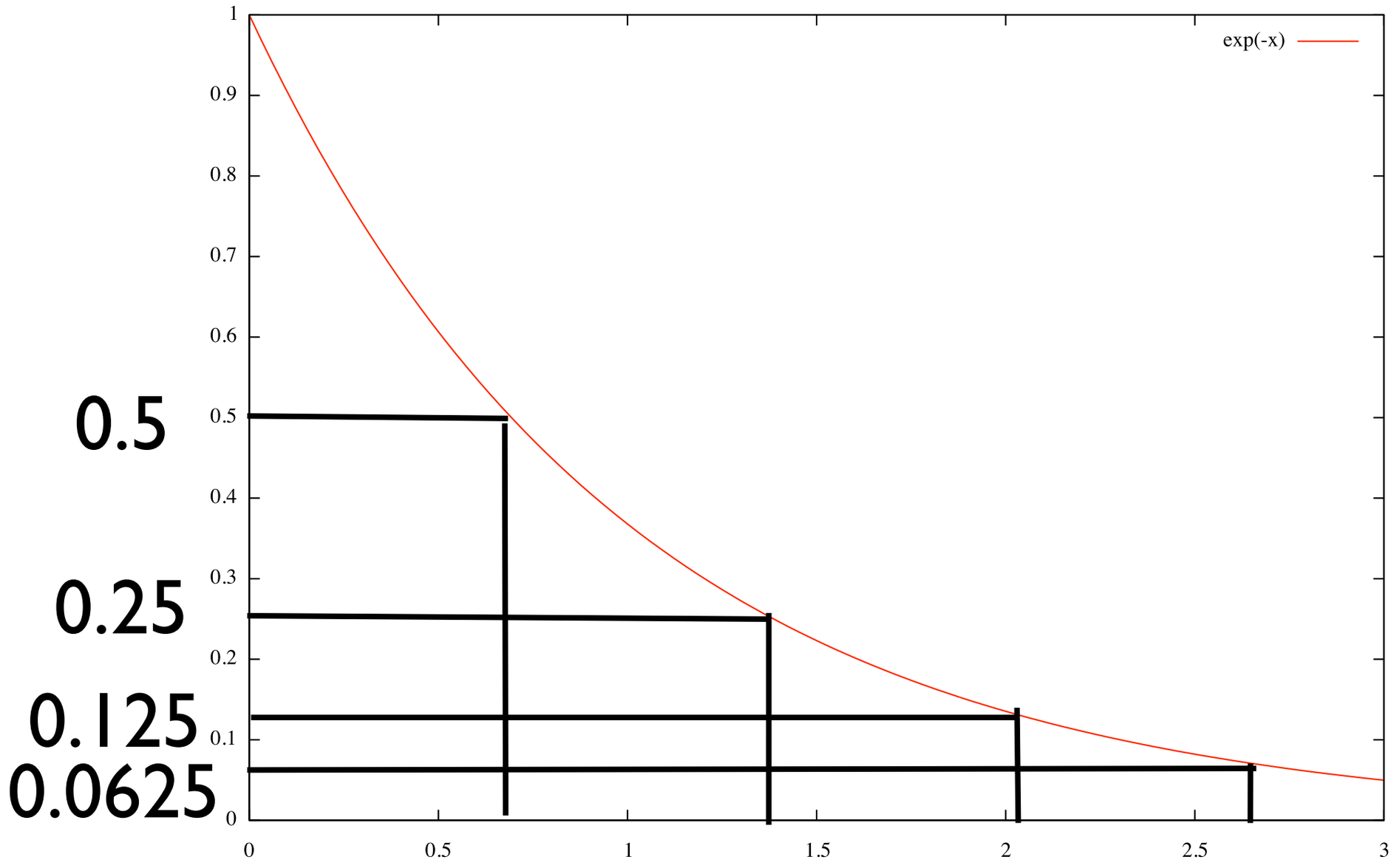
例　$N_2O_5(g) \rightarrow 2NO_2(g) + 1/2\ O_2(g)$

$$v(t) = -\,d[N_2O_5]/dt = k[N_2O_5]$$

Cs 137 → Ba 137

$t_{1/2} = \ln(2)/k = 30.1$ 年

1/10にするのに99.99年



$$k = \ln 2 / t_{1/2}$$

Cs 137 → Ba 137

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \exp\left(-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t\right)$$

$$\exp[-(\ln 2/t_{1/2})t] = 10^{-n}$$

$$-(\ln 2/t_{1/2})t = -n \ln 10$$

$$t = n\,(\ln 10/\ln 2)\; t_{1/2} = n\; 3.322 \times 30.1 \text{ 年}$$

$$= 99.99\; n \text{ 年}$$

n=1, 1/10　100年

n=2, 1/100　200年

n=3, 1/1000　300年

n=4, 1/10000　400年

ヨウ素 131

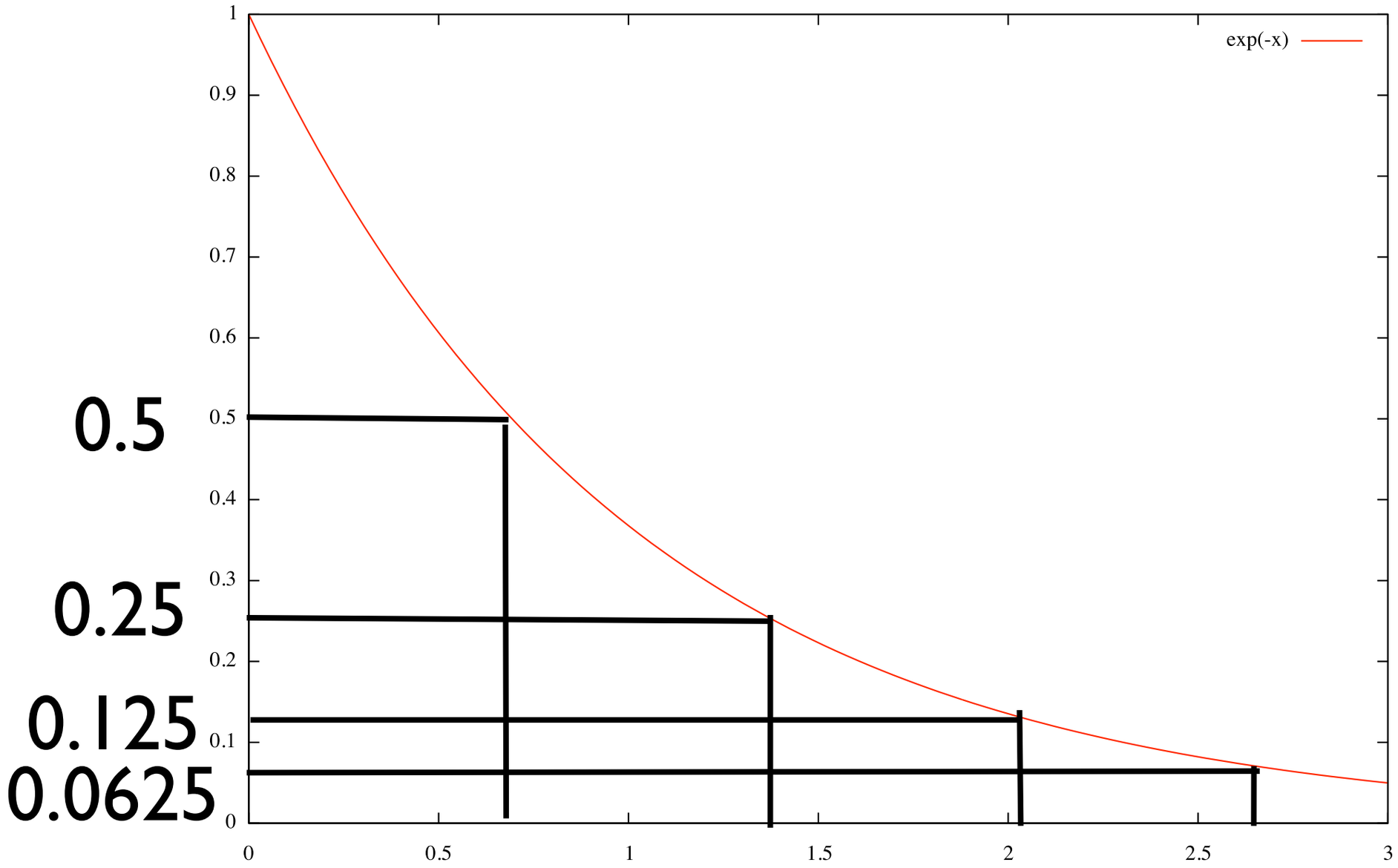
$$k = \ln 2 / t_{1/2}$$

I 131 → Xe 131

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \exp\left(-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t\right)$$

$t_{1/2} = \ln(2)/k = 8.04$ 日

100日 1.80×10^{-4}



ラジウム

$$k = \ln 2 / t_{1/2}$$

Ra 226 → Rn 222

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \exp\left(-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t\right)$$

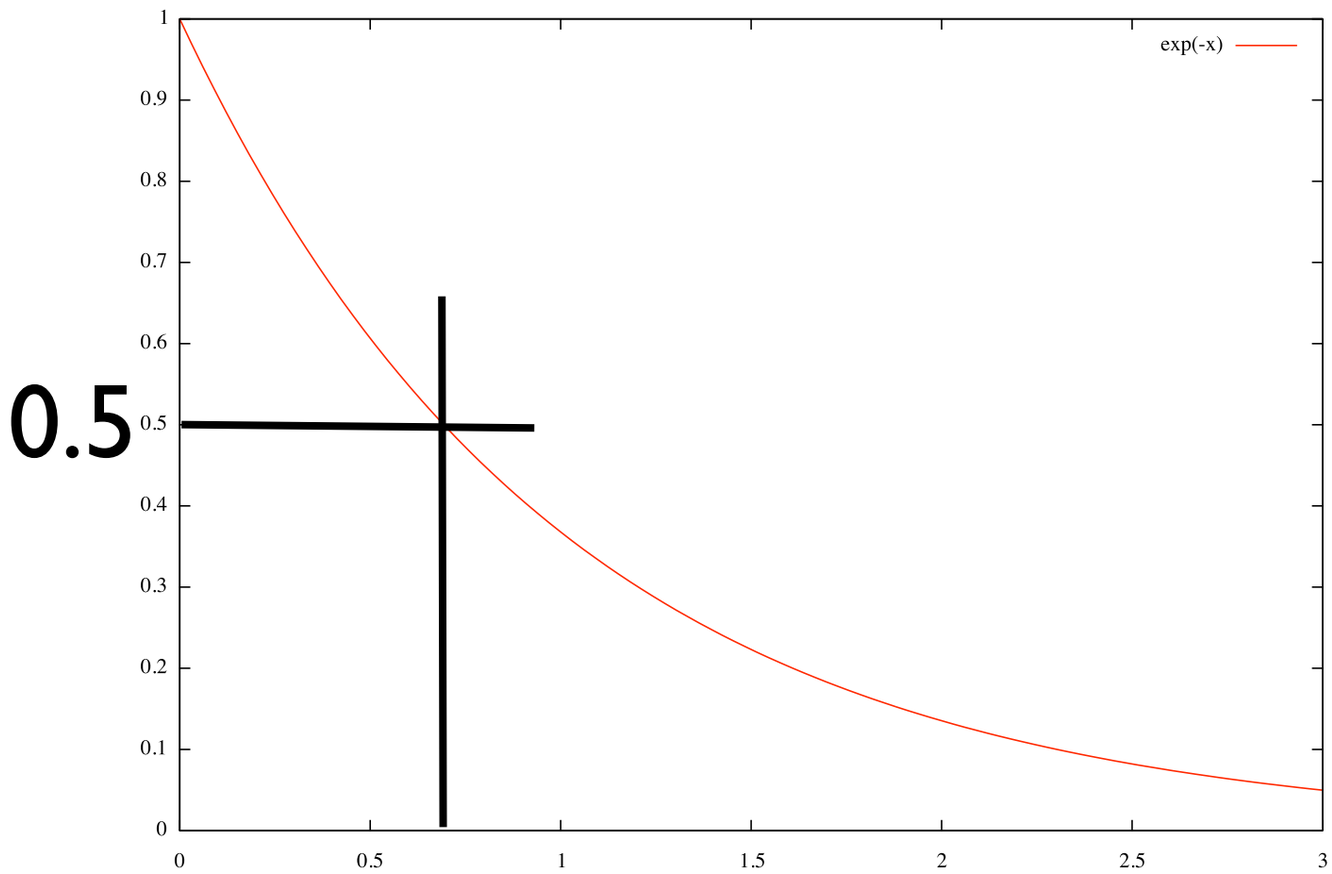
$t_{1/2} = \ln(2)/k = 1600$ 年

1/10にするのに5315年

2015年を２倍しても届かない

ウラン235：半減期約7億380万年

プルトニウム239：半減期は2万4千年



核燃料由来放射性微粒子（ホットパーティクル）

プルトニウムであったり、ウラニウム、ラジウム

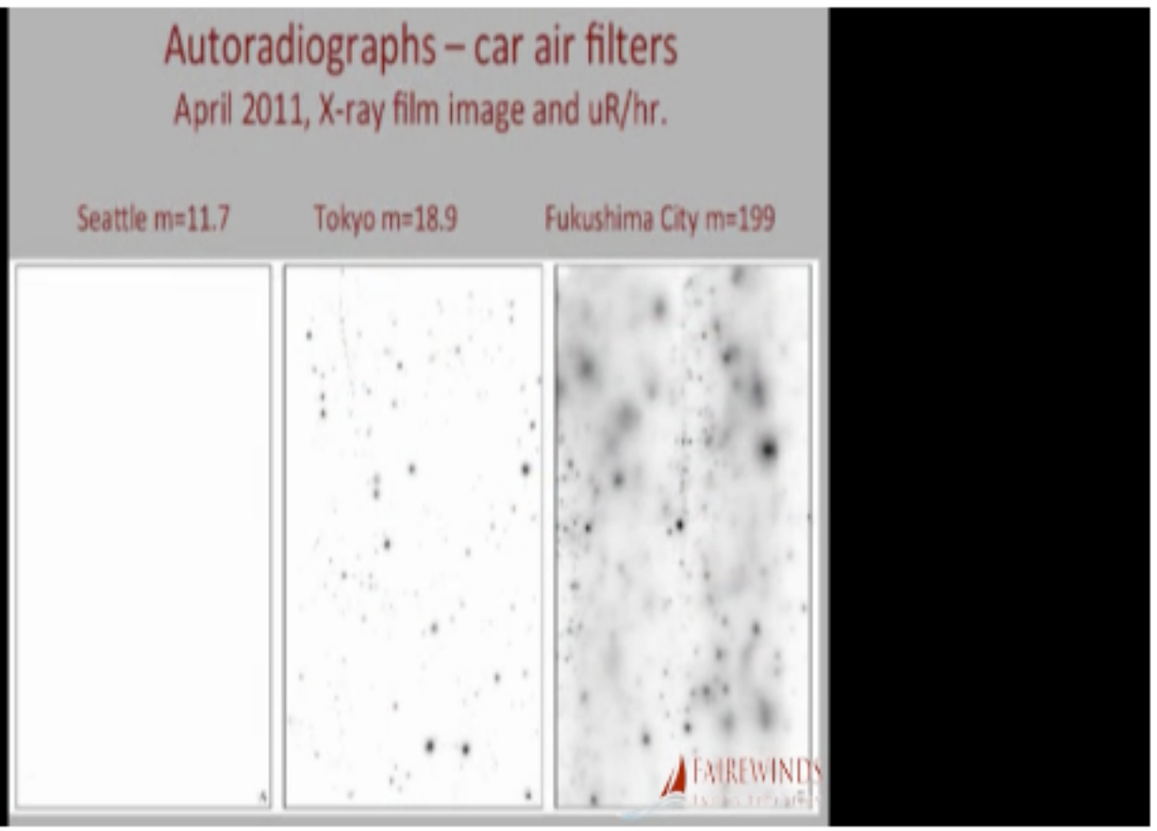
一般の放射性粒子よりも、ちょっとだけ放射性が高いとか、そういうレベルの話ではないんです。とてつもなく高い（何桁も）のです。

私達の得たサンプルは日本の名古屋からの物でした。４６０キロメートル福島の第一原発から離れたところです。

ホットパーティクル（高放射性粒子）は１０マイクロ幅でした。呼吸として容易に吸い込める大きさであり、また肺の中にとどまることもできるサイズです。これはとても重要なことなのです、何故なら、もしあなたが保健物理学者なら、このホットパーティクルからの被爆量の計算をし、この粒子は生涯体内に残り、被爆し続けるものとして考察する必要があるからです。**このホットパーティクル（高放射性粒子）に関しては、７%の人が肺癌になるとか、あるいは７０%の人が皮膚癌になるとか、喉頭癌になる可能性があるだろうというふうにはっきり言うことができます。**

私達が**調査した粒子は､原子炉の中で核分裂したことによって出た物質と核燃料そのものの混ざり合ったもの**でした。**テルルとラジウム２２６**です。また**セシウム１３４と１３７、コバルト６０、その他にも、めったに聞かないような、そんな名前の核種の数々を見ました。**

この粒子の重量の80%は、原子炉の炉心の物質です。



この物質（ホットパーティクル）は**１キログラム当たりペタベクレル**ということになります。P(ペタ)=10^{15} 310 Bq per particle　　(cf 100 Bq kg^{-1})
炉心の物質とうものはそれ程までに放射性がとてつもなく高いものなのです。

今のところ、日本の**福島県と東京からのサンプルについては、２５パーセントのサンプルは、確認できるレベルのホットパーティクルを含んでいます。**

しかし**この粒子（名古屋の掃除機ゴミパック内から発見された粒子）が最悪のケースで、一番高い放射能**を持っていました。

核燃料由来放射性微粒子（ホットパーティクル）

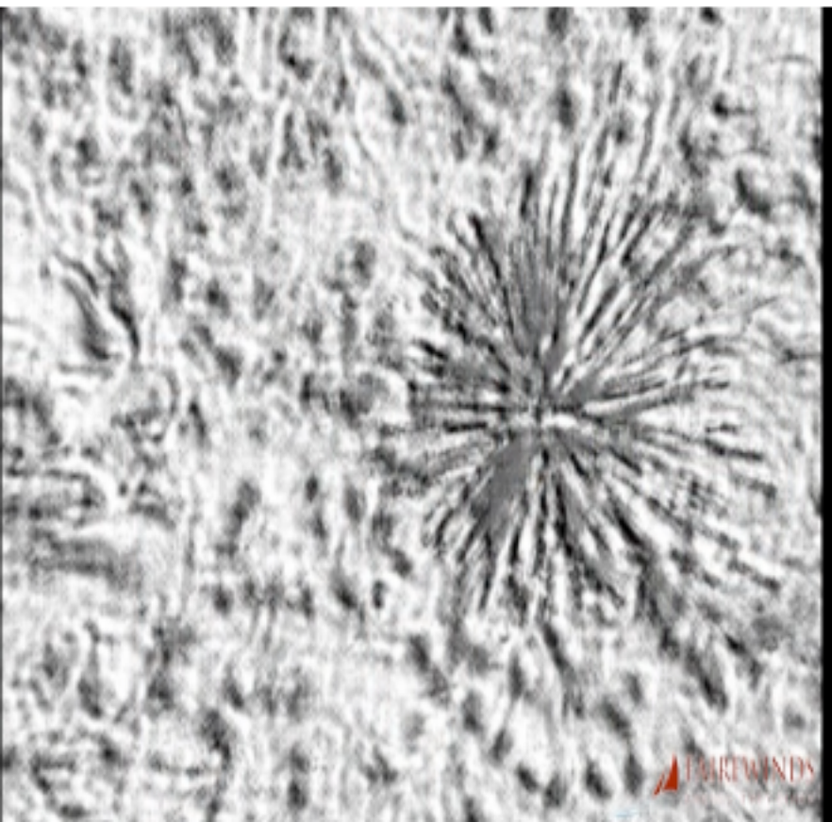
プルトニウムであったり、ウラニウム、ラジウム

一般の放射性粒子よりも、ちょっとだけ放射性が高いとか、そういうレベルの話ではないんです。とてつもなく高い（何桁も）のです。

私達の得たサンプルは日本の名古屋からの物でした。４６０キロメートル福島の第一原発から離れたところです。

ホットパーティクル（高放射性粒子）は１０マイクロ幅でした。呼吸として容易に吸い込める大きさであり、また肺の中にとどまることもできるサイズです。これはとても重要なことなのです、何故なら、もしあなたが保健物理学者なら、このホットパーティクルからの被爆量の計算をし、この粒子は生涯体内に残り、被爆し続けるものとして考察する必要があるからです。**このホットパーティクル（高放射性粒子）に関しては、７%の人が肺癌になるとか、あるいは７０%の人が皮膚癌になるとか、喉頭癌になる可能性があるだろうというふうにはっきり言うことができます。**

私達が**調査した粒子は､原子炉の中で核分裂したことによって出た物質と核燃料そのものの混ざり合ったもの**でした。**テルルとラジウム２２６**です。また**セシウム１３４と１３７、コバルト６０、その他にも、めったに聞かないような、そんな名前の核種の数々を見ました。**
この粒子の重量の80%は、原子炉の炉心の物質です。



※肺に取り込まれたホットパーティクル（放射性物質を含んだ埃）が周囲の細胞を破壊している様子。

この物質（ホットパーティクル）は**１キログラム当たりペタベクレル**ということになります。P(ペタ)=10^{15} 310 Bq per particle　　(cf 100 Bq kg^{-1})
炉心の物質とうものはそれ程までに放射性がとてつもなく高いものなのです。

今のところ、日本の**福島県と東京からのサンプルについては、２５パーセントのサンプルは、確認できるレベルのホットパーティクルを含んでいます。**

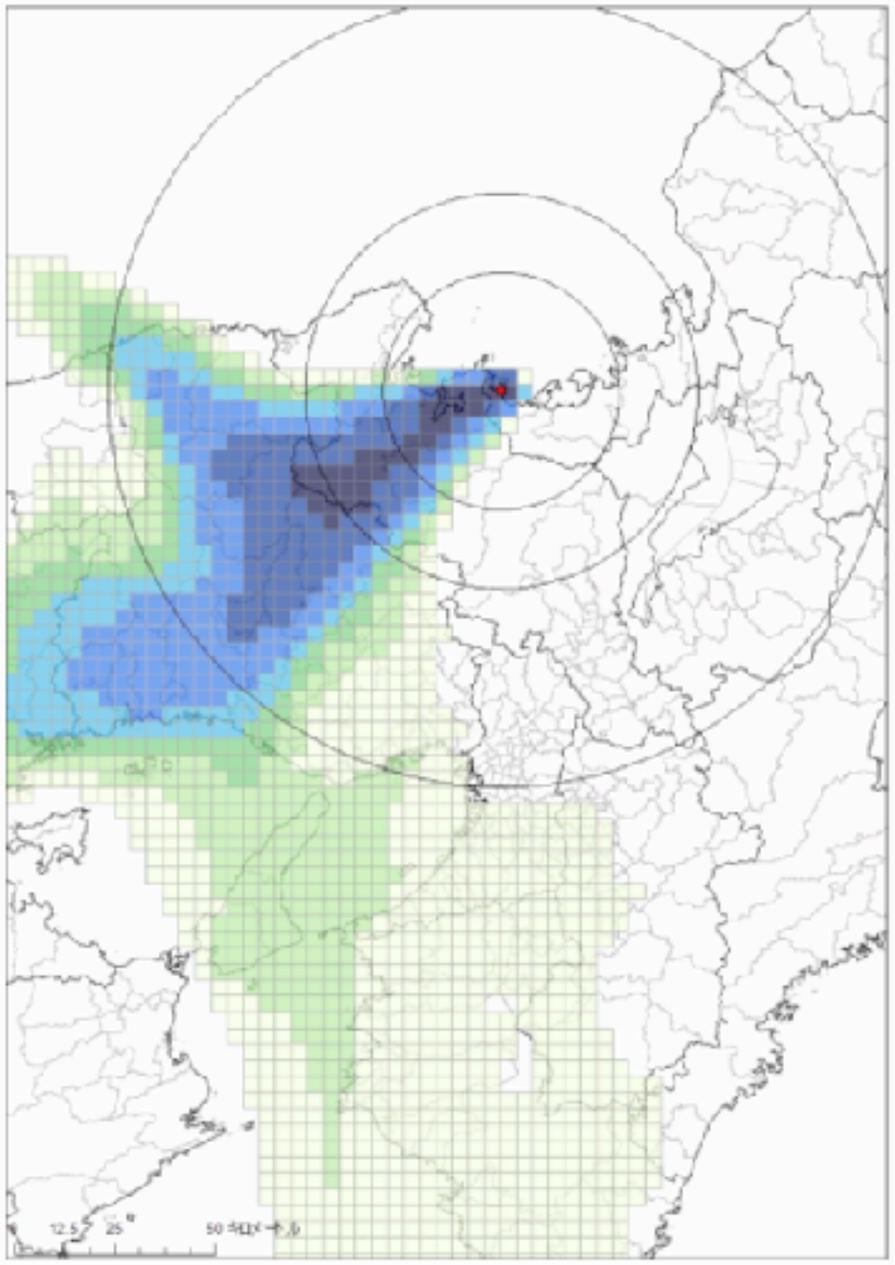
しかし**この粒子（名古屋の掃除機ゴミパック内から発見された粒子）が最悪のケースで、一番高い放射能**を持っていました。

別紙２　県内で甲状腺等価線量 50mSv 超のメッシュ数が最多となるケース

甲状腺等価線量で５０ｍＳｖ超がIAEA（国際原子力機関）の安定ヨウ素剤の服用基準となっている

高浜発電所

（1月7日3時放出開始、83メッシュ）

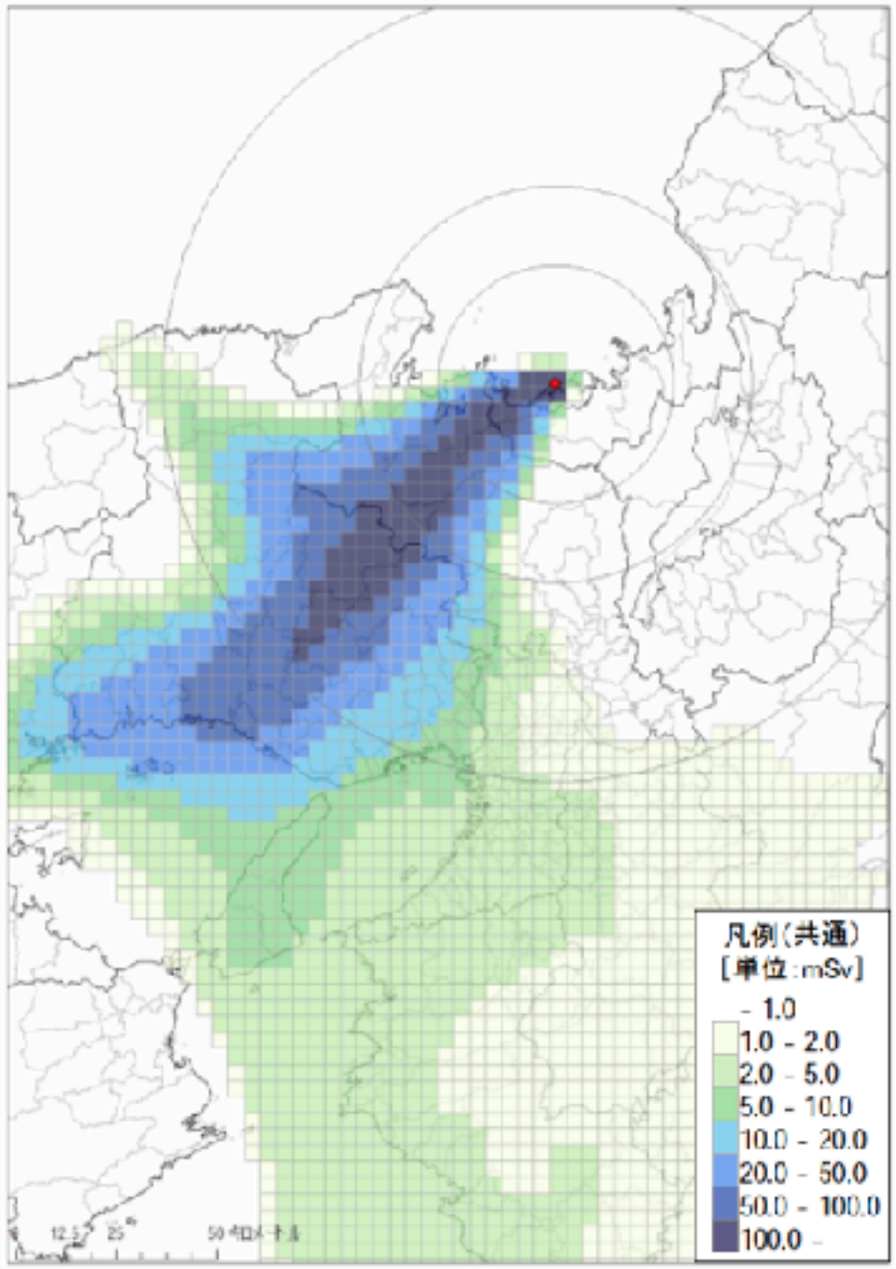


2009 年 1 月 7 日の主な地点の気象条件

地点	時間	風向	風速	天気
高浜	9～12 時	東→北東	3.0m	晴れ

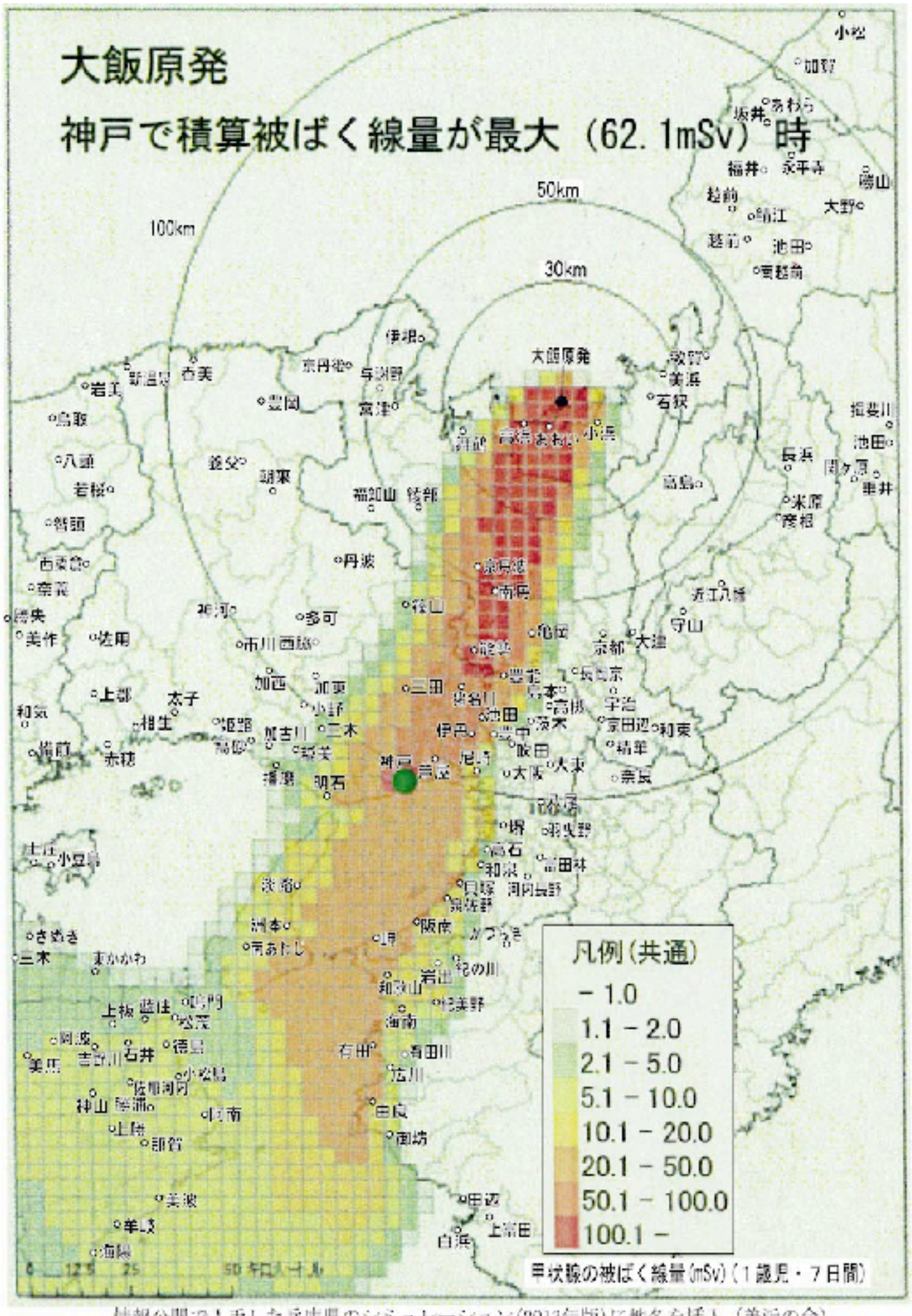
大飯発電所

（1月7日3時放出開始、127メッシュ）



2009 年 1 月 7 日の主な地点の気象条件

地点	時間	風向	風速	天気
大飯	9～12 時	全て北東	3.5m	晴れ



情報公開で入手した兵庫県のシミュレーション（2013年版）に地名を挿入（美浜の会）

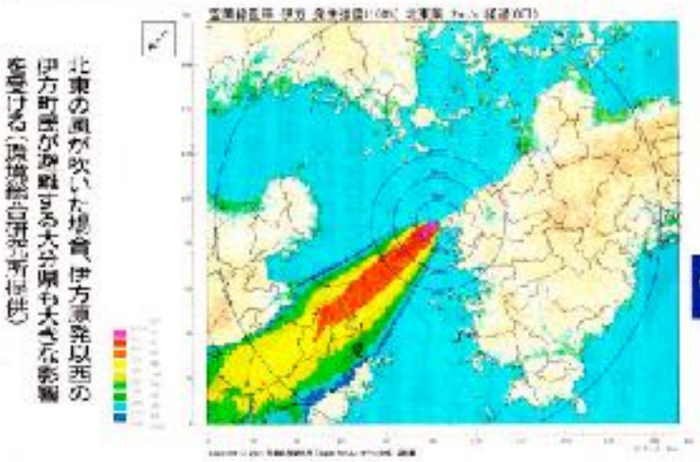
360度 汚染どこでも

放射能被害 民間予測

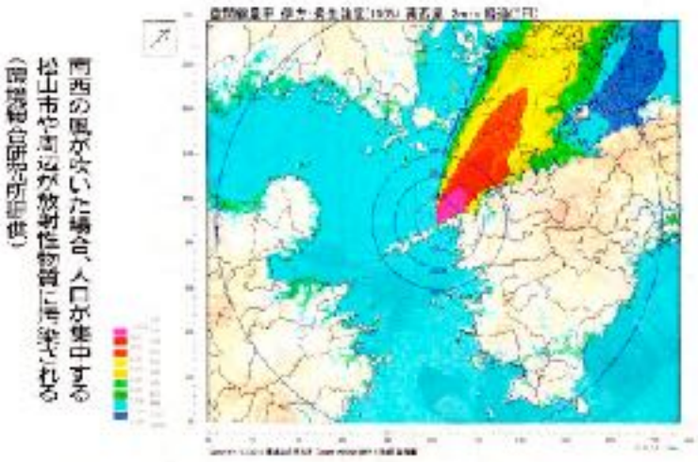
伊方原発 再稼働問題

拡散 風向き次第

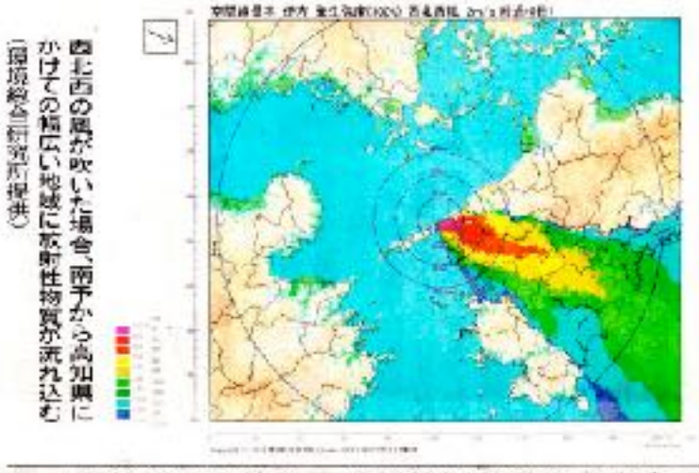
県内にとどまらず



北東の風が吹いた場合、伊方原発以西の伊方町民が避難する大分県も大きな影響を受ける（環境総合研究所提供）



南西の風が吹いた場合、人口が集中する松山市や周辺が放射性物質に汚染される（環境総合研究所提供）



西北西の風が吹いた場合、南予から高知県にかけての幅広い地域に放射性物質が流れ込む（環境総合研究所提供）

伊方原発で東京電力福島第1原発事故と同規模の重大事故が起きた場合、県内には、どのような放射能汚染が広がるのだろうか。（1面参照）

民間研究機関「環境総合研究所」（東京）のシミュレーションでは、風速2㍍の場合、事故直後の1時間当たり最大空間放射線量は、原発から5～30㌔圏で緊急防護措置区域（UPZ）にある人洲市役所で9・4㍍㍉（風向・西）、内子町役場で11・0㍍㍉（西西西）となる。

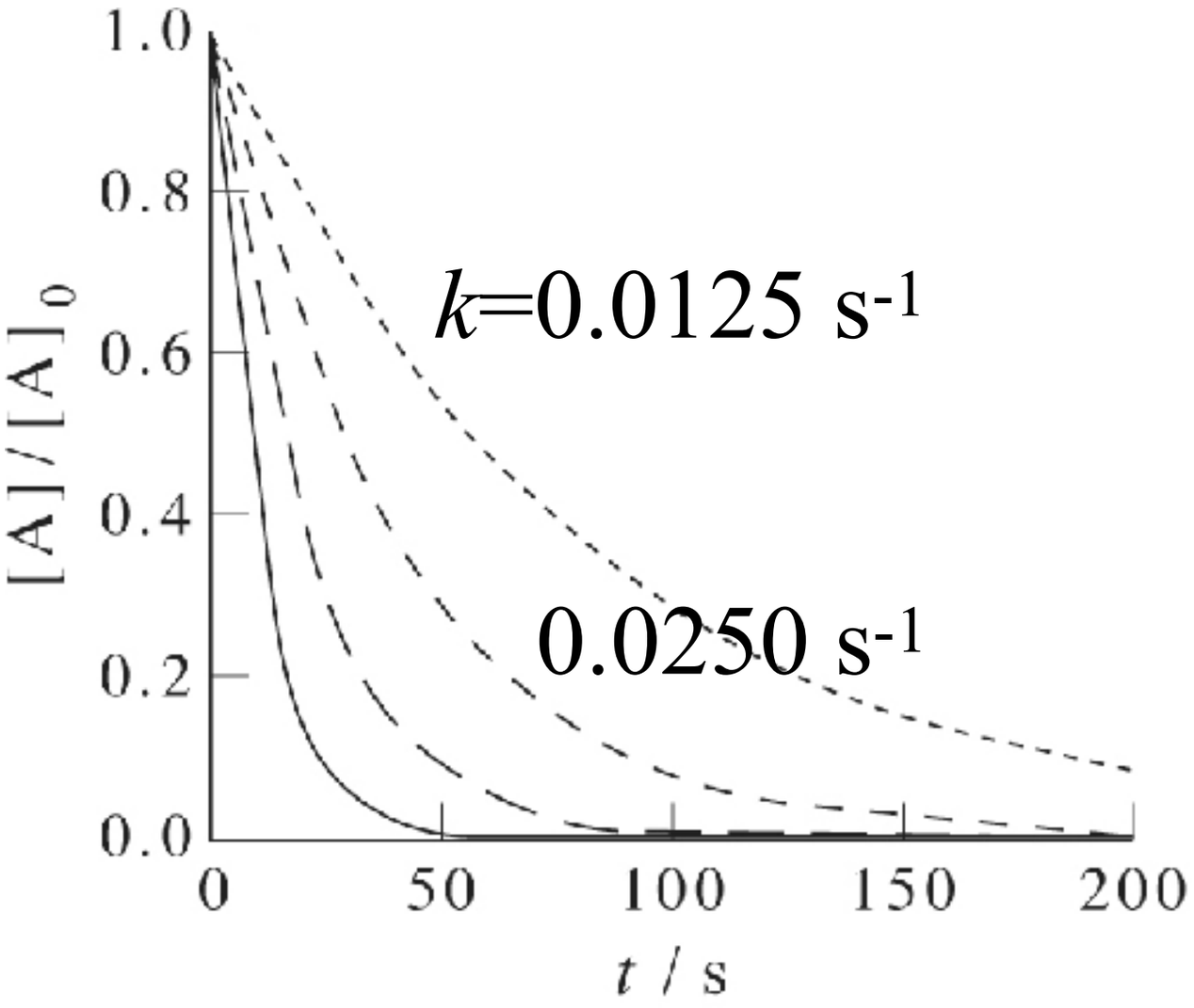
UPZ圏外でも伊予市役所8・5㍍㍉（同）、松山市役所6・6㍍㍉（南西）となり、広い範囲に及ぶ。

放射性物質の拡散に県内だけにとどまらない。伊方原発と海を隔てた大分県では日杵市役所で12㍍㍉（北東）、山口県でも上関町役場9・4㍍㍉（南南東）と予測。風向き次第で、伊方原発の周囲360度どこでも、放射能汚染の被害が生じる可能性がある。

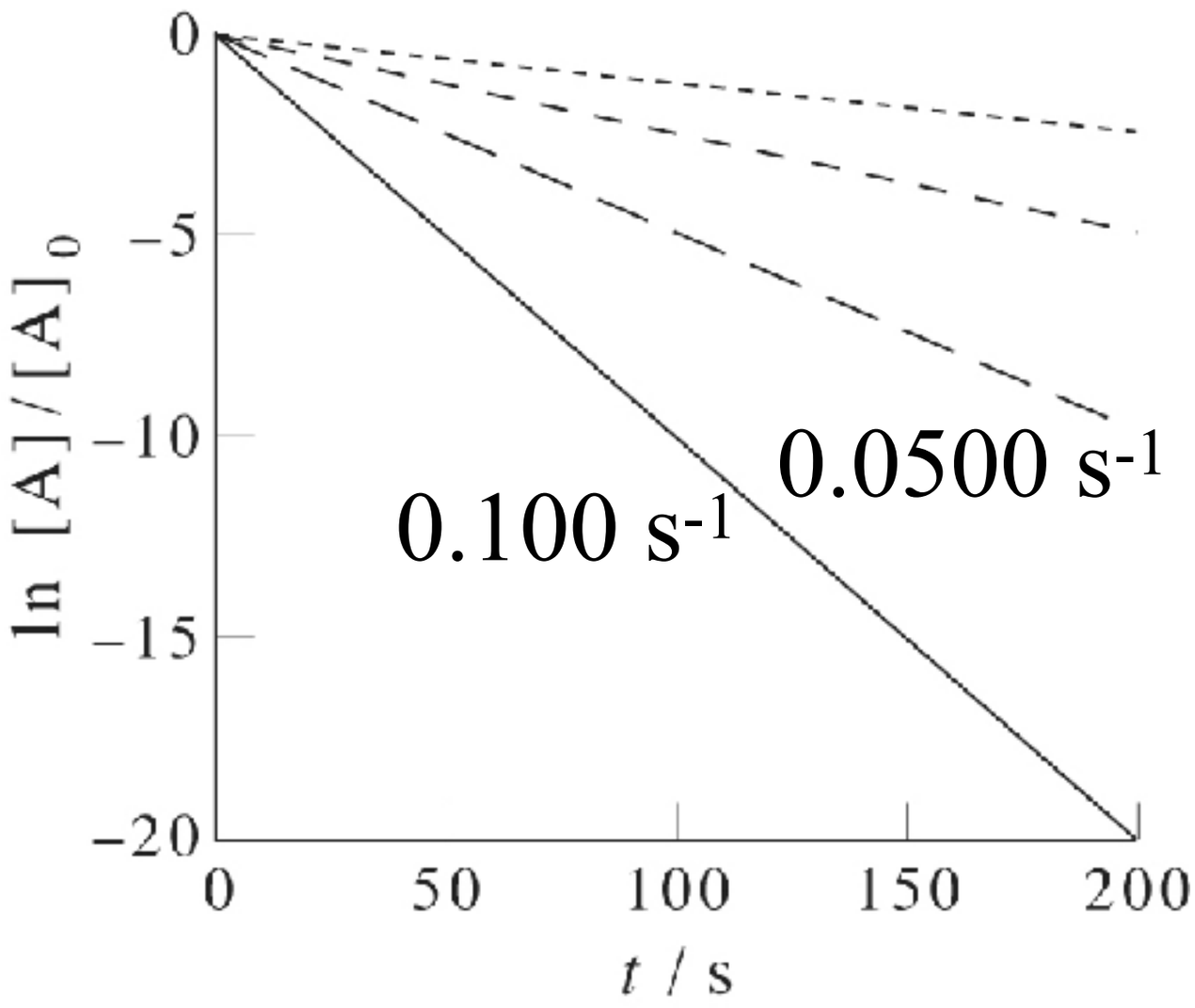
研究所龍門の青山貞一・東京都市大名誉教授は、伊方原発のある伊方町の風向データを年間を通じて分析した結果、「南北の風が多い特徴があり、防災を考える上で極めて重要」と指摘。風がどのように放射性物質の拡散に影響するか知っておく必要があるとする。

風向によって放射性物質の拡散状況は大きく異なり、例えば北風が吹いていれば「伊方原発周辺の東西の移動が困難になる可能性がある」といった状況判断ができるためだと強調している。

（松本尚也）



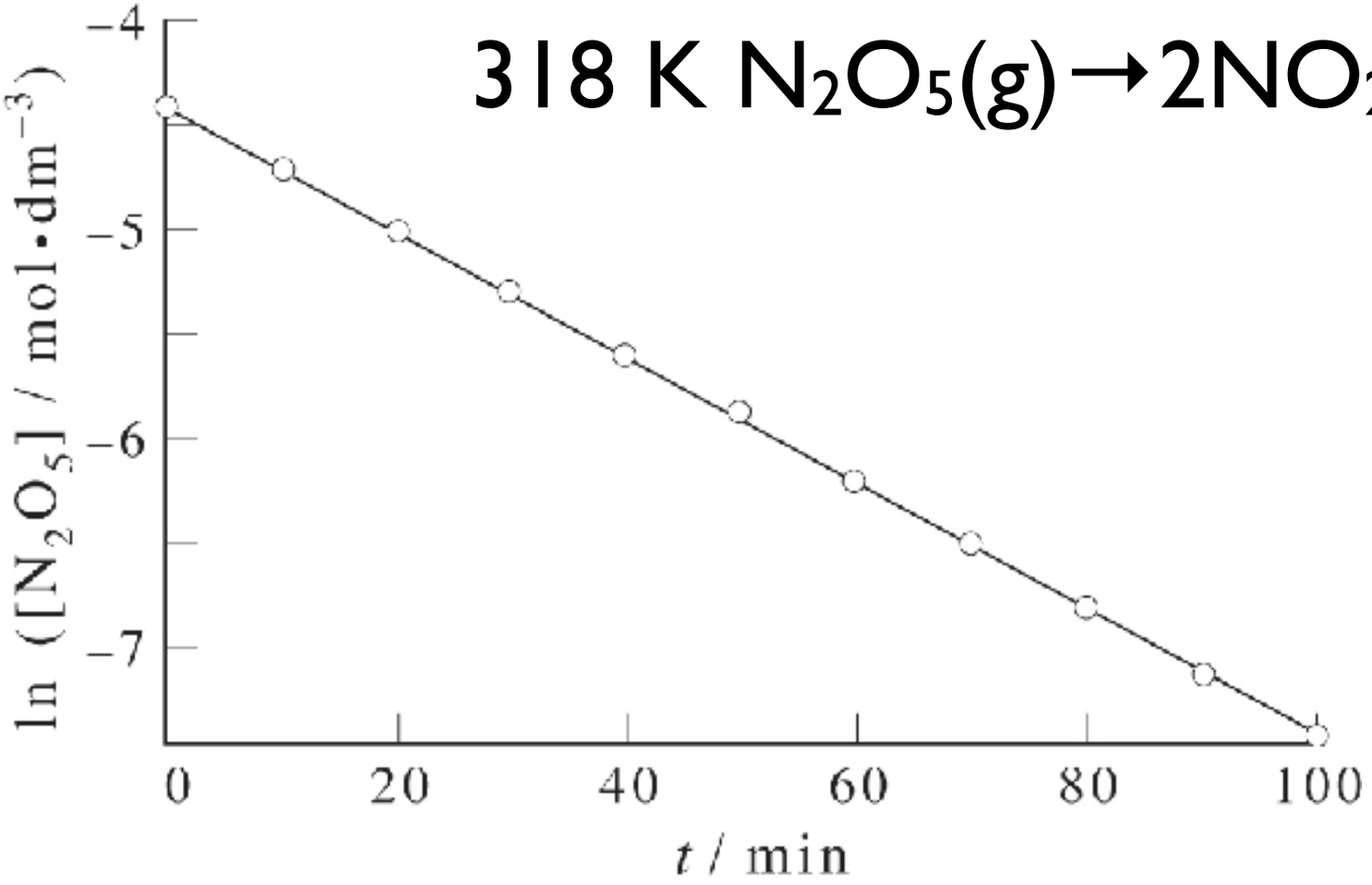
(a)



(b)

McQuarrie & Simon's PHYSICAL CHEMISTRY
©2008 University Science Books, all rights reserved.

318 K $N_2O_5(g) \rightarrow 2NO_2(g) + 1/2\ O_2(g)$

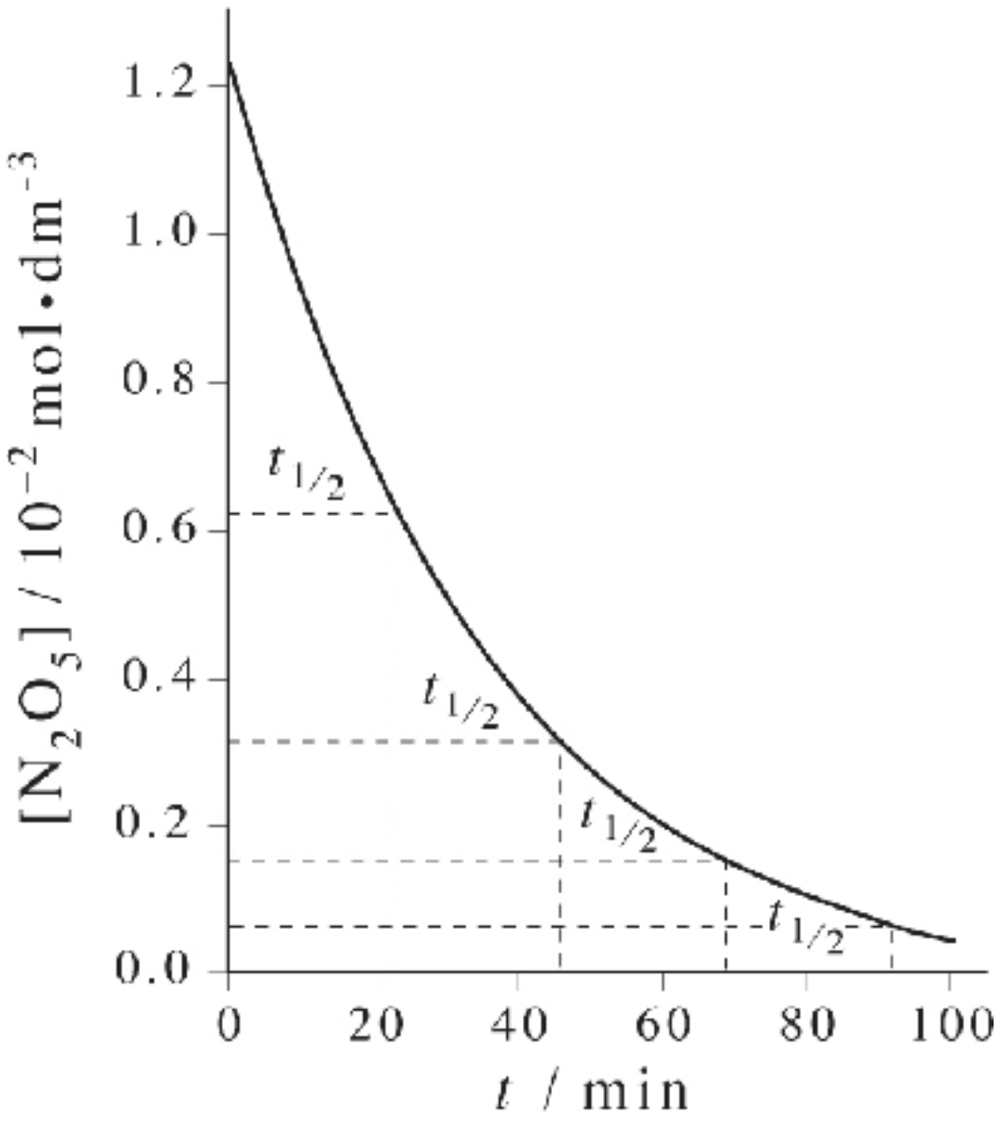


McQuarrie & Simon • PHYSICAL CHEMISTRY
©2008 University Science Books, all rights reserved

表28.3のプロット

直線から求めたrate constantは

$k = 3.04 \times 10^{-2}\ \mathrm{min}^{-1}$



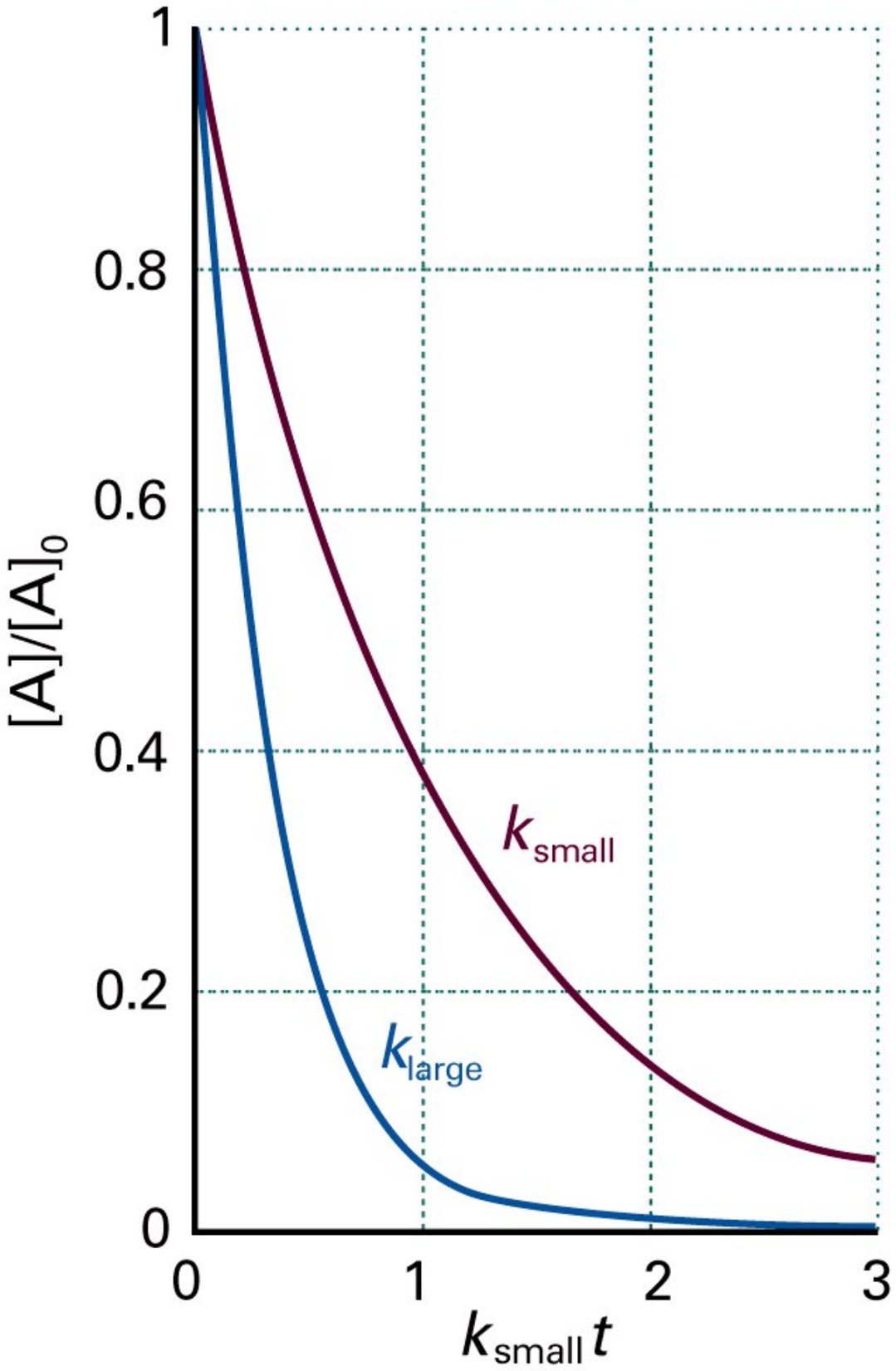


Figure 22-5
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

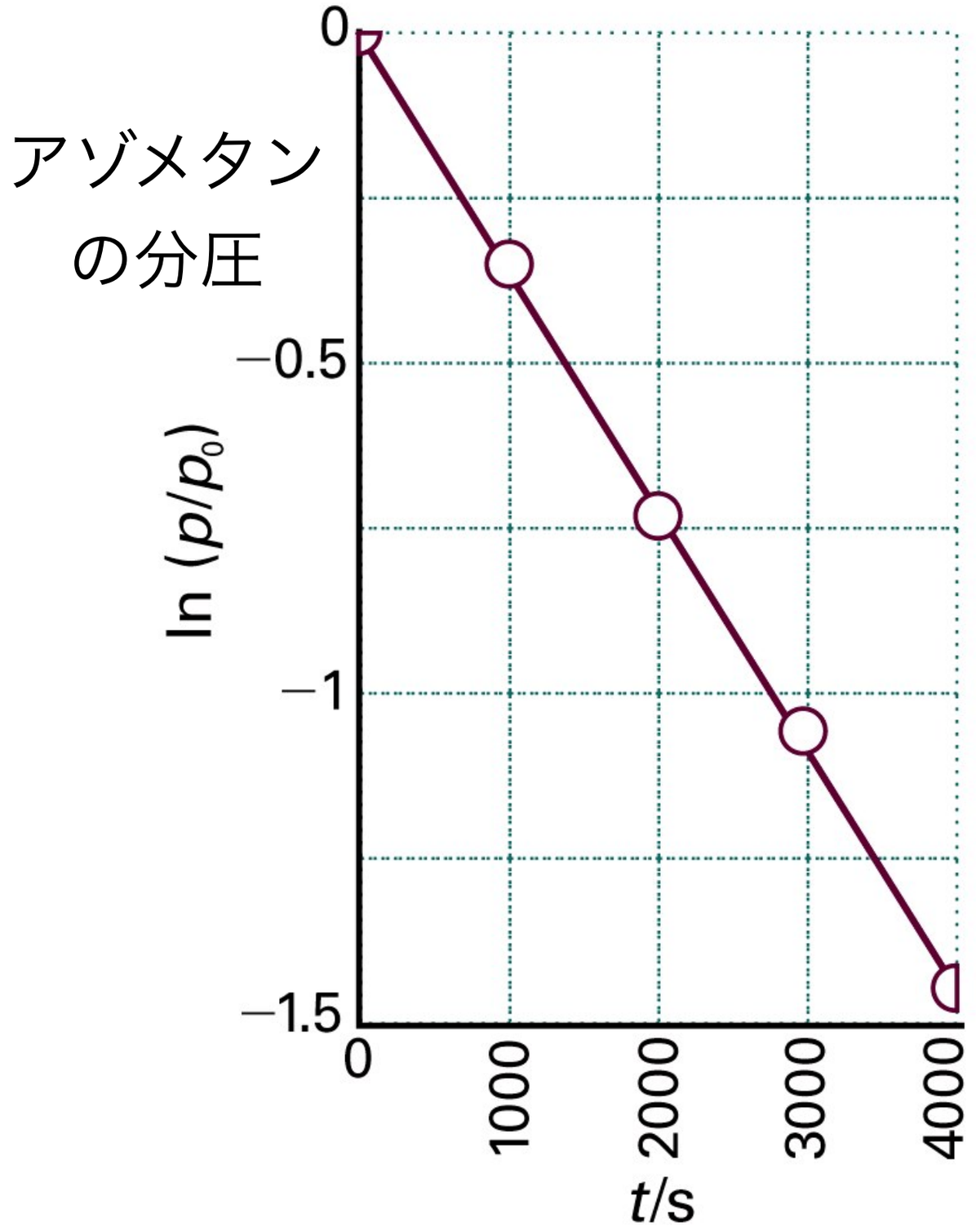


Figure 22-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

アゾメタンの分解　600 K

$CH_3N_2CH_3 \rightarrow CH_3CH_3 + N_2$

年代測定

^{14}N + 中性子 → ^{14}C + プロトン ：宇宙線

$^{14}C \rightarrow {}^{14}N$ + β線+反電子ニュートリノ :半減期 5730年

これら2つの反応で^{14}Cの生成と崩壊が定常状態となる

$^{14}C + O_2 \rightarrow {}^{14}CO_2 \rightarrow$ 光合成 → 生体(木)

のように取り込まれる

$^{12}C : {}^{13}C : {}^{14}C = 0.988, 0.011, 1.2\times10^{-12}$ の比は一定

生体の死後^{14}Cは取り込まれることなく半減期 5730年で減少していく

^{14}C / ^{12}Cの比の測定

反応次数の異なる反応速度式での反応物濃度の時間依存性

nA → B

実験よりn次反応である

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]^n, \quad n \geq 2$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]^n} = -kdt$$

$$v(t) = -\frac{1}{n}\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k'[\mathrm{A}]^n$$

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = nk'[\mathrm{A}]^n = k[\mathrm{A}]^n$$

$$\frac{dx^{-n+1}}{dx} = -(n+1)x^{-n+1-1} = -(n+1)x^{-n}$$

$$t = t_0, [\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \rightarrow t = t, [\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]$$

$$\int_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}]} \{[\mathrm{A}]'\}^{-n}\mathrm{d}[\mathrm{A}]' = \left[\frac{1}{-n+1}\{[\mathrm{A}]'\}^{-n+1}\right]_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}]}$$

$$= \frac{[\mathrm{A}]^{-n+1} - [\mathrm{A}]_0^{-n+1}}{-n+1}$$

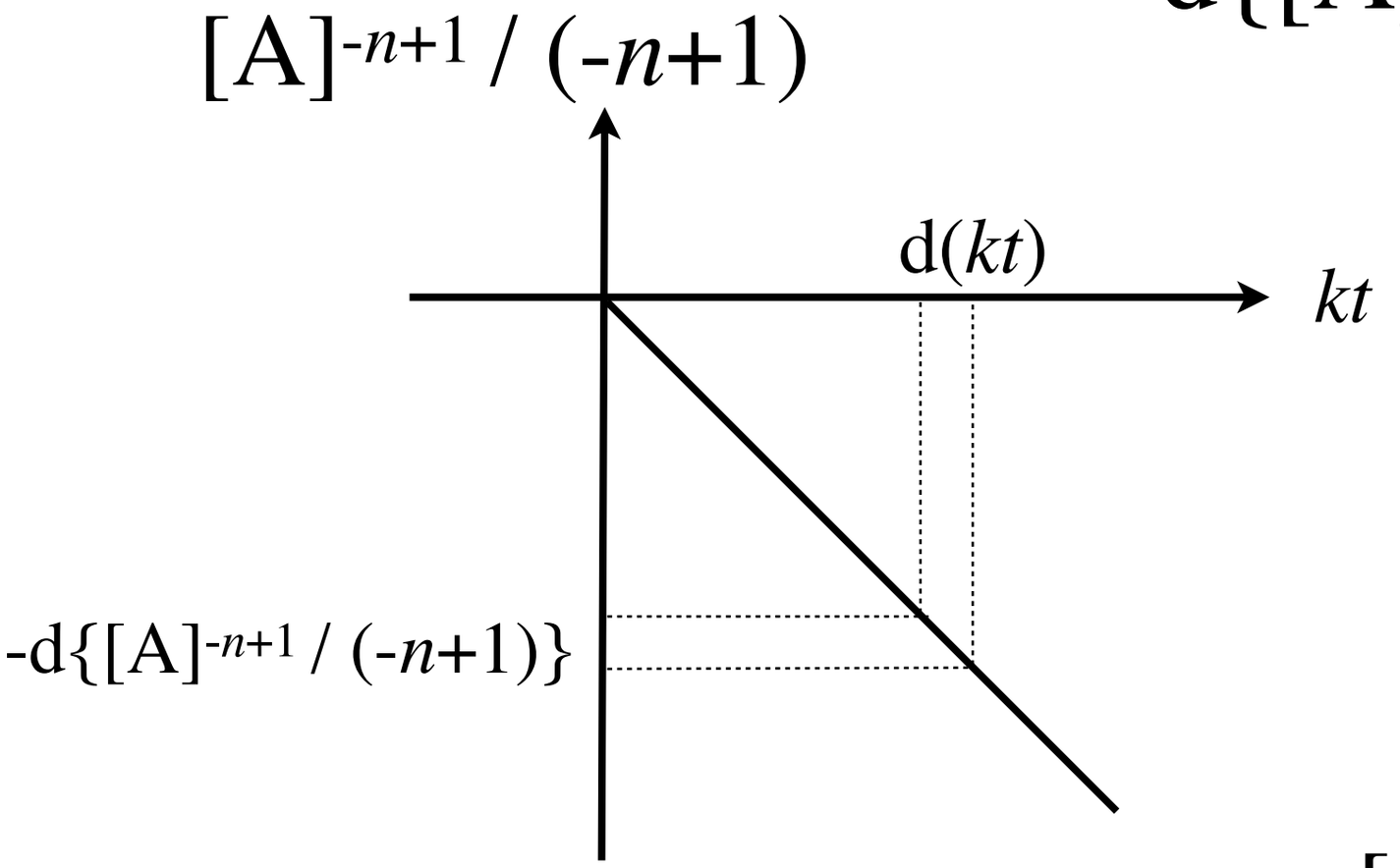
$$\int_{t_0}^{t} -k\mathrm{d}t = -k\left[t'\right]_{t_0}^{t} = -k(t - t_0)$$

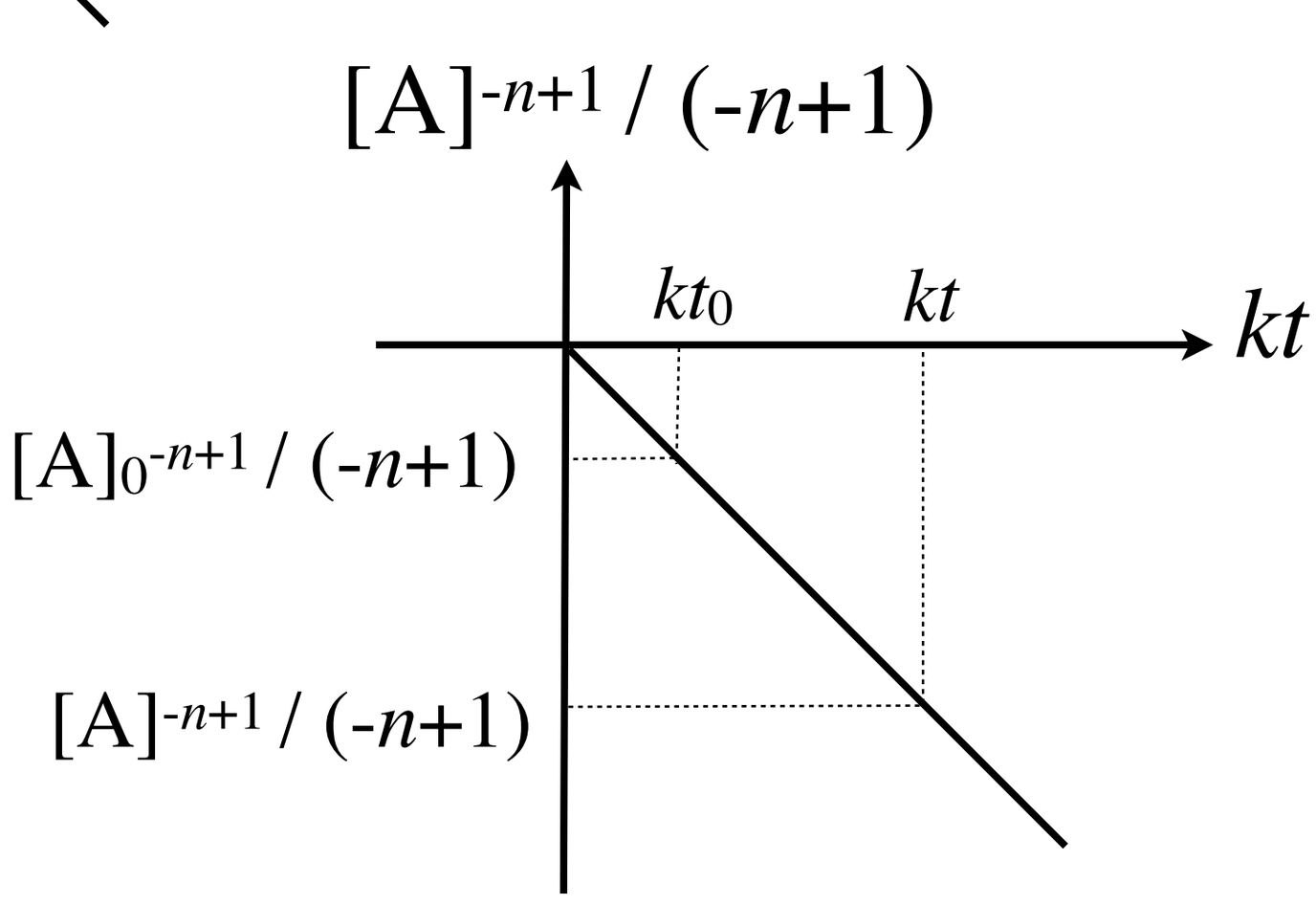
$$\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1} - [\mathrm{A}]_0^{-n+1}}{-n+1} = -k(t - t_0)$$

$$\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1} - \frac{[\mathrm{A}]_0^{-n+1}}{-n+1} = -(kt - kt_0) = -k(t - t_0)$$

n([A]$_0$ - [A]) = [B] - [B]$_0$

$$-\mathrm{d}\{[\mathrm{A}]^{-n+1} / (-n+1)\} = \mathrm{d}(kt)$$





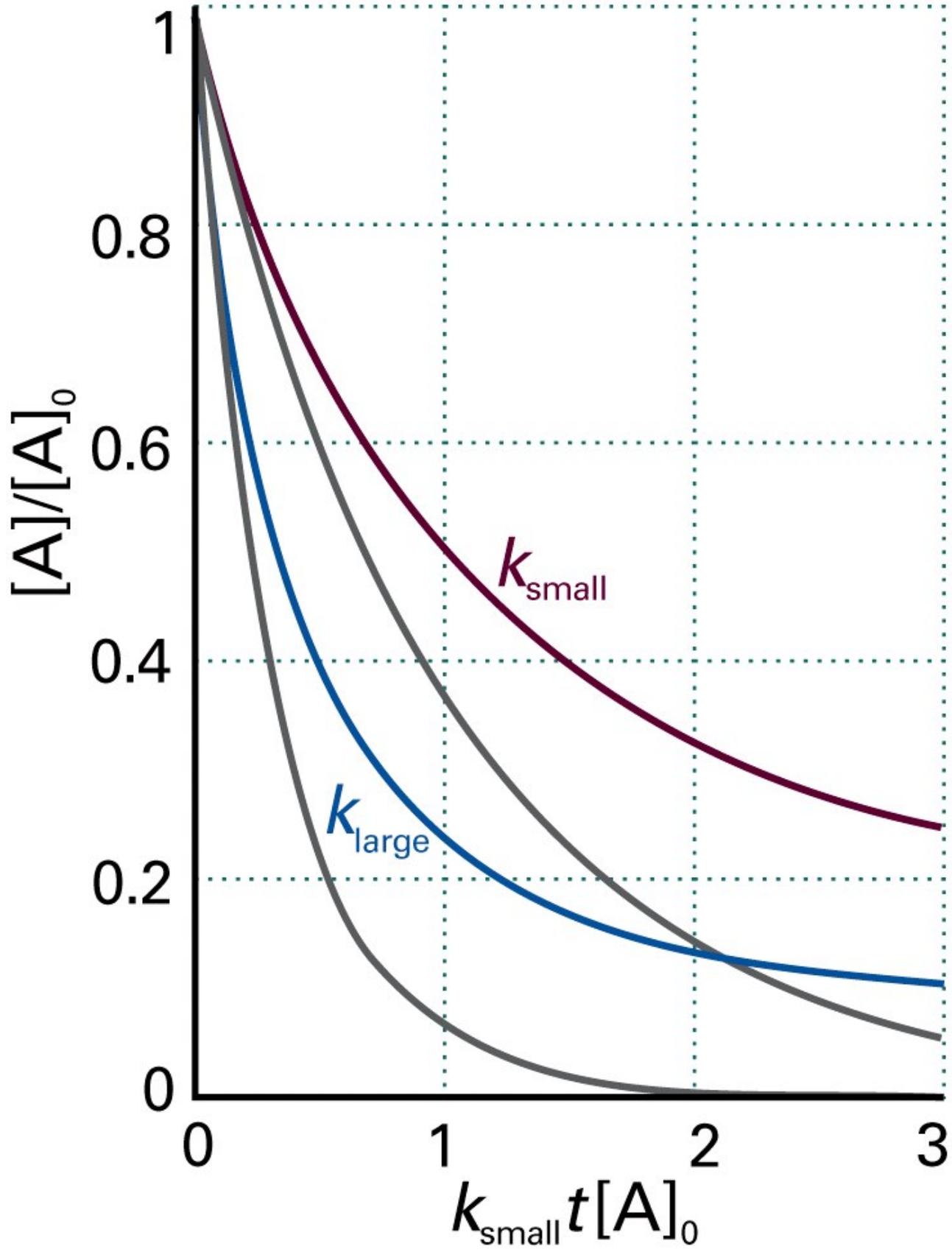
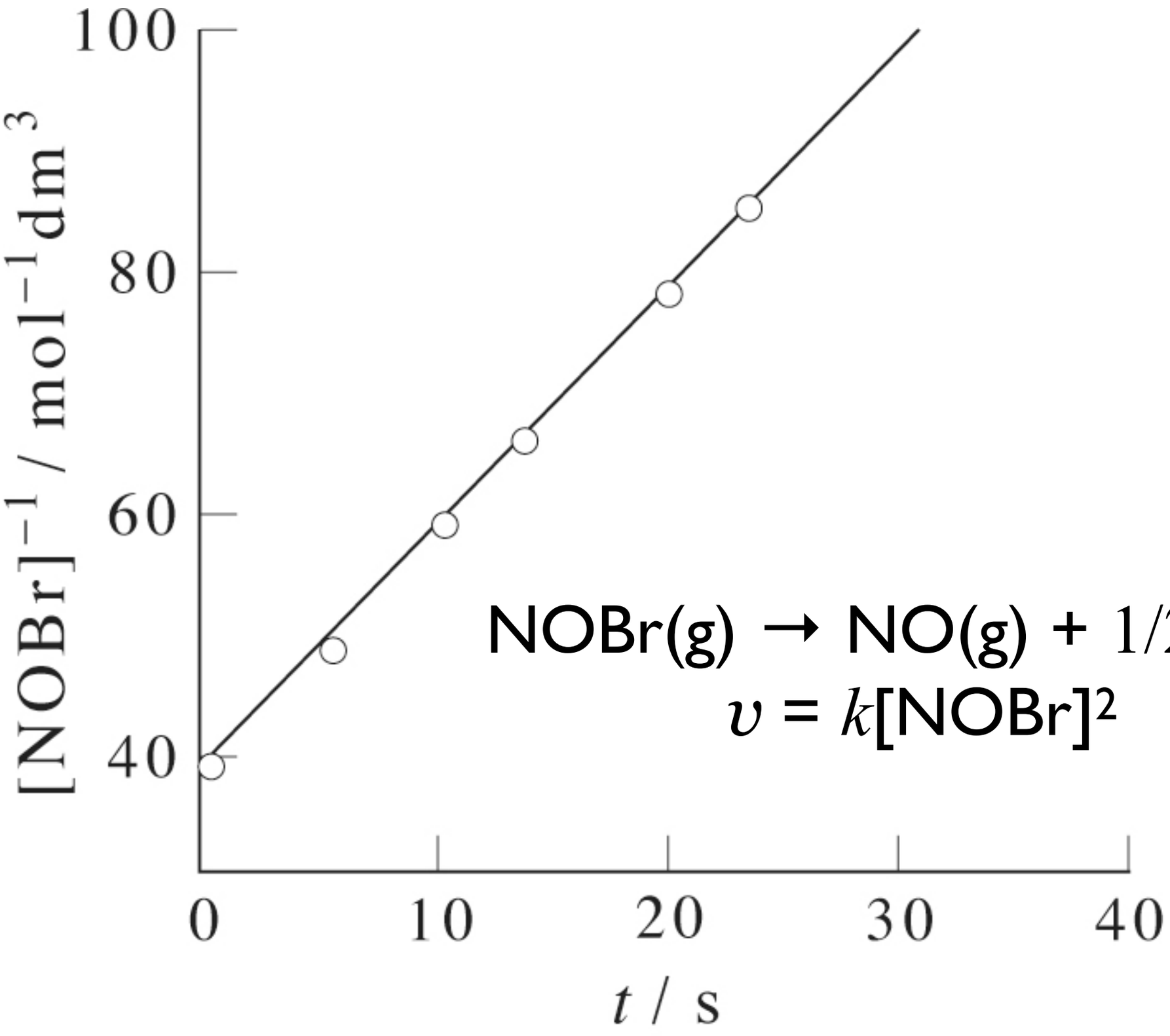


Figure 22-7
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

２次反応
（灰色は同じ初速度
をもつ１次反応）

$$k_{\mathrm{large}} = 3k_{\mathrm{small}}$$

２次反応　$1/[\mathrm{A}] = 1/[\mathrm{A}]_0 + kt$

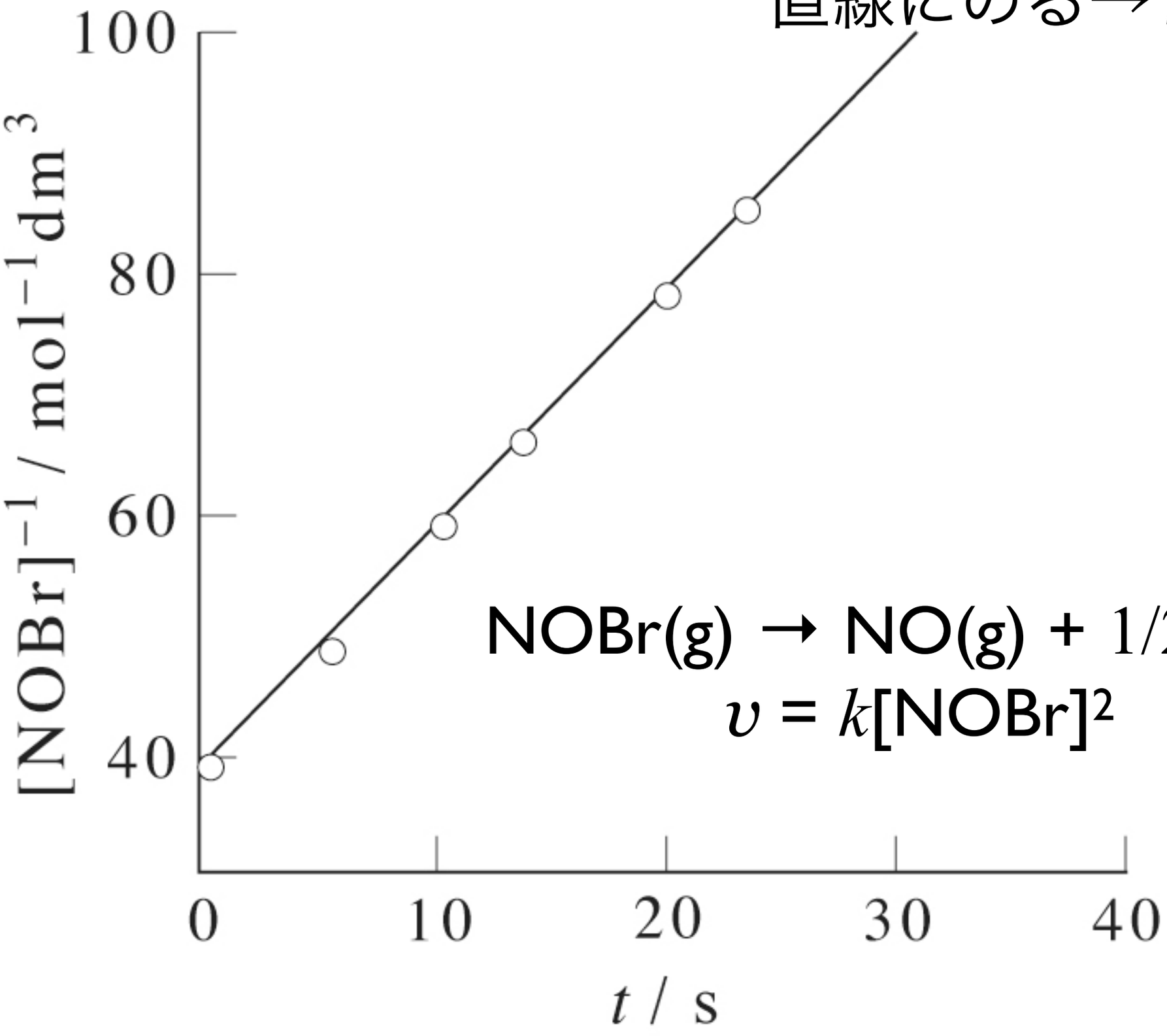


$\mathrm{NOBr(g)} \rightarrow \mathrm{NO(g)} + 1/2\mathrm{Br_2(g)}$

$v = k[\mathrm{NOBr}]^2$

２次反応　$1/[\mathrm{A}] = 1/[\mathrm{A}]_0 + kt$

直線にのる→２次反応

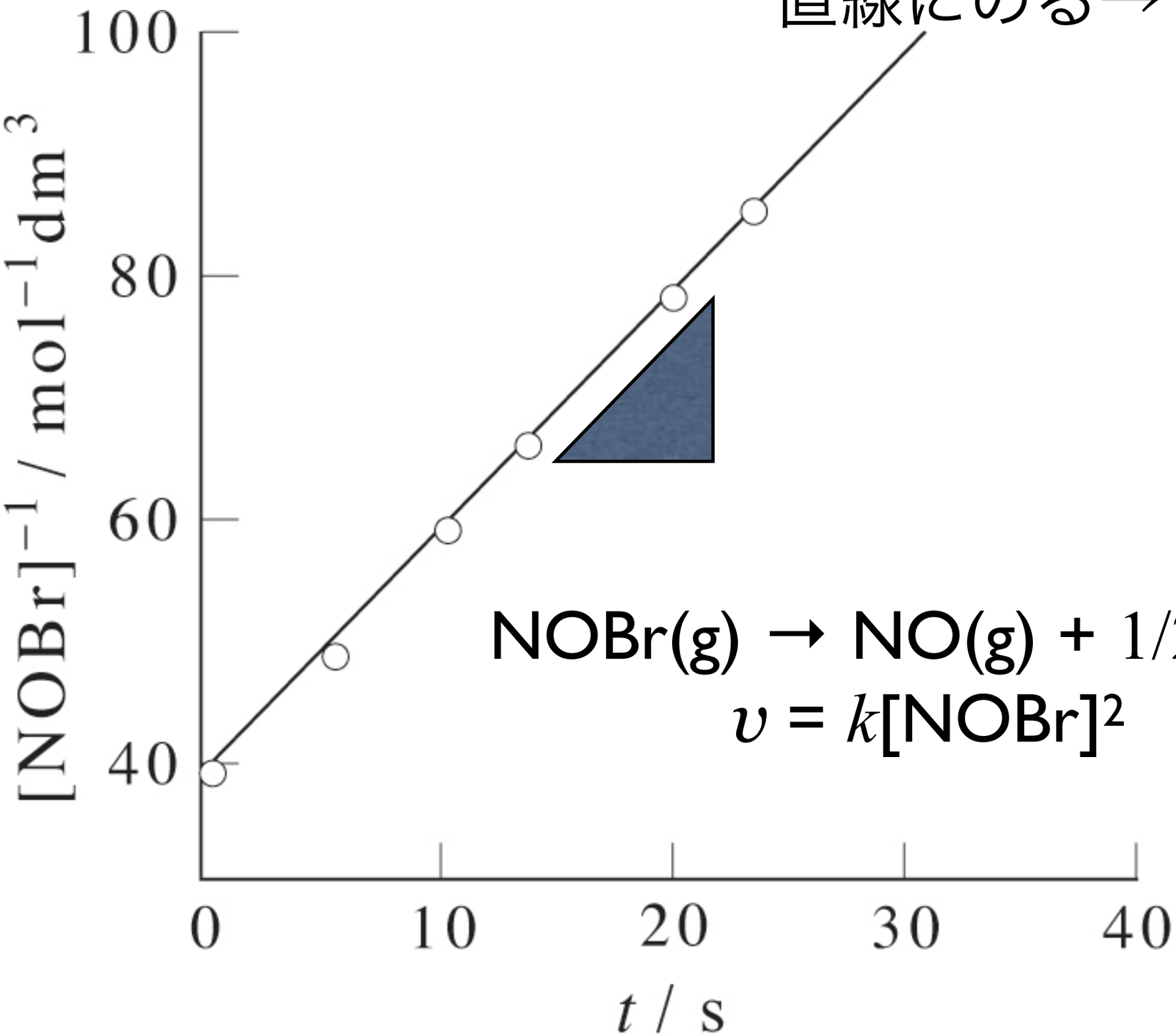


$\mathrm{NOBr(g)} \rightarrow \mathrm{NO(g)} + 1/2\mathrm{Br_2(g)}$

$v = k[\mathrm{NOBr}]^2$

２次反応　$1/[\mathrm{A}] = 1/[\mathrm{A}]_0 + kt$

直線にのる→２次反応

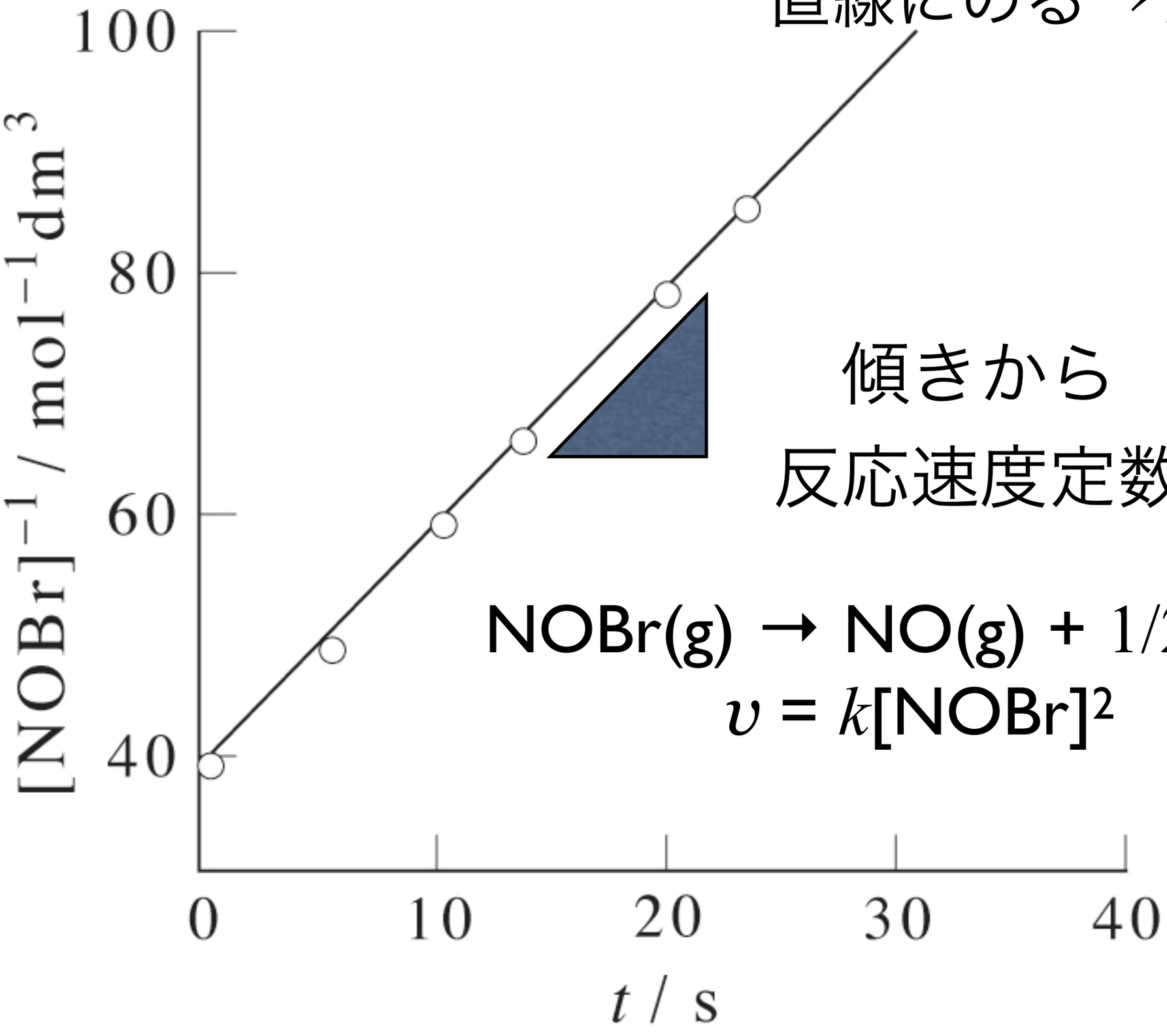


$\mathrm{NOBr(g)} \rightarrow \mathrm{NO(g)} + 1/2\mathrm{Br_2(g)}$

$v = k[\mathrm{NOBr}]^2$

２次反応 $1/[\mathrm{A}] = 1/[\mathrm{A}]_0 + kt$

直線にのる→２次反応



傾きから

反応速度定数

$\mathrm{NOBr(g)} \rightarrow \mathrm{NO(g)} + 1/2\mathrm{Br_2(g)}$

$v = k[\mathrm{NOBr}]^2$

２次反応　$1/[\mathrm{A}] = 1/[\mathrm{A}]_0 + kt$

半減期　$1/([\mathrm{A}]_0/2) = 1/[\mathrm{A}]_0 + kt_{1/2}$

$$t_{1/2} = 1/(\mathrm{k}\ [\mathrm{A}]_0)$$

ロピタルの定理　L'Hôpital's rule　n次反応から1次反応？

A → B

$$\lim_{x\to c} f(x) = \lim_{x\to c} g(x) = 0 \text{ or } \infty$$

$$\text{and } \lim_{x\to c} \frac{f'(x)}{g'(x)} \text{ exisits and } g'(x) \neq 0$$

$$\lim_{x\to c} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x\to c} \frac{f'(x)}{g'(x)}$$

$$f(x) = \underbrace{f(c)}_{=0} + f'(c)(x-c) + (1/2)f''(c)(x-c)^2 + \ldots$$

$$g(x) = \underbrace{g(c)}_{=0} + g'(c)(x-c) + (1/2)g''(c)(x-c)^2 + \ldots$$

$$\frac{f(x)}{g(x)} \simeq \frac{0 + f'(c)(x-c)}{0 + g'(c)(x-c)} = \frac{f'(c)}{g'(c)}$$

$$\frac{[\mathrm{A}]^{-n+1}}{-n+1} - \frac{[\mathrm{A}]_0^{-n+1}}{-n+1} \quad = \quad -(kt - kt_0) = -k(t - t_0)$$

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{1}{[\mathrm{A}]^{n-1}} - \frac{1}{[\mathrm{A}]_0^{n-1}}\right) = kt$$

$$\frac{1}{n-1}\left(\frac{[\mathrm{A}]_0^{n-1}}{[\mathrm{A}]^{n-1}} - 1\right) = [\mathrm{A}]_0^{n-1} kt$$

$$x = n - 1$$

$$\frac{\left(\frac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]}\right)^x - 1}{x} = k[\mathrm{A}]_0^x t$$

$$n = 1 \longrightarrow x = 0$$

$\frac{0}{0}$

n=1のときに
1 次反応速度の
式になるの？

$$\frac{da^x}{dx} = a^x \ln a$$

$$\left(\frac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]}\right)^x \ln \frac{[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]} = k[\mathrm{A}]_0^x t$$

$$\ln \frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} = -kt$$

x=0の時

証明　$a^x = e^y,\ x \ln a = y \ln e = y, \quad a^x = e^{x \ln a}$

$$\frac{da^x}{dx} = \frac{de^{x \ln a}}{dx}, \quad X = x \ln a, \frac{dX}{dx} = \ln a$$

$$\frac{de^{x \ln a}}{dx} = \frac{de^X}{dX}\frac{dX}{dx} = e^X \ln a = a^x \ln a$$

A＋B → C　一般の２次反応

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = -\frac{d[\mathrm{B}]}{dt}$$

$$[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}] = [\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{B}]$$

↑反応式よりAの変化量とBの変化量は等しいので

$$\text{when } [\mathrm{A}]_0 = [\mathrm{B}]_0, \quad [\mathrm{A}] = [\mathrm{B}]$$

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]^2$$

$[C]-[C]_0 = [A]_0 - [A] = [B]_0 - [B]$, $[C]_0 = 0$, $[A] = [A]_0 - [C]$

$$[C] - [C]_0 = [A]_0 - [A] = [B]_0 - [B],$$

$[C]_0 = 0$の時

$$[A] = [A]_0 - [C]$$
$$[B] = [B]_0 - [C]$$

$$\text{when } [\mathrm{A}]_0 \neq [\mathrm{B}]_0, \quad [\mathrm{B}] = [\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{A}]$$

$$-\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = k[\mathrm{A}]([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{A}])$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]([\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{A}])} = -kdt$$

$$\Delta \equiv [\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0$$

$$\frac{1}{[\mathrm{A}](\Delta + [\mathrm{A}])} = \frac{\Delta^{-1}}{[\mathrm{A}]} - \frac{\Delta^{-1}}{(\Delta + [\mathrm{A}])}$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}](\Delta + [\mathrm{A}])} = \Delta^{-1}\left(\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]} - \frac{d[\mathrm{A}]}{\Delta + [\mathrm{A}]}\right)$$

$$= \Delta^{-1}[d\ln[\mathrm{A}] - d\ln(\Delta + [\mathrm{A}])]$$

$$= \Delta^{-1} d\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta + [\mathrm{A}]}\right)$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{[\mathrm{A}](\Delta + [\mathrm{A}])} &= \frac{\alpha}{[\mathrm{A}]} + \frac{\beta}{\Delta + [\mathrm{A}]} \\
&= \frac{\alpha\Delta + (\alpha + \beta)[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}](\Delta + [\mathrm{A}])}
\end{aligned}$$

$$\alpha = -\beta = \frac{1}{\Delta}$$

$$
\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}](\Delta+[\mathrm{A}])} &= \Delta^{-1}\left(\frac{d[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]}-\frac{d[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\right)\\
&= \Delta^{-1}[d\ln[\mathrm{A}]-d\ln(\Delta+[\mathrm{A}])]\\
&= \Delta^{-1}d\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\right)
\end{aligned}
$$

積分：$[\mathrm{A}]_0 \longrightarrow [\mathrm{A}]$, $t_0 \longrightarrow t$

$$
\begin{aligned}
\Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\right)-\Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]_0}{\Delta+[\mathrm{A}]_0}\right) &= -k(t-t_0)\\
\Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\frac{\Delta+[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]_0}\right) &= -k(t-t_0)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\Delta+[\mathrm{A}] &= [\mathrm{B}]_0-[\mathrm{A}]_0+[\mathrm{A}]=[\mathrm{B}]\\
\Delta+[\mathrm{A}]_0 &= [\mathrm{B}]_0-[\mathrm{A}]_0+[\mathrm{A}]_0=[\mathrm{B}]_0\\
\frac{1}{[\mathrm{B}]_0-[\mathrm{A}]_0}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0}\frac{[\mathrm{B}]_0}{[\mathrm{B}]}\right) &= -k(t-t_0)
\end{aligned}
$$

擬一次反応

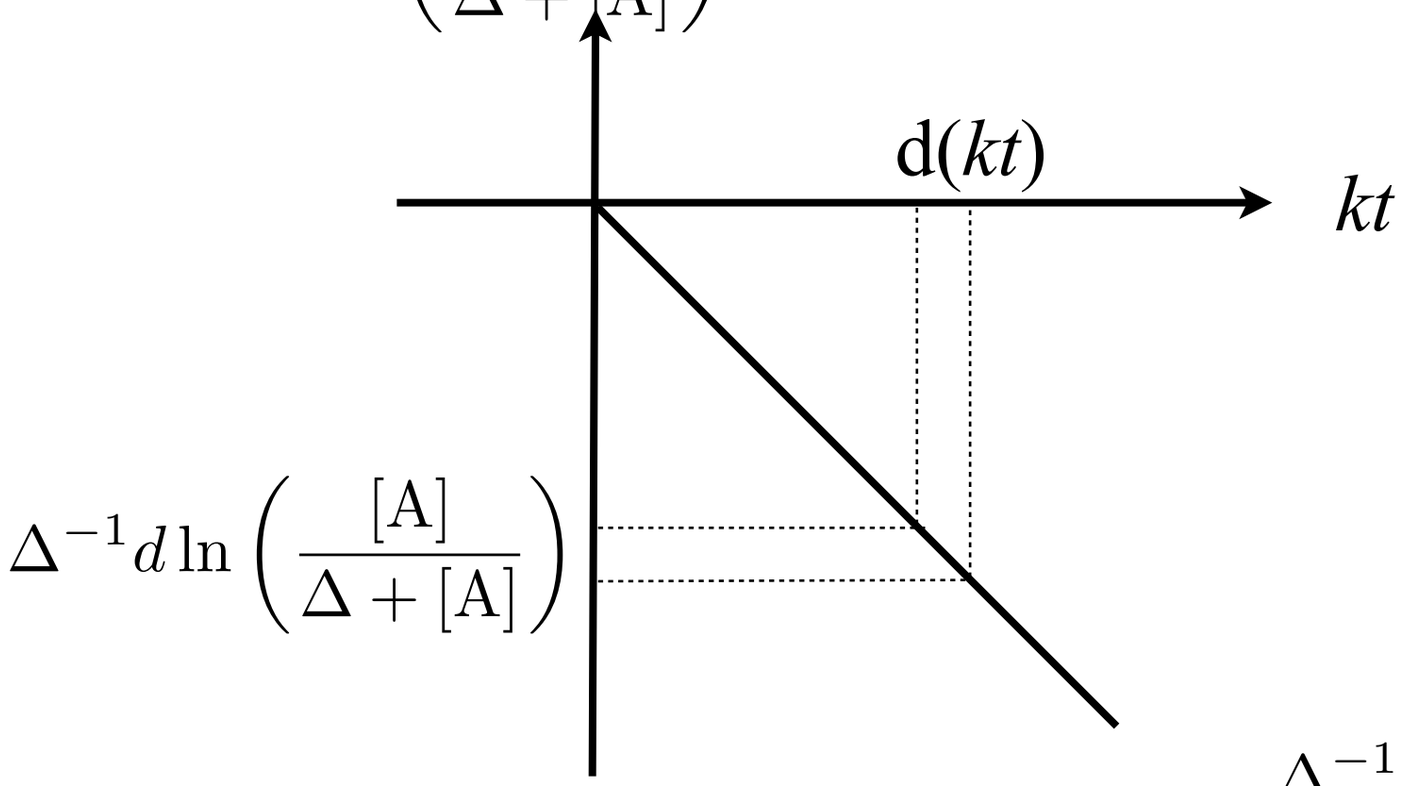
$$[\mathrm{A}]_0 << [\mathrm{B}]_0$$

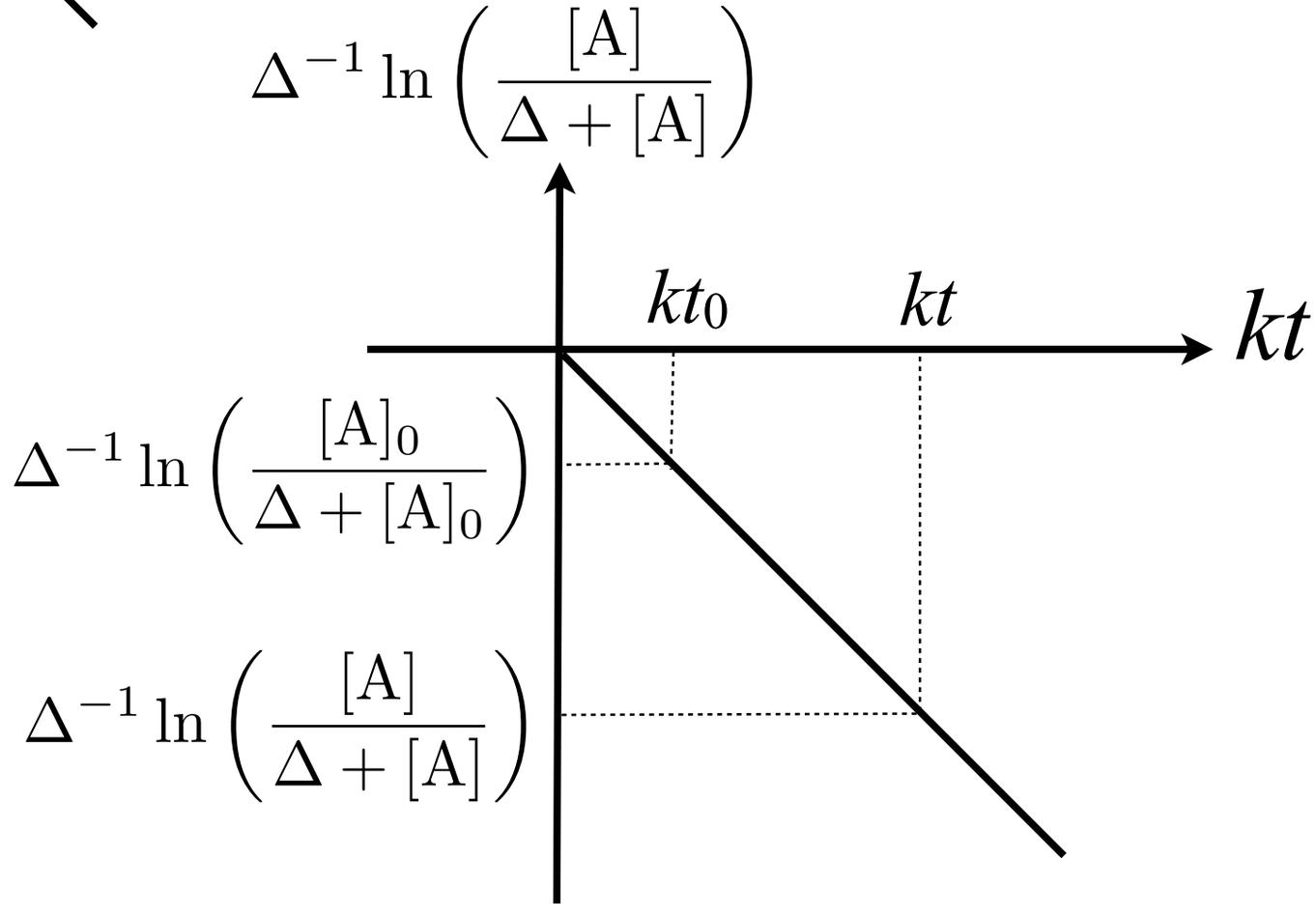
$$\frac{1}{\underbrace{[\mathrm{B}]_0 - [\mathrm{A}]_0}_{\simeq\ [\mathrm{B}]_0}} \ln \left(\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} \frac{[\mathrm{B}]_0}{\underbrace{[\mathrm{B}]}_{\simeq [\mathrm{B}]_0}} \right) = -k(t - t_0)$$

$$\ln \left(\frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]_0} \right) = -\underbrace{k[\mathrm{B}]_0}_{=k'}(t - t_0)$$

$$\Delta^{-1}\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\right)$$

$$-\Delta^{-1}d\ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\right)=\mathrm{d}(kt)$$





ロピタルの定理　**L'Hôpital's rule**

Δ=0も可能？

$$\lim_{x\to c} f(x) = \lim_{x\to c} g(x) = 0 \text{ or } \infty$$

$$\lim_{x\to c} \frac{f(x)}{g(x)} = ?$$

$$\text{and} \quad \lim_{x\to c} \frac{f'(x)}{g'(x)} \text{ exisits and } g'(x) \neq 0$$

$$\lim_{x\to c} \frac{f(x)}{g(x)} = \lim_{x\to c} \frac{f'(x)}{g'(x)}$$

$$f(x) = \underbrace{f(c)}_{=0} + f'(c)(x-c) + (1/2)f''(c)(x-c)^2 + \ldots$$

$$g(x) = \underbrace{g(c)}_{=0} + g'(c)(x-c) + (1/2)g''(c)(x-c)^2 + \ldots$$

$$\frac{f(x)}{g(x)} \simeq \frac{0 + f'(c)(x-c)}{0 + g'(c)(x-c)} = \frac{f'(c)}{g'(c)}$$

$$\Delta^{-1} \ln\left(\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\frac{\Delta+[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]_0}\right) \quad = \quad -k(t-t_0)$$

$$\lim_{\Delta\to 0} \to \frac{0}{0}$$

ln(1)=0
Δ→0

$$\frac{d\ln(...)}{d\Delta} = (...)^{-1} d(...)/d\Delta$$

$$= \frac{\Delta+[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]}\frac{[\mathrm{A}]_0}{\Delta+[\mathrm{A}]_0}\left(\frac{-[\mathrm{A}]}{(\Delta+[\mathrm{A}])^2}\frac{\Delta+[\mathrm{A}]_0}{[\mathrm{A}]_0}+\frac{[\mathrm{A}]}{\Delta+[\mathrm{A}]}\frac{1}{[\mathrm{A}]_0}\right)$$

$$= -\frac{1}{\Delta+[\mathrm{A}]}+\frac{1}{\Delta+[\mathrm{A}]_0}$$

Δ=0とすると

$$-\frac{1}{[\mathrm{A}]}+\frac{1}{[\mathrm{A}]_0} = -k(t-t_0)$$

２次反応

反応は可逆なこともある

A⇌B

平衡に近い系：逆反応も

素反応

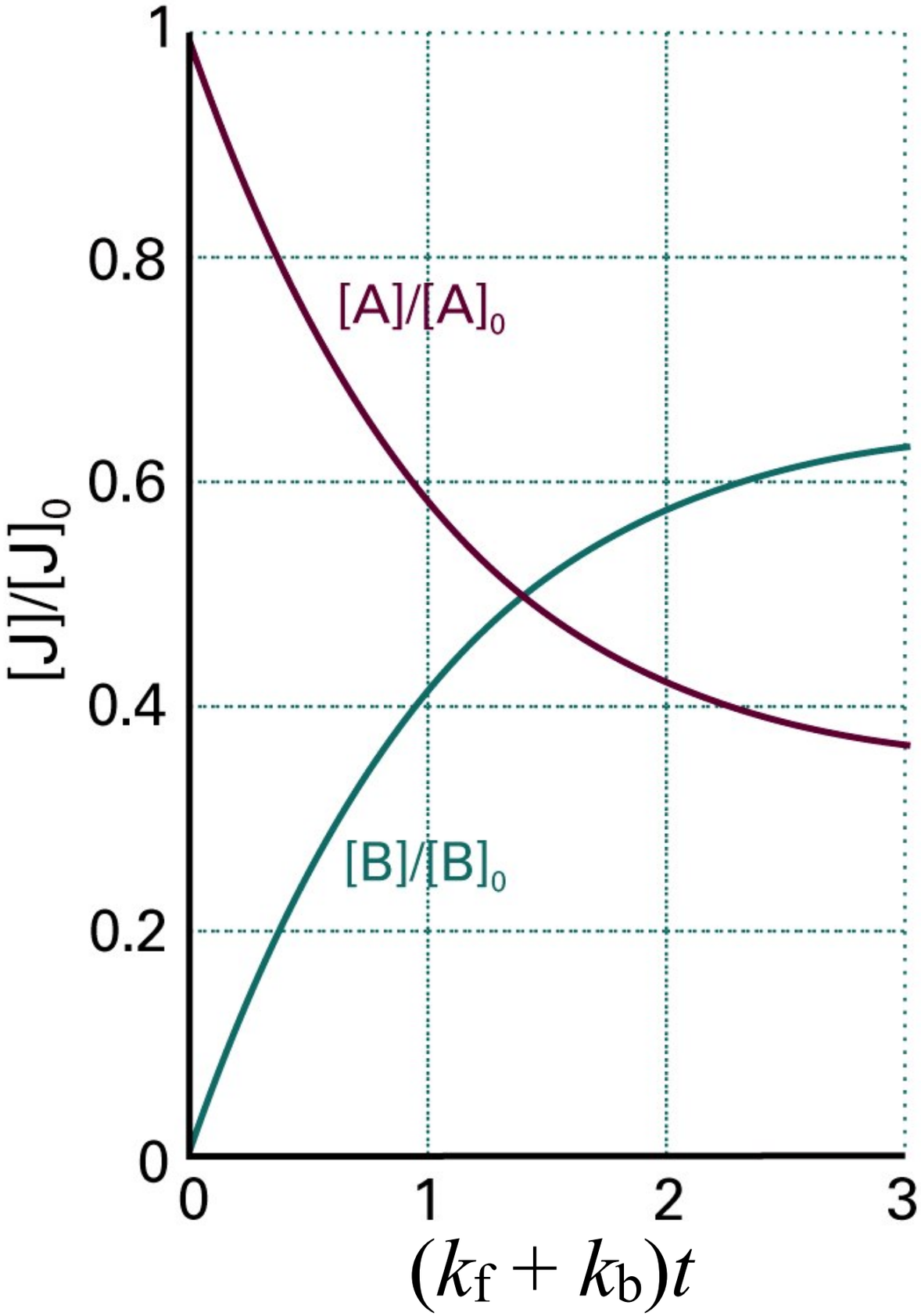
$$\mathrm{A} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}] + k_b[\mathrm{B}] \\
\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} &= k_f[\mathrm{A}] - k_b[\mathrm{B}] \\
[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}] &= [\mathrm{B}] - [\mathrm{B}]_0 && \leftarrow \text{減少量＝増加量} \\
[\mathrm{A}] + [\mathrm{B}] &= [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{B}]_0 \equiv \Sigma && \leftarrow \text{定数} \\
\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}] + k_b(\Sigma - [\mathrm{A}]) \\
&= -(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma \\
\frac{d[\mathrm{A}]}{-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma} &= \frac{1}{-(k_f + k_b)} d\ln[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma] = dt
\end{aligned}$$

$$t - t_0 \quad = \quad -\frac{1}{k_f + k_b} \left(\ln[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma] - \ln[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma] \right)$$

$$[\mathrm{B}] = [\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \left(1 - \frac{k_f e^{-(k_f+k_b)(t-t_0)} + k_b}{k_f + k_b} \right) = [\mathrm{A}]_0 \frac{k_f - k_f e^{-(k_f+k_b)(t-t_0)}}{k_f + k_b}$$

$$\begin{aligned}
-(k_f + k_b)(t - t_0) &= \ln \left(\frac{-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma}{-(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma} \right) \\
-(k_f + k_b)[\mathrm{A}] + k_b\Sigma &= [\ -(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma] e^{-(k_f+k_b)(t-t_0)} \\
[\mathrm{A}] &= \frac{[-(k_f + k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma] e^{-(k_f+k_b)(t-t_0)} - k_b\Sigma}{-(k_f + k_b)} \\
\text{when } \Sigma &= [\mathrm{A}]_0,\ [\mathrm{B}]_0 = 0 \\
[\mathrm{A}] &= \frac{k_f e^{-(k_f+k_b)(t-t_0)} + k_b}{(k_f + k_b)} [\mathrm{A}]_0
\end{aligned}$$



$$\mathrm{A} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

→ 2/3

→ 1/3

$k_\mathrm{f} = 2k_\mathrm{b}$

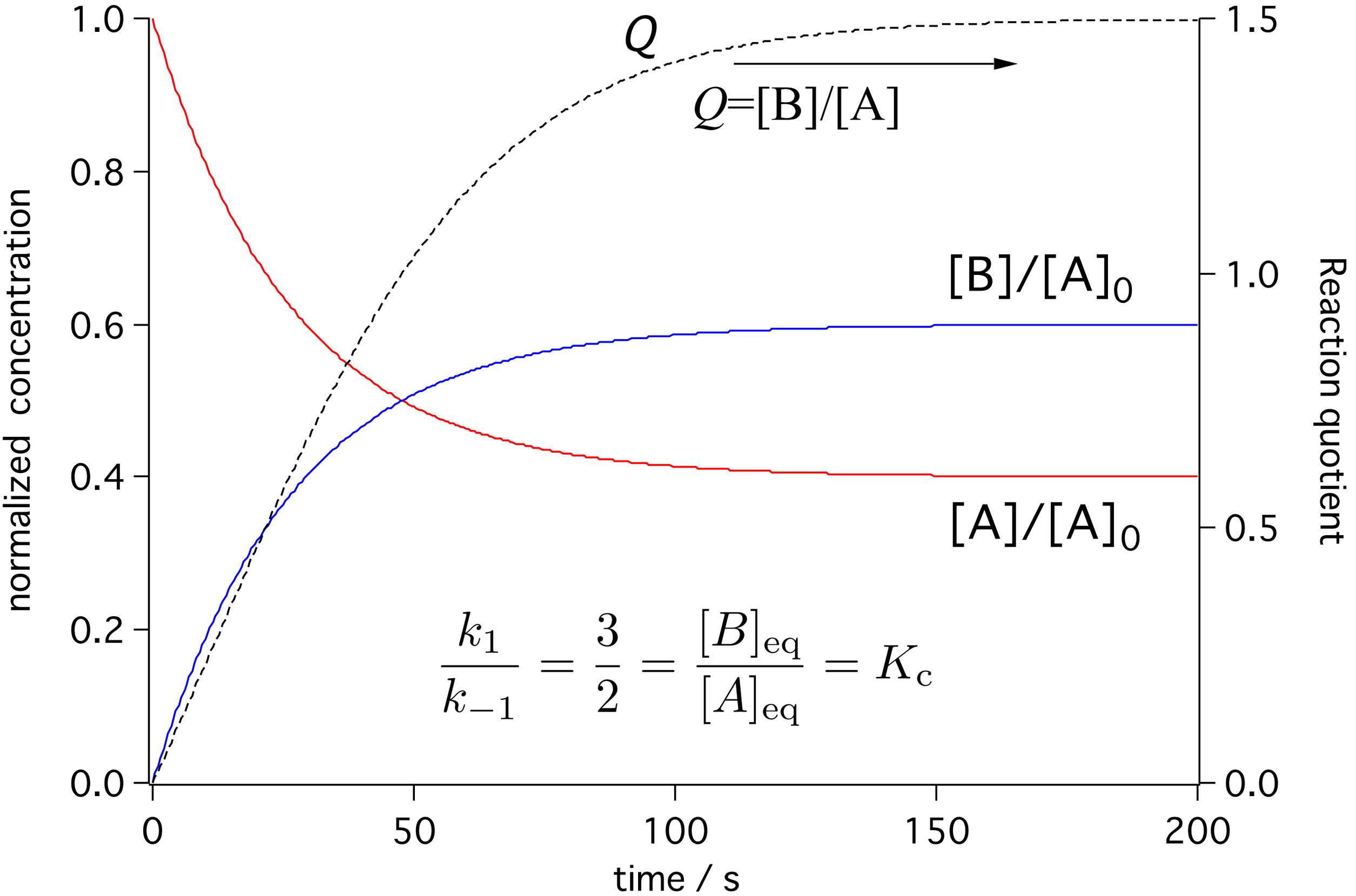
Figure 22-8
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

平衡に近い系：その2

$$\mathrm{A} \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}] + k_b[\mathrm{B}] \\
\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} &= k_f[\mathrm{A}] - k_b[\mathrm{B}] \\
[\mathrm{A}] &= \frac{[-(k_f+k_b)[\mathrm{A}]_0 + k_b\Sigma]e^{-(k_f+k_b)(t-t_0)} - k_b\Sigma}{-(k_f+k_b)} \\
\\
t &\to +\infty \\
[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}} &= \frac{k_b}{k_f+k_b}\Sigma \\
[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}} &= \frac{k_f}{k_f+k_b}\Sigma \\
K &= \frac{[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}} = \frac{k_f}{k_b} \\
\\
\frac{d[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}}{dt} &= -k_f[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}} + k_b[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}} = 0 \\
\frac{[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}} &= \frac{k_f}{k_b}
\end{aligned}$$

$$k_1 = 2.25 \times 10^{-2}\ \mathrm{s}^{-1}, k_{-1} = 1.50 \times 10^{-2}\ \mathrm{s}^{-1}$$



$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{3}{2} = \frac{[B]_{\mathrm{eq}}}{[A]_{\mathrm{eq}}} = K_{\mathrm{c}}$$

もう一度，すっきりと

$$\mathrm{A} \underset{k_\mathrm{b}}{\overset{k_\mathrm{f}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -k_\mathrm{f}[\mathrm{A}] + k_\mathrm{b}[\mathrm{B}]$$

$$[\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}] = [\mathrm{B}] - [\mathrm{B}]_0, \quad [\mathrm{A}] + [\mathrm{B}] = [\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{B}]_0$$

$$[\mathrm{B}]_0 = 0, \quad [\mathrm{B}] = [\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}]$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -k_\mathrm{f}[\mathrm{A}] + k_\mathrm{b}([\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}]) = -\underbrace{(k_\mathrm{f} + k_\mathrm{b})}_{=\ k}[\mathrm{A}] + k_\mathrm{b}[\mathrm{A}]_0$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{-k[\mathrm{A}] + k_\mathrm{b}[\mathrm{A}]_0} = \mathrm{d}t, \frac{\mathrm{d}\ln(-k[\mathrm{A}] + k_\mathrm{b}[\mathrm{A}]_0)}{\mathrm{d}[\mathrm{A}]} = \frac{-k}{-k[\mathrm{A}] + k_\mathrm{b}[\mathrm{A}]_0}$$

$$t = -\frac{1}{k}\left[\ln(-k[\mathrm{A}] + k_\mathrm{b}[\mathrm{A}]_0)\right]_{[\mathrm{A}]_0}^{[\mathrm{A}]}$$

$$-kt = \ln(-k[\mathrm{A}] + k_\mathrm{b}[\mathrm{A}]_0) - \ln(-k[\mathrm{A}]_0 + k_\mathrm{b}[\mathrm{A}]_0) = \ln(-k[\mathrm{A}] + k_\mathrm{b}[\mathrm{A}]_0) - \ln(-k_\mathrm{f}[\mathrm{A}]_0)$$

$$-kt = \ln\frac{-k[\mathrm{A}] + k_\mathrm{b}[\mathrm{A}]_0}{-k_\mathrm{f}[\mathrm{A}]_0}, \quad -k_\mathrm{f}[\mathrm{A}]_0 e^{-kt} = -k[\mathrm{A}] + k_\mathrm{b}[\mathrm{A}]_0$$

$$k[\mathrm{A}] = (k_\mathrm{f}e^{-kt} + k_\mathrm{b})[\mathrm{A}]_0, \quad [\mathrm{A}] = \frac{k_\mathrm{f}e^{-kt} + k_\mathrm{b}}{k}[\mathrm{A}]_0$$

$$[\mathrm{A}] = \frac{k_\mathrm{f}e^{-(k_\mathrm{f}+k_\mathrm{b})t} + k_\mathrm{b}}{(k_\mathrm{f} + k_\mathrm{b})}[\mathrm{A}]_0$$

$$\mathrm{N_2O_4} \underset{k_\mathrm{b}}{\overset{k_\mathrm{f}}{\rightleftharpoons}} 2\,\mathrm{NO_2}$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -k_\mathrm{f}[\mathrm{A}] + k_\mathrm{b}[\mathrm{B}]^2$$

$$2([\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}]) = [\mathrm{B}] - [\mathrm{B}]_0, \quad 2[\mathrm{A}] + [\mathrm{B}] = 2[\mathrm{A}]_0 + [\mathrm{B}]_0$$

$$[\mathrm{B}]_0 = 0, \quad [\mathrm{B}] = 2[\mathrm{A}]_0 - 2[\mathrm{A}]$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -k_\mathrm{f}[\mathrm{A}] + 4k_\mathrm{b}([\mathrm{A}]_0 - [\mathrm{A}])^2$$

非線形方程式→数値計算するしかない

注意点は，初期条件に強く依存すること

ここから逐次反応にいきましょう

可逆反応の速度定数は緩和法を用いて決定できる

緩和法　温度ジャンプ

ジャンプ後の平衡: $\dfrac{d[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}'}}{dt} = -k'_f[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}'} + k'_b[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}'} = 0$ (*)

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}'} + x,\ [\mathrm{B}] = [\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}'} - x$$

とおく。ここで，xの符号は問わない。

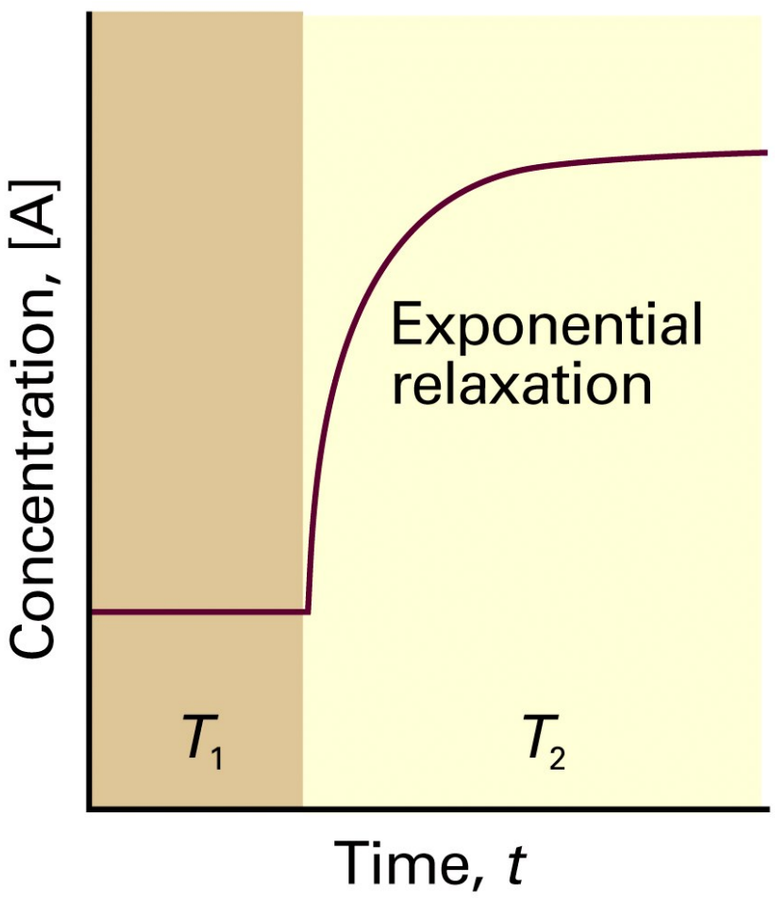


Figure 22-9
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

$$\begin{aligned}
\lim_{t\to+\infty} x &= 0 \\
\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} &= -k'_f[\mathrm{A}] + k'_b[\mathrm{B}] \\
&= -k'_f([\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}'} + x) + k'_b([\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}'} - x) \\
\frac{dx}{dt} &\simeq -(k'_f + k'_b)x, \qquad \leftarrow\text{(*)より} \\
x &= x_0 e^{-(k'_f + k'_b)t} \\
\tau^{-1} &= k'_f + k'_b
\end{aligned}$$

A+B⇌P

正反応も逆反応も反応物について１次

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] - k_{-1}[\mathrm{P}]$$

$$\begin{aligned}
[\mathrm{A}] &= [\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{A}] \\
[\mathrm{B}] &= [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{B}] \\
[\mathrm{P}] &= [\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}] \\
\Delta[\mathrm{A}] &= \Delta[\mathrm{B}] = -\Delta[\mathrm{P}]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\underbrace{\frac{d[\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}}}{dt}}_{=0} + \frac{d\Delta[\mathrm{P}]}{dt} &= k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{A}])([\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{B}]) - k_{-1}([\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}]) \\
&= k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} - \Delta[\mathrm{P}])([\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} - \Delta[\mathrm{P}]) - k_{-1}([\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}} + \Delta[\mathrm{P}]) \\
&= \underbrace{k_1[\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}}[\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} - k_{-1}[\mathrm{P}]_{2,\mathrm{eq}}}_{=0} - \{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}\}\Delta[\mathrm{P}] \\
&\quad + O(\Delta[\mathrm{P}]^2) \\
\frac{d\Delta[\mathrm{P}]}{dt} &= -\{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}\}\Delta[\mathrm{P}]
\end{aligned}$$

$$\frac{d\Delta[\mathrm{P}]}{dt} = -\{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}\}\Delta[\mathrm{P}]$$

$$\Delta[\mathrm{P}] = \Delta[\mathrm{P}]_0 e^{-t/\tau}$$

$$\tau = \frac{1}{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}}$$

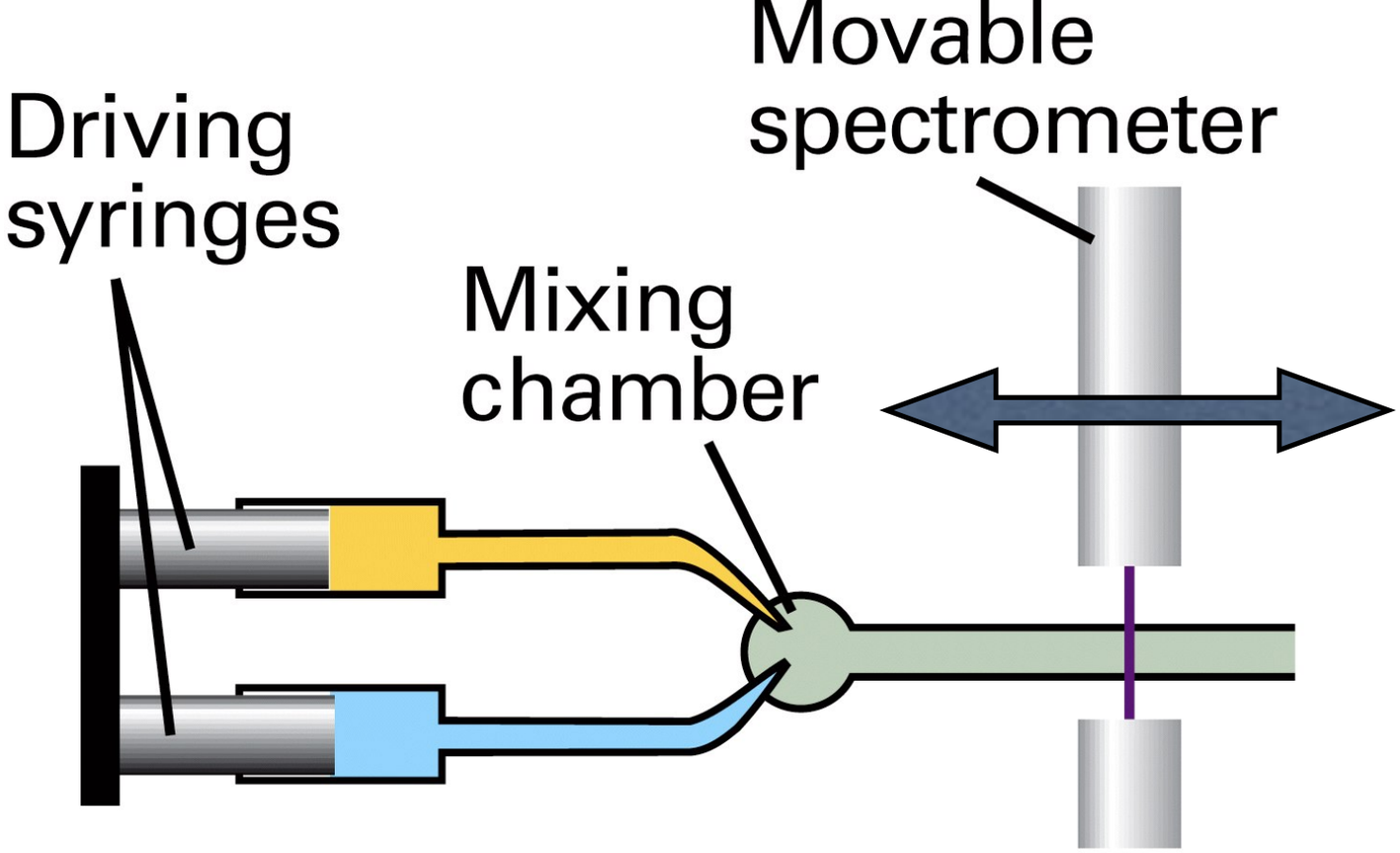
平衡では

$$v(t) = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = k_{-1}[\mathrm{P}]$$

$$K = \frac{[\mathrm{P}]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

従って

$$\tau = \frac{1}{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}}) + k_{-1}} = \frac{1}{k_1([\mathrm{A}]_{2,\mathrm{eq}} + [\mathrm{B}]_{2,\mathrm{eq}} + K^{-1})}$$



Flow method

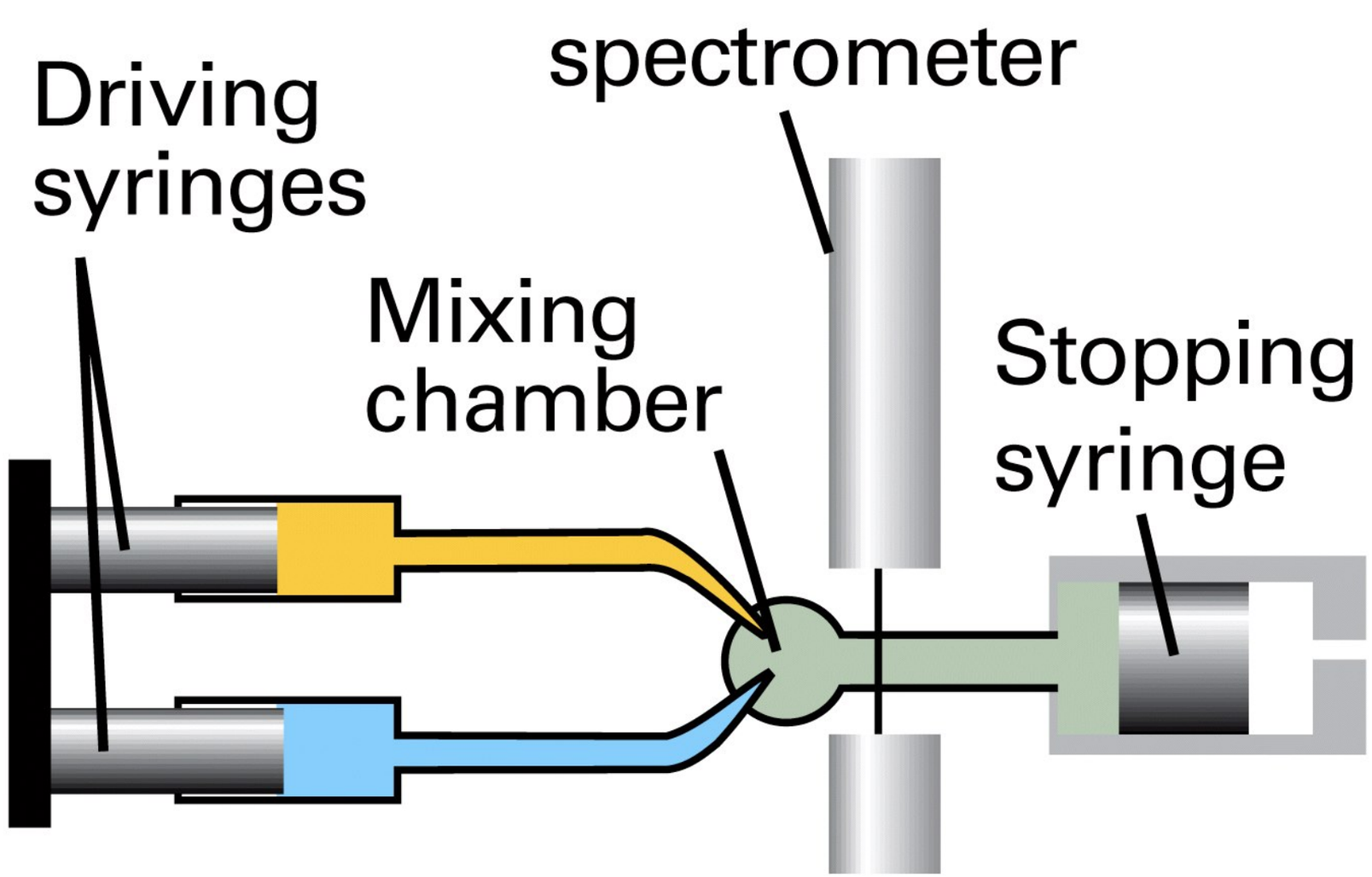
Fixed

Figure 22-1
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition

© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

Stopped-Flow method

ms以上



水の解離平衡
非常に速い反応

1 μSで5 K上昇させ
(高電圧蓄電器からの放電)
伝導度測定で解離度の測定

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l),\ \tau = 3.7\times10^{-5}\ s$$

からk_1, k_{-1}を求めよう

$$298\ K,\ K = [H_2O] / K_w = [H_2O]/[H^+][OH^-]$$

$$\rho = 0.997\ g\ cm^{-3} = 997\ g\ dm^{-3}$$

$$pK_w = 13.996,\ [H_2O] = 997 / 18 = 55.4\ mol\ dm^{-3}$$

$$K = [H_2O] / K_w = 55.4 / 10^{-13.996} = 5.49\times10^{15}\ mol^{-2}\ dm^3$$

$$K = k_1 / k_{-1}$$

$$3.7\times10^{-5} = 1/\{k_1([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq} + 1/5.49\times10^{15})\}$$

$$[H^+]_{eq} = [OH^-]_{eq} = 10^{-13.996/2}$$

$$k_1 = 1.4\times10^{11}\ mol^{-1}\ dm^3\ s^{-1}$$

$$k_{-1} = 2.5\times10^{-5}\ s^{-1}$$

水溶液中の酸—塩基反応の速度定数 298 K

表 28·7 水溶液中における可逆な酸–塩基反応の 298 K における速度定数

反　　応	$k_1/\mathrm{dm^3\,mol^{-1}\,s^{-1}}$	$k_{-1}/\mathrm{s^{-1}}$
$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l)$	1.4×10^{11}	2.5×10^{-5}
$H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$	4.7×10^{10}	8×10^{6}
$H^+(aq) + CH_3COO^-(aq) \rightleftharpoons CH_3COOH(aq)$	4.5×10^{10}	7.8×10^{5}
$H^+(aq) + C_6H_5COO^-(aq) \rightleftharpoons C_6H_5COOH(aq)$	3.5×10^{10}	2.2×10^{6}
$H^+(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq)$	4.3×10^{10}	2.5×10^{1}
$H^+(aq) + Me_3N(aq) \rightleftharpoons Me_3NH^+(aq)$	2.5×10^{10}	4
$H^+(aq) + HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons CO_2(aq) + H_2O(l)$	5.6×10^{4}	4.3×10^{-2}

大学院問題 2013 Sep.

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons H_2O(l)$$

$K_w = [H^+][OH^-]$ で定義すると，298 Kで$pK_w = -\log_{10}K_w = 13.996$である。ここで，[X]はXのモル濃度で単位は mol dm^{-3}である。1 dm^3 = 1 L = 1000 cm^3である。

問１　298 Kの純水中では電気的な中性が成立としているとすると，$[H^+]$および$[OH^-]$を有効数字3桁で求め。その数値を単位とともに記せ。

問２　上に示した反応の平衡定数Kは，$K = [H_2O]/([H^+][OH^-])$ で表される。298 Kの水の密度が0.997 g cm^{-3}で, H_2Oの分子量を18.0としたとき，$[H_2O]$の値を有効数字3桁で求め，その数値を単位とともに記せ。

問３ Kの値を有効数字3桁で求め，その数値を単位とともに記せ。

問４　$H_2O(l)$が生成する反応の反応速度は$[H^+][OH^-]$に比例する。この反応の速度定数をk_1としたとき，反応速度を式で示せ。

問５　　$H_2O(l)$が解離する反応の反応速度は$[H_2O]$に比例する。この反応の速度定数をk_{-1}としたとき，反応速度を式で示せ。

問６　$[H_2O]$の時間変化$d[H_2O]/dt$は，正反応と逆反応の反応速度の収支バランスで決まる。$d[H_2O]/dt$はどのように表されるのか式で記せ。

問７　系が平衡であれば，$d[H_2O]/dt = 0$とおける。この式から，平衡定数Kをk_1とk_{-1}を使って式で記せ。

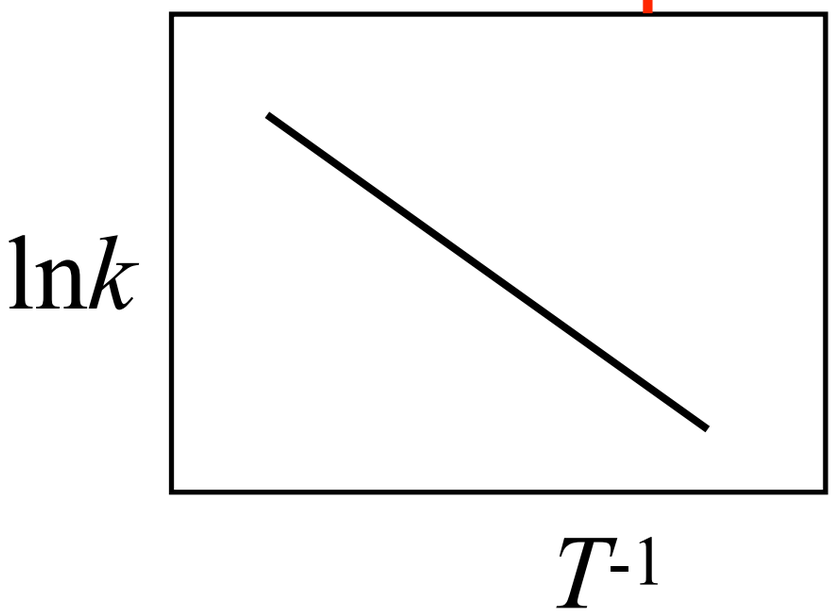
問８　293 Kで平衡にある純水に高電圧の蓄電器から電流を通すことによって，1 μsで5 Kの温度上昇をさせ，298 Kで平衡になるようにした。その際，水の電気伝導度を測定することにより，反応速度定数を求めた。温度上昇により電気伝導度は大きくなるのか小さくなるのか記せ。また，その理由を記せ。ただし，水の解離反応は吸熱反応である

問９　　$\Delta[H_2O] = [H_2O] - [H_2O]_{eq(298K)}$と定義する。ここで，$[H_2O]_{eq(298K)}$は298 Kにおける平衡濃度である。$\Delta[H_2O] = \Delta[H_2O]_0 \exp(-t/\tau)$, $\tau = 1 / [k_1 ([H^+]_{eq(298K)} + [OH^-]_{eq(298K)}) + k_{-1}]$となることを示せ。ここで，$t$は時間である。

温度依存性

反応速度の測定では，通常温度を変えて測る

- Arrhenius plot



アレニウス

- Arrhenius式　$\ln k = \ln A - E_a / (RT)$

- 活性化エネルギー，前指数因子
- 触媒
- 活性錯合体理論，遷移状態理論

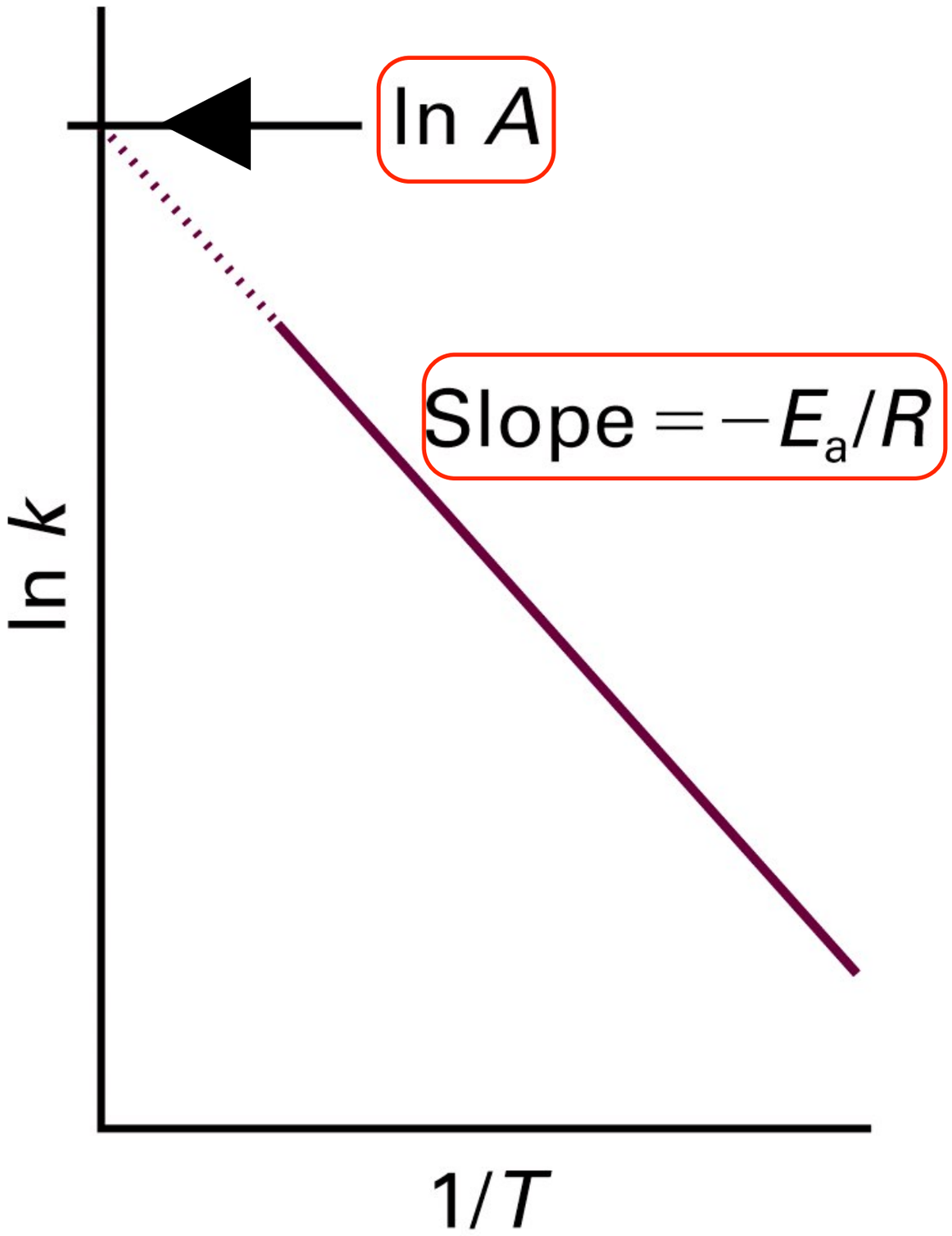


Figure 22-10
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

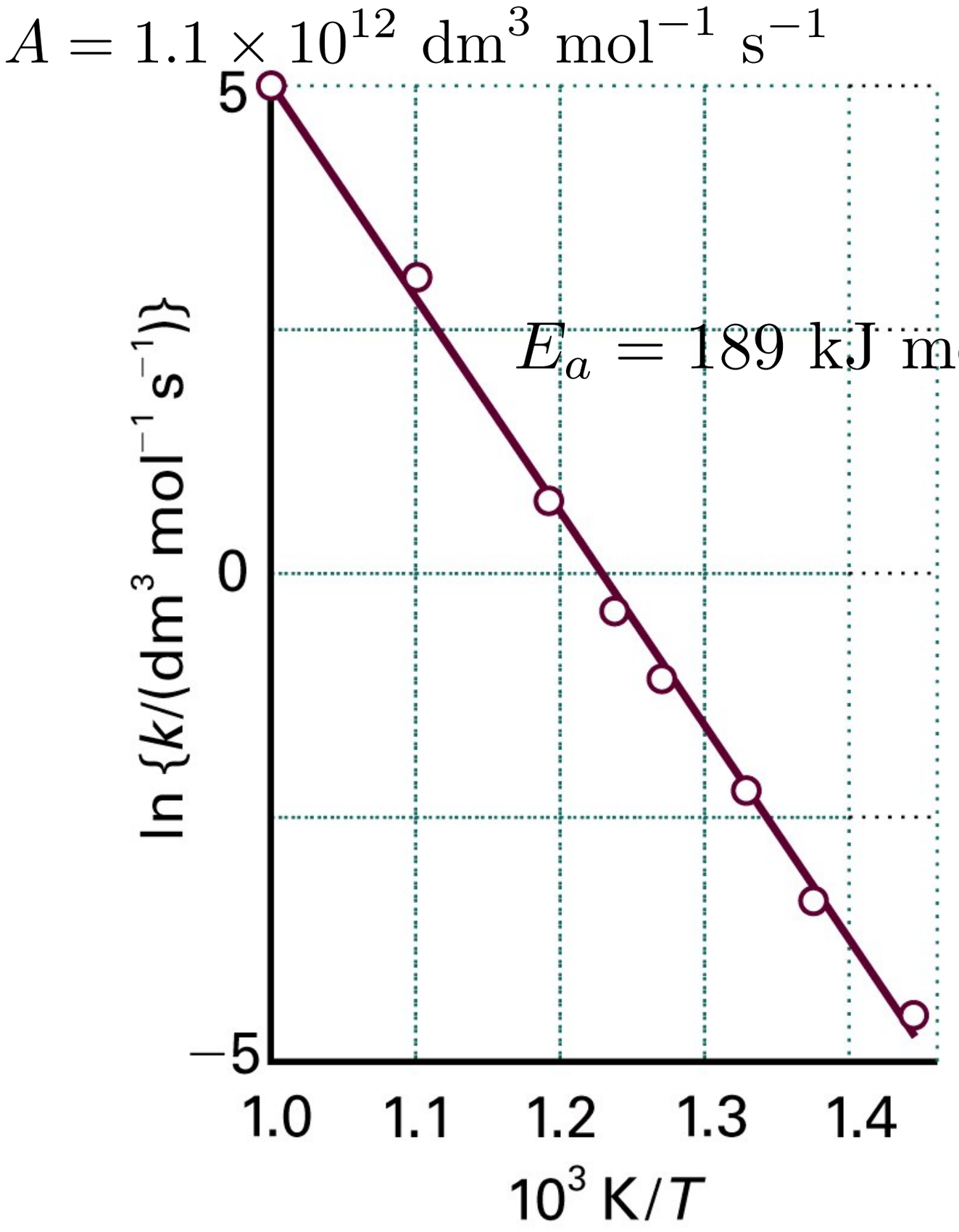


Figure 22-11
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

アセトアルデヒドの２次分解反応

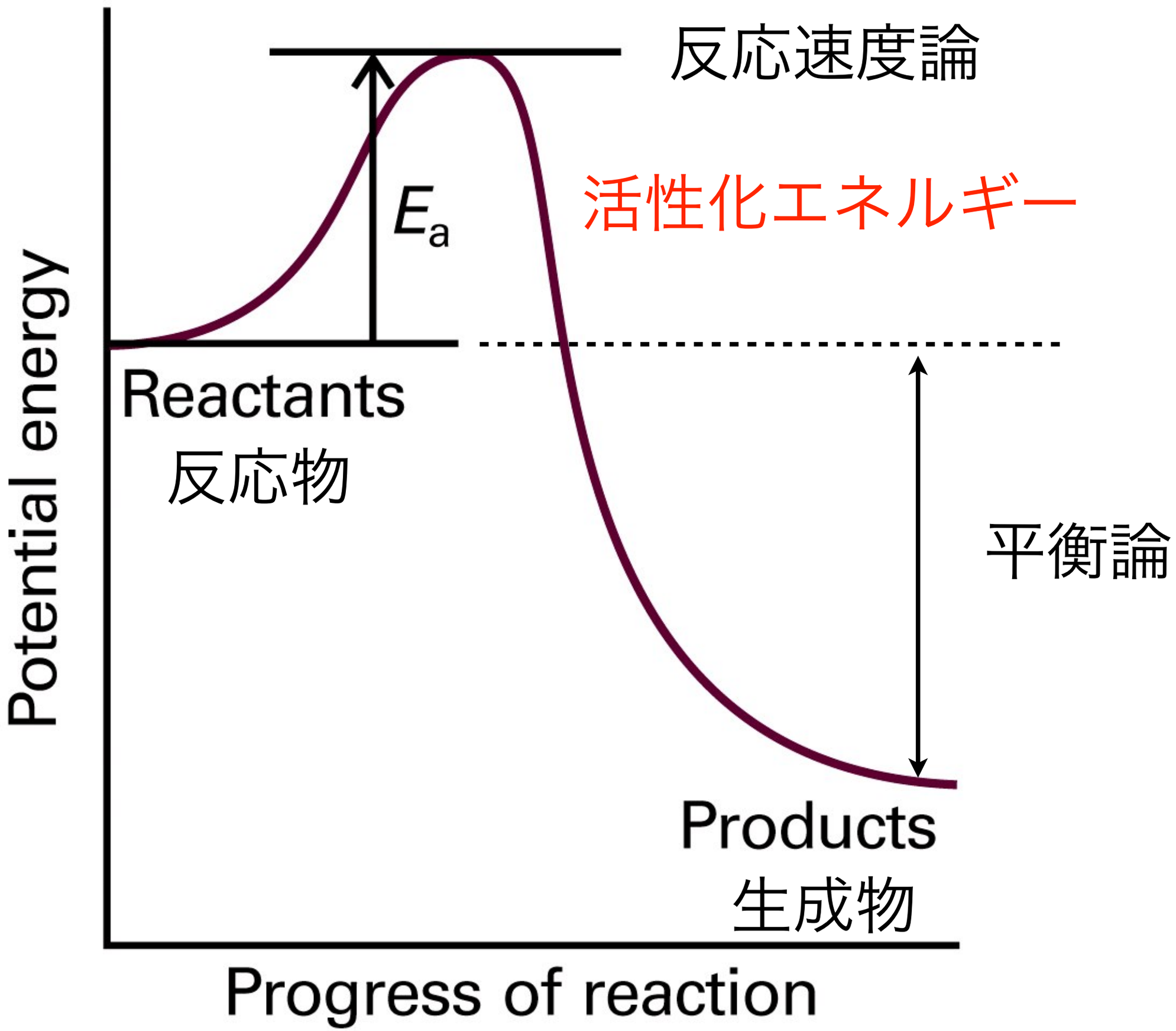
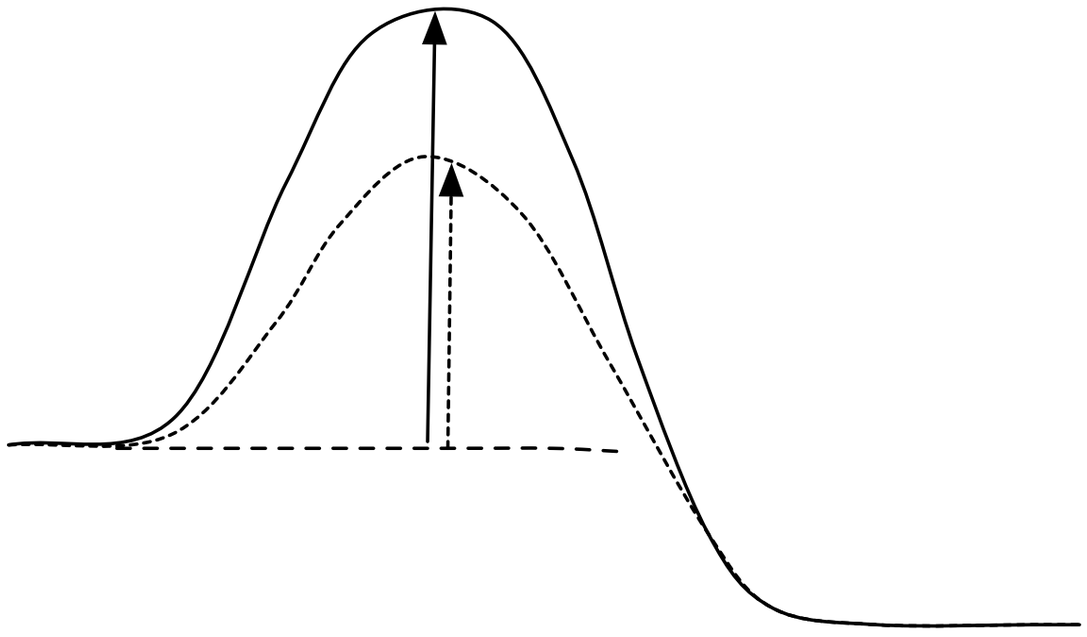
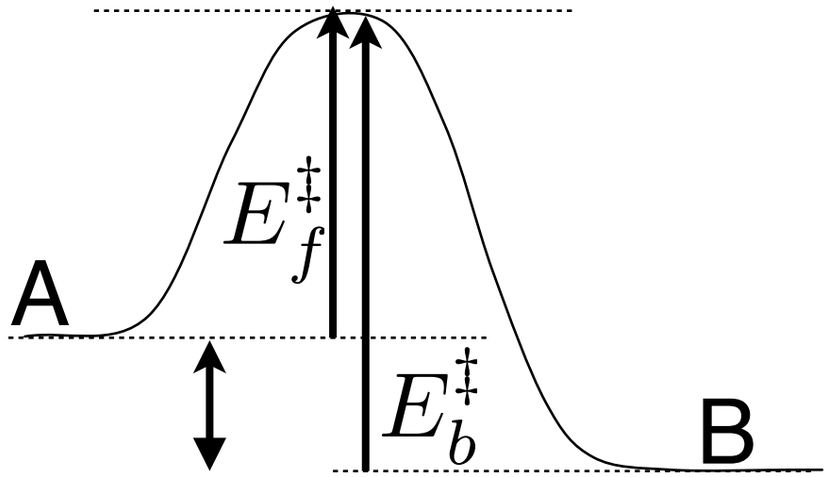


Figure 22-12
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula



$$k \quad = \quad A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{28.56}$$

- Arrhenius式　$\ln k = \ln A - E_\mathrm{a} / (RT)$
- 活性化エネルギー，前指数因子
- 触媒
- 活性錯合体理論，遷移状態理論



$$\mathrm{A} \rightleftharpoons \mathrm{B}$$

$$v_f = k_f[\mathrm{A}], \quad v_b = k_b[\mathrm{B}]$$

$$k_f = k_f^0 \exp(-\frac{E_f^{\ddagger}}{RT}), \quad k_b = k_b^0 \exp(-\frac{E_b^{\ddagger}}{RT})$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -k_f[\mathrm{A}] + k_b[\mathrm{B}]$$

$$\frac{d[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}}{dt} = -k_f[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}} + k_b[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}} = 0$$

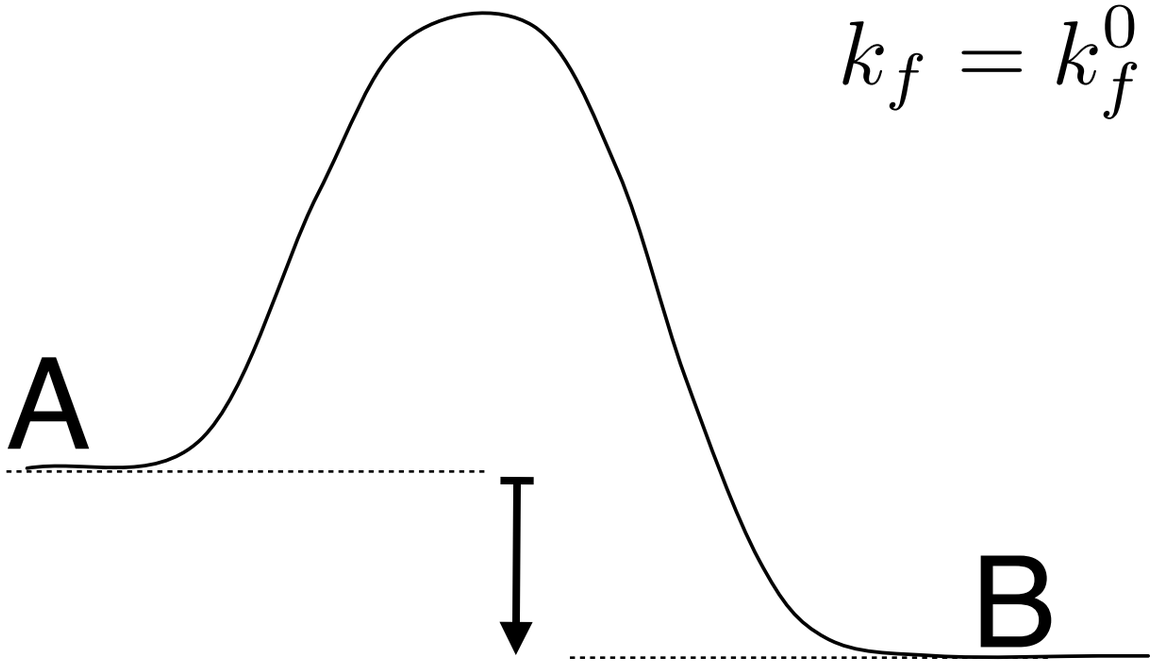
$$K = \frac{[\mathrm{B}]_{\mathrm{eq}}}{[\mathrm{A}]_{\mathrm{eq}}} = \frac{k_f}{k_b} = \frac{k_f^0}{k_b^0} \exp[-\frac{E_f^{\ddagger} - E_b^{\ddagger}}{RT}]$$

at higher temperature

$$k_{\mathrm{f}}\uparrow, \quad k_{\mathrm{b}}\uparrow$$

$$K\downarrow$$

$$E_f^{\ddagger} - E_b^{\ddagger} < 0$$



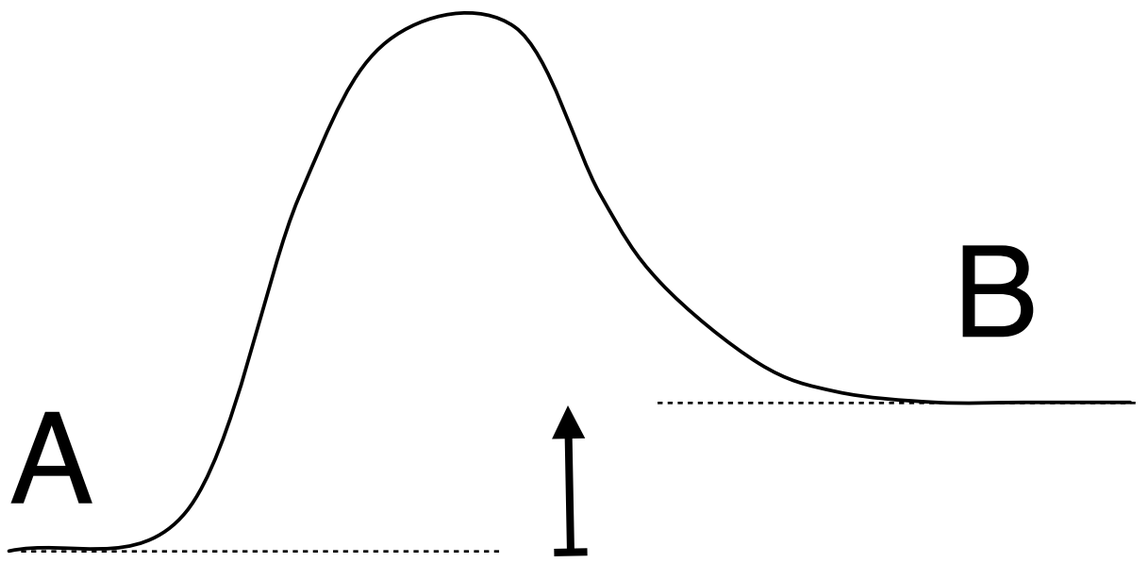
$$E_f^{\ddagger} - E_b^{\ddagger} < 0$$

$$k_f = k_f^0 \exp(-\frac{E_f^{\ddagger}}{RT}), \quad k_b = k_b^0 \exp(-\frac{E_b^{\ddagger}}{RT})$$

at higher temperature

$$k_{\mathrm{f}}\uparrow, \quad k_{\mathrm{b}}\uparrow$$

$$K\downarrow$$



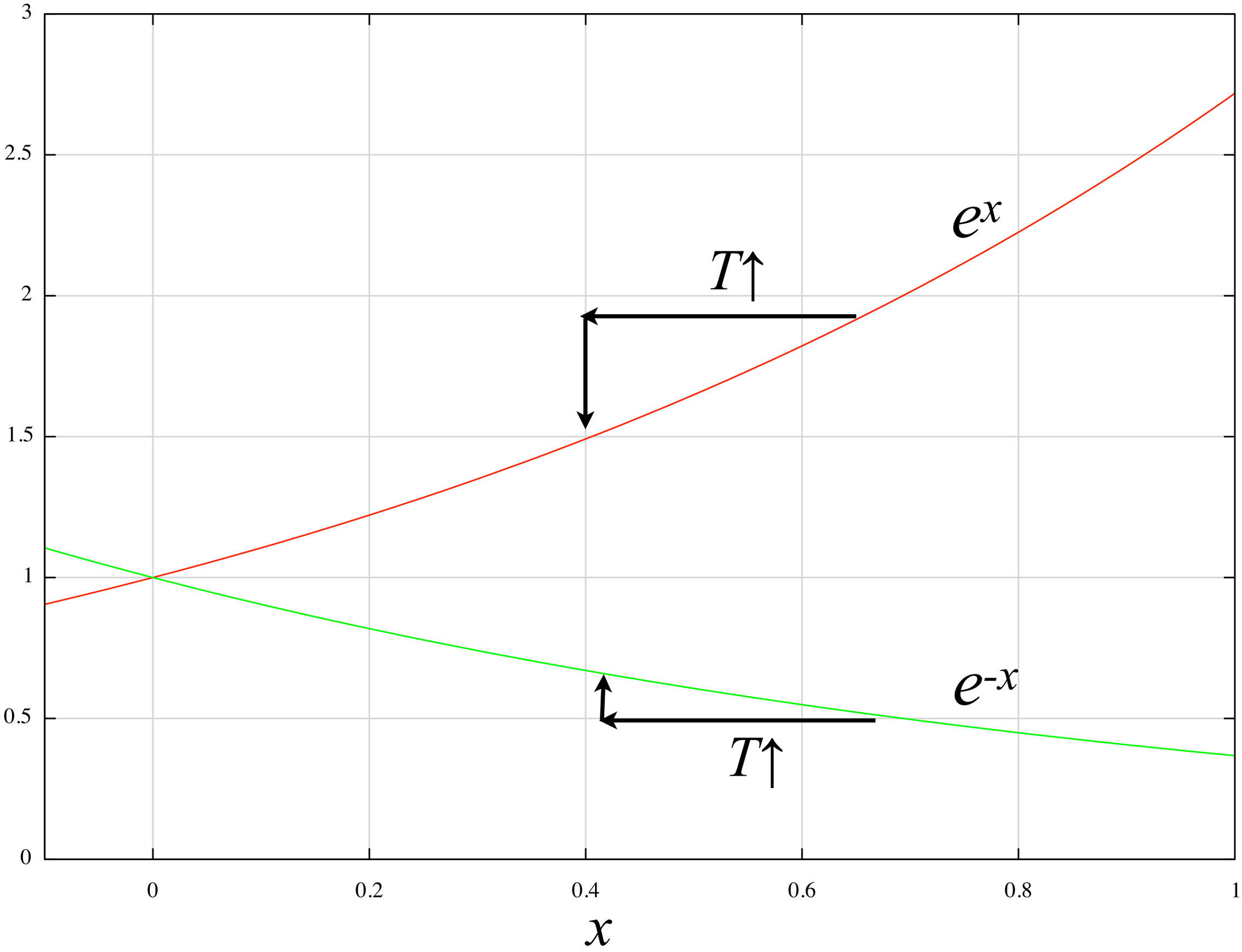
$$E_f^{\ddagger} - E_b^{\ddagger} > 0$$

$$K = \frac{k_f}{k_b} = \frac{k_f^0}{k_b^0} \exp[-\frac{E_f^{\ddagger} - E_b^{\ddagger}}{RT}]$$

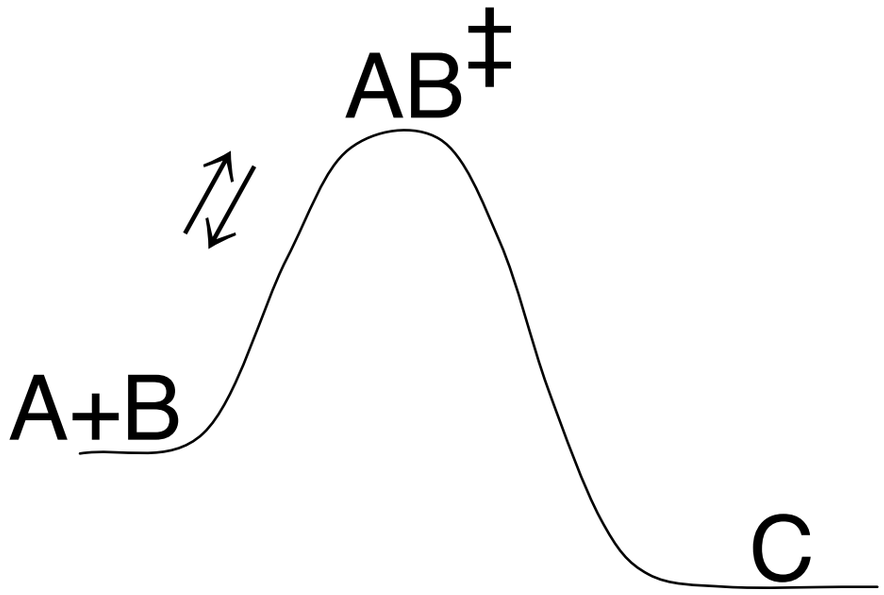
at higher temperature

$$k_{\mathrm{f}}\uparrow, \quad k_{\mathrm{b}}\uparrow$$

$$K\uparrow$$


3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
x
e^x
e^{-x}
T
T

絶対反応速度論



$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow \mathrm{C}$$

$$v_f = k_f[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = \frac{d[\mathrm{C}]}{dt}$$

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{AB}^{\ddagger} \rightarrow \mathrm{C}$$

$$K^{\ddagger} = \frac{a^{\ddagger}_{\mathrm{AB}}}{a_{\mathrm{A}} a_{\mathrm{B}}} = \frac{[\mathrm{AB}]^{\ddagger}/c^{\ominus}}{([\mathrm{A}]/c^{\ominus})([\mathrm{B}]/c^{\ominus})} = \frac{[\mathrm{AB}]^{\ddagger} c^{\ominus}}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}$$

ν: 錯合体が障壁を越えてしまう頻度

↓頻度因子

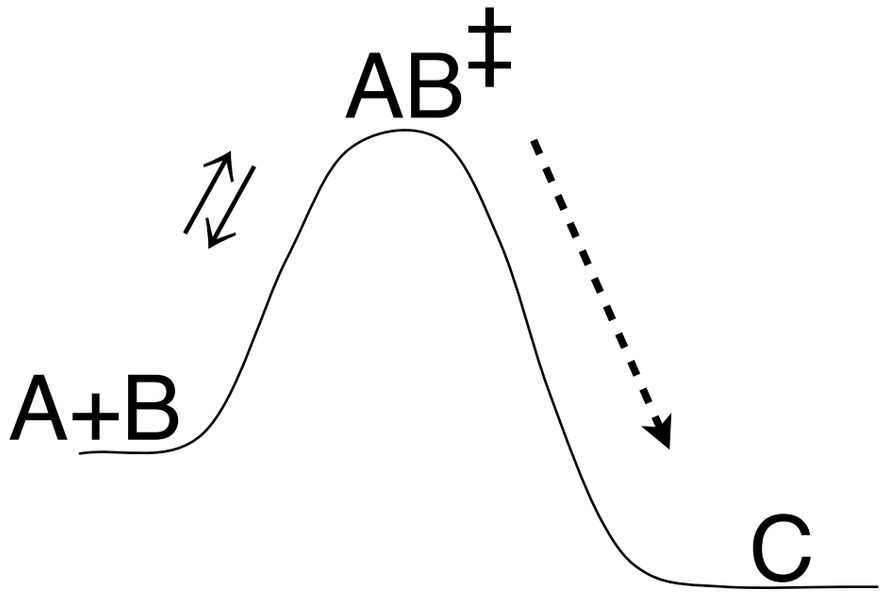
$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = \nu[\mathrm{AB}^{\ddagger}]$$

$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = k_f[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = \nu[\mathrm{AB}^{\ddagger}] = \nu\frac{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]K^{\ddagger}}{c^{\ominus}}$$

$$k_f = \nu\frac{K^{\ddagger}}{c^{\ominus}}$$

基本的に生成物の状態に依存しない

絶対反応速度論



$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow \mathrm{C}$$

$$v_f = k_f[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = \frac{d[\mathrm{C}]}{dt}$$

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{AB}^{\ddagger} \rightarrow \mathrm{C}$$

$$K^{\ddagger} = \frac{a^{\ddagger}_{\mathrm{AB}}}{a_{\mathrm{A}} a_{\mathrm{B}}} = \frac{[\mathrm{AB}]^{\ddagger}/c^{\ominus}}{([\mathrm{A}]/c^{\ominus})([\mathrm{B}]/c^{\ominus})} = \frac{[\mathrm{AB}]^{\ddagger} c^{\ominus}}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}$$

ν: 錯合体が障壁を越えてしまう頻度

↓頻度因子

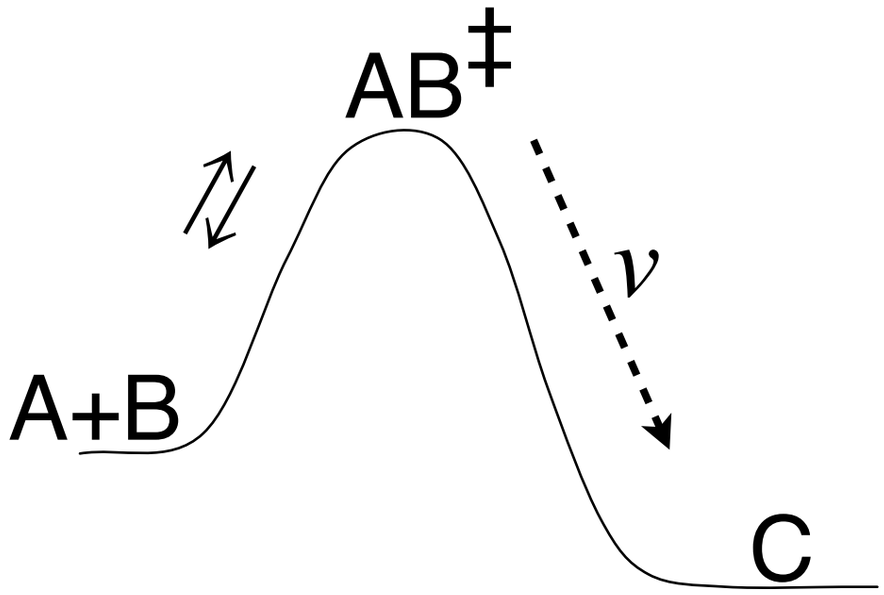
$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = \nu[\mathrm{AB}^{\ddagger}]$$

$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = k_f[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = \nu[\mathrm{AB}^{\ddagger}] = \nu\frac{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]K^{\ddagger}}{c^{\ominus}}$$

$$k_f = \nu\frac{K^{\ddagger}}{c^{\ominus}}$$

基本的に生成物の状態に依存しない

絶対反応速度論



$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow \mathrm{C}$$

$$v_f = k_f[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = \frac{d[\mathrm{C}]}{dt}$$

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{AB}^{\ddagger} \rightarrow \mathrm{C}$$

$$K^{\ddagger} = \frac{a^{\ddagger}_{\mathrm{AB}}}{a_{\mathrm{A}} a_{\mathrm{B}}} = \frac{[\mathrm{AB}]^{\ddagger}/c^{\ominus}}{([\mathrm{A}]/c^{\ominus})([\mathrm{B}]/c^{\ominus})} = \frac{[\mathrm{AB}]^{\ddagger} c^{\ominus}}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}$$

ν: 錯合体が障壁を越えてしまう頻度

↓頻度因子

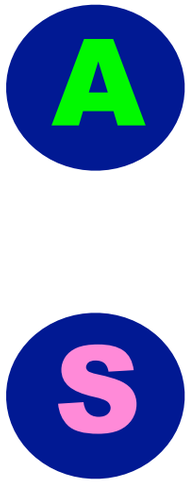
$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = \nu[\mathrm{AB}^{\ddagger}]$$

$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = k_f[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = \nu[\mathrm{AB}^{\ddagger}] = \nu\frac{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]K^{\ddagger}}{c^{\ominus}}$$

$$k_f = \nu\frac{K^{\ddagger}}{c^{\ominus}}$$

基本的に生成物の状態に依存しない

物理化学Aレベルと
統計力学レベルの棲み分け



頻度因子→振動数

A

振動エネルギー = 熱エネルギー

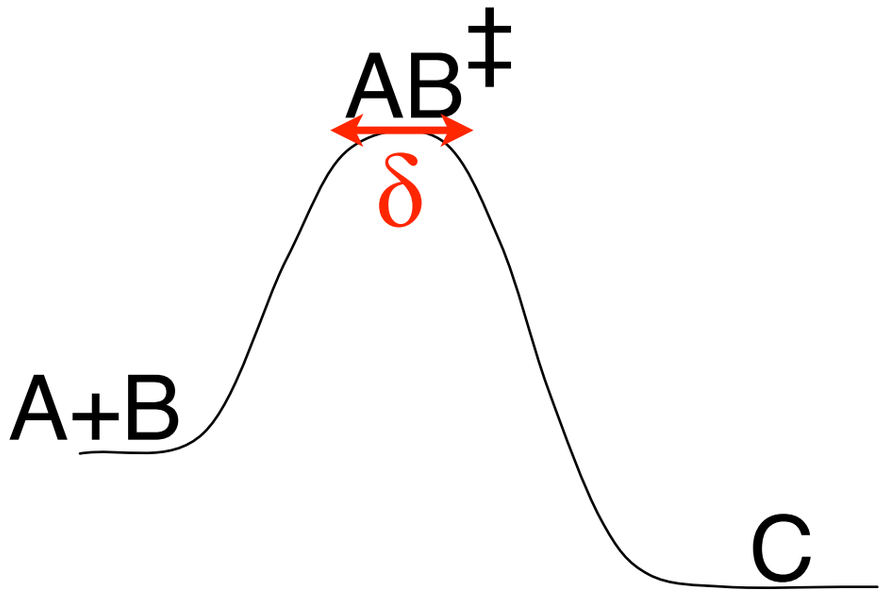
$$h\nu = k_{\mathrm{B}}T$$

プランク定数×振動数　=　ボルツマン定数×絶対温度

物理化学Ａレベルではこれでいい，K_cとK_pのところへ

$$k_f = \nu \frac{K^{\ddagger}}{c^0} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{hc^0} K^{\ddagger} \qquad (28.69)$$

絶対反応速度論



ν: 錯合体が障壁を越えてしまう頻度

δ: 活性錯合体は障壁の頂上を中心とする幅δという狭い領域で安定であると仮定する。

q:　分子分配関数

統計力学的導入

$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = \nu[\mathrm{AB}^{\ddagger}]$$

$$\frac{d[\mathrm{C}]}{dt} = k_f[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = \nu[\mathrm{AB}^{\ddagger}] = \nu\frac{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]K^{\ddagger}}{c^{\ominus}}$$

$$k_f = \nu\frac{K^{\ddagger}}{c^{\ominus}}$$

平衡定数はKcである

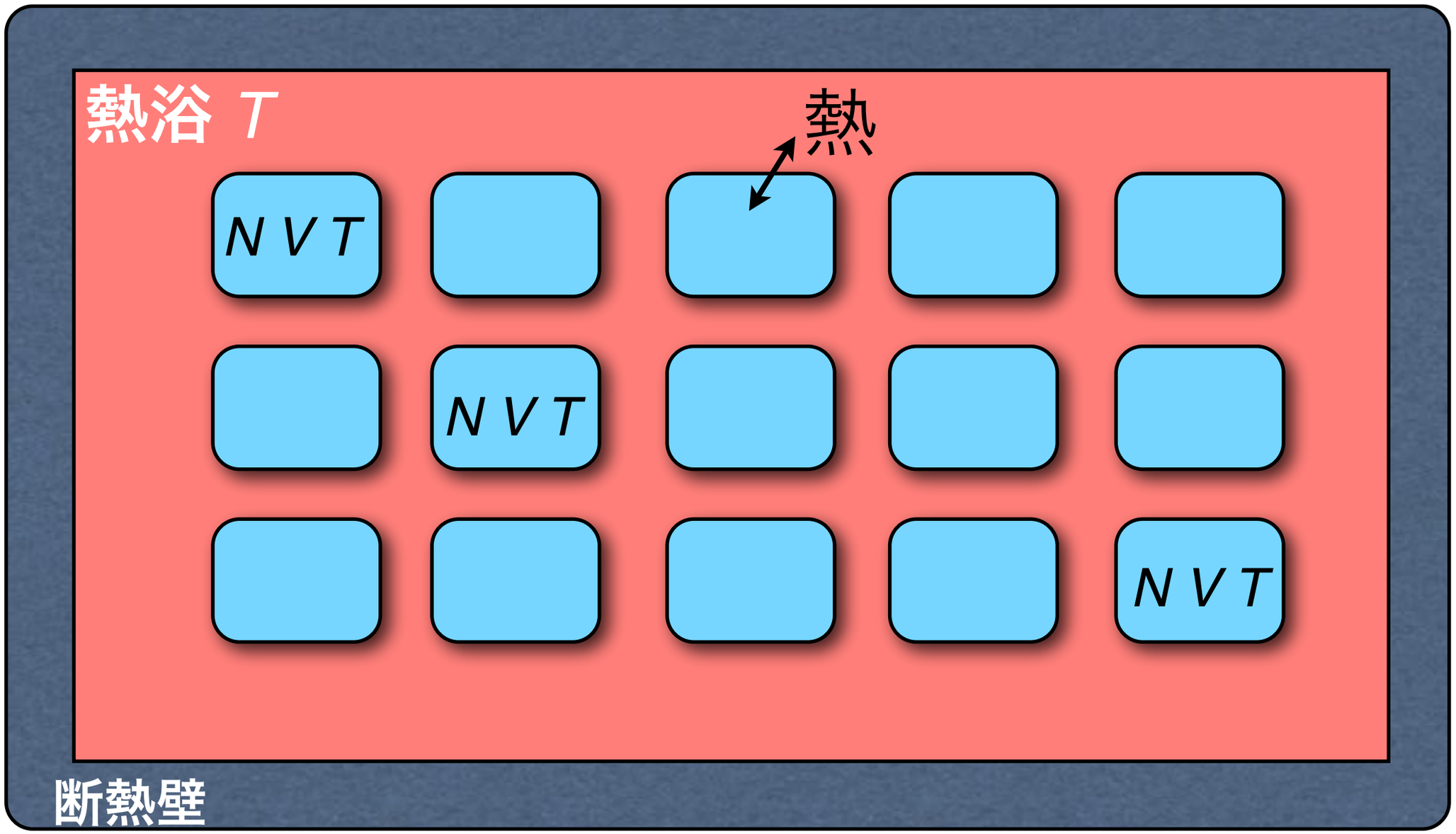
（統計力学的導入より）

$$q^{\ddagger}_{\mathrm{AB}} = q^{\mathrm{1D}}_{\mathrm{trans,AB}}q^{\ddagger}_{\mathrm{int,AB}}$$

$$q^{\mathrm{1D}}_{\mathrm{trans,AB}} = \frac{\sqrt{2\pi m^{\ddagger}k_{\mathrm{B}}T}}{h}\delta \qquad (28.65)$$

$$K^{\ddagger} = \frac{\sqrt{2\pi m^{\ddagger}k_{\mathrm{B}}T}}{h}\delta\frac{(q^{\ddagger}_{\mathrm{int,AB}}/V)c^{\ominus}}{(q_{\mathrm{A}}/V)(q_{\mathrm{B}}/V)}$$

$$k_f = \nu\frac{\sqrt{2\pi m^{\ddagger}k_{\mathrm{B}}T}}{hc^{\ominus}}\delta\frac{(q^{\ddagger}_{\mathrm{int,AB}}/V)c^{\ominus}}{(q_{\mathrm{A}}/V)(q_{\mathrm{B}}/V)} \qquad (28.67)$$



それぞれの　では，エネルギーEは揺らいでいる。

<E>は温度に比例するが，エネルギーはそれぞれゆらでいる。

が集まったものを**アンサンブル**(Ensemble :集団，合奏団）という。

$$n_{\rm tot} = \sum_i n_i = C \sum_i e^{-\beta E_i}$$

$$C = \frac{n_{\rm tot}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

状態iにある確率は

$$p_i = \frac{n_i}{n_{\rm tot}} = \frac{C e^{-\beta E_i}}{C \sum_i e^{-\beta E_i}}$$

$$= \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

Boltzmann分布

分配関数

$$Q(N, V, \beta) \equiv \sum_i e^{-\beta E_i}$$

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q(N, V, \beta)}$$

分配関数Q vs 分子分配関数q

分子が区別できる場合（結晶の場合位置で同種の分子が区別可能）

$$E_i = \epsilon_j^{\mathrm{mol1}} + \epsilon_k^{\mathrm{mol2}} + \epsilon_l^{\mathrm{mol3}} + \ldots$$

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} = \left(\sum_j^{\mathrm{mol1}} e^{-\beta\epsilon_j}\right)\left(\sum_k^{\mathrm{mol2}} e^{-\beta\epsilon_k}\right)\left(\sum_l^{\mathrm{mol3}} e^{-\beta\epsilon_l}\right)$$

$$= q^N$$

証明は次頁

$$q = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i}$$

分子が区別できない場合（気体では同種の分子が区別不可能）

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

$$
\begin{aligned}
\sum_i e^{-\beta E_i} &= e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3} + \ldots \\
&= e^{-\beta(\epsilon_j^{\mathrm{mol1}} + \epsilon_k^{\mathrm{mol2}} + \epsilon_l^{\mathrm{mol3}} + \ldots)} \\
&\quad + e^{-\beta(\epsilon_m^{\mathrm{mol1}} + \epsilon_n^{\mathrm{mol2}} + \epsilon_o^{\mathrm{mol3}} + \ldots)} \\
&\quad + e^{-\beta(\epsilon_p^{\mathrm{mol1}} + \epsilon_q^{\mathrm{mol2}} + \epsilon_r^{\mathrm{mol3}} + \ldots)} + \ldots \\
&= (e^{-\beta\epsilon_1^{\mathrm{mol1}}} + e^{-\beta\epsilon_2^{\mathrm{mol1}}} + e^{-\beta\epsilon_3^{\mathrm{mol1}}} + \ldots) \\
&\quad \times (e^{-\beta\epsilon_1^{\mathrm{mol2}}} + e^{-\beta\epsilon_2^{\mathrm{mol2}}} + e^{-\beta\epsilon_3^{\mathrm{mol2}}} + \ldots) \\
&\quad \times (e^{-\beta\epsilon_1^{\mathrm{mol3}}} + e^{-\beta\epsilon_2^{\mathrm{mol3}}} + e^{-\beta\epsilon_3^{\mathrm{mol3}}} + \ldots) \\
&\quad \times \ldots \\
&= \left(\sum_j^{\mathrm{mol1}} e^{-\beta\epsilon_j}\right)\left(\sum_k^{\mathrm{mol2}} e^{-\beta\epsilon_k}\right)\left(\sum_l^{\mathrm{mol3}} e^{-\beta\epsilon_l}\right) = q^N \\
q &= \sum_i e^{-\beta\epsilon_i}
\end{aligned}
$$

混合系

$$Q = \frac{q_1^{N_1}}{N_1!}\frac{q_2^{N_2}}{N_2!}\frac{q_3^{N_3}}{N_3!}\cdots$$

$$\begin{aligned}
\mu_i &= \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j} \\
&= -k_{\mathrm{B}}T\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_i}\right)_{T,V,N_j} \\
&= -k_{\mathrm{B}}T\frac{\partial(N_i \ln q_i - \ln N_i!)}{\partial N_i} \\
&= -k_{\mathrm{B}}T[\ln q_i - \frac{\partial(N_i \ln N_i - N_i)}{\partial N_i}] \\
&= -k_{\mathrm{B}}T[\ln q_i - \ln N_i - 1 + 1] \\
&= -k_{\mathrm{B}}T \ln \frac{q_i(V,T)}{N_i}
\end{aligned}$$

化学反応：定容

(反応速度は定容が基本)

$$\nu_{\mathrm{A}}\mathrm{A} + \nu_{\mathrm{B}}\mathrm{B} \rightleftharpoons \nu_{\mathrm{C}}\mathrm{C} + \nu_{\mathrm{D}}\mathrm{D}$$

$$\nu_{\mathrm{C}}\mu_{\mathrm{C}} + \nu_{\mathrm{D}}\mu_{\mathrm{D}} - \nu_{\mathrm{A}}\mu_{\mathrm{A}} - \nu_{\mathrm{B}}\mu_{\mathrm{B}} = 0$$

$$\ln(q_{\mathrm{C}}^{\nu_{\mathrm{C}}}/N_{\mathrm{C}}^{\nu_{\mathrm{C}}}) + \ln(q_{\mathrm{D}}^{\nu_{\mathrm{D}}}/N_{\mathrm{D}}^{\nu_{\mathrm{D}}}) - \ln(q_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}}/N_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}}) - \ln(q_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}}/N_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}}) = 0$$

$$\frac{N_{\mathrm{C}}^{\nu_{\mathrm{C}}} N_{\mathrm{D}}^{\nu_{\mathrm{D}}}}{N_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}} N_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}}} = \frac{q_{\mathrm{C}}^{\nu_{\mathrm{C}}} q_{\mathrm{D}}^{\nu_{\mathrm{D}}}}{q_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}} q_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}}}$$

$$K_c(T) = \frac{[\mathrm{C}]^{\nu_{\mathrm{C}}}[\mathrm{D}]^{\nu_{\mathrm{D}}}}{[\mathrm{A}]^{\nu_{\mathrm{A}}}[\mathrm{B}]^{\nu_{\mathrm{B}}}} = \frac{(q_{\mathrm{C}}/V)^{\nu_{\mathrm{C}}}(q_{\mathrm{D}}/V)^{\nu_{\mathrm{D}}}}{(q_{\mathrm{A}}/V)^{\nu_{\mathrm{A}}}(q_{\mathrm{B}}/V)^{\nu_{\mathrm{B}}}}$$

$$\frac{N_{\mathrm{A}}}{V} = [\mathrm{A}], \frac{N_{\mathrm{B}}}{V} = [\mathrm{B}], ..$$

1次元の自由粒子 $V(x)=0$ の問題から始める。

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\psi(x) \tag{1}$$

$$\Rightarrow \psi''(x)=-k^2\psi(x) \tag{2}$$

ただし、$k=\sqrt{2mE}/\hbar$ とおいた。これを「波数」という。上式の一般解は

$$\psi(x)=Ae^{ikx}+Be^{-ikx} \tag{3}$$

と書ける。ここで、A と B は境界条件（以下参照）と規格化条件によって決まる定数である[1]。

さて、この粒子を長さ L の1次元の箱の中に閉じ込めてみよう。すなわち、箱の内側 $0<x<L$ では $V(x)=0$、箱の端と外側では $V(x)=+\infty$ とする。このとき、ポテンシャルが発散する端点 $x=0$ と $x=L$ には粒子は存在できないという条件より、

$$\psi(0)=\psi(L)=0 \tag{4}$$

まず、$\psi(0)=0$ より $A+B=0$。よって $\psi(x)=2iA\sin(kx)$ と書ける。次に $\psi(L)=0$ より、$\sin(kL)=0$。これを満たすためには

$$kL=n\pi \qquad (n=0,\pm1,\pm2,\pm3,\cdots) \tag{5}$$

よって、波動関数は

$$\psi_n(x)=A\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \qquad (n=1,2,3,\cdots) \tag{6}$$

となる。ただし、定数 $2iA$ を改めて A と書いた。また、$n=0$ は $\psi=0$ を与えるので落とし、$\sin(-y)=-\sin y$ から分かるように $n<0$ の解は $n>0$ の解の符号を変えるだけなので落とした。この波動関数の二乗を 0 から L まで x で積分したものを 1 とおく（規格化）と、$A=\sqrt{2/L}$ であることは容易に分かる。

実は、上で得られた解は、要するに波長の半分の整数倍を箱の長さ L にぴったり収めるという考え方で、上のような計算はしなくても直ちに書き下せる。

エネルギーは、上で得られた波動関数 ψ_n を式 (1) に代入して、

$$E_n=\frac{\hbar^2\pi^2}{2mL^2}n^2=\frac{h^2}{8mL^2}n^2 \qquad (n=1,2,3,\cdots) \tag{7}$$

となる。これは、$n=1,2,3,\cdots$ により離散的な値をとる。すなわち、$\epsilon=h^2/8mL^2$ とすると、エネルギーは ϵ、4ϵ、9ϵ、16ϵ、$\cdots$ のように飛び飛びの値をとる。これをエネルギーの量子化といい、n をエネルギー量子数という。

この例のように、粒子を有限の領域に閉じ込めると、エネルギーは離散化される。式 (7) の m と L への依存性から、より軽い粒子をより狭い領域に閉じ込めると、エネルギー間隔が大きくなることも分かる。

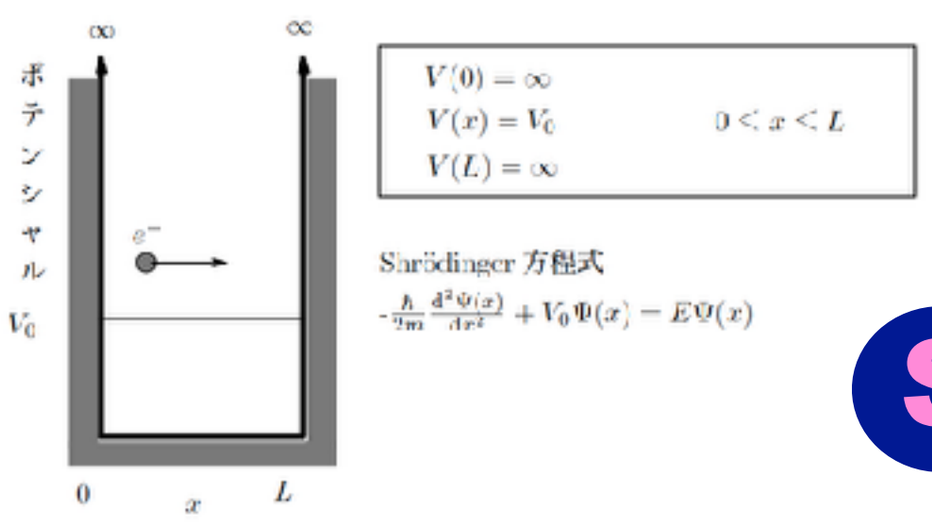


図 1: 一次元箱型ポテンシャル

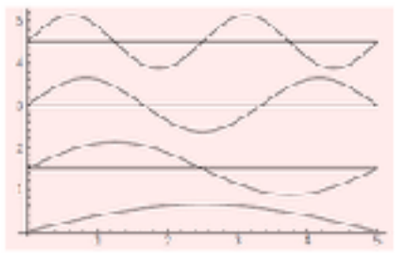


図 6: 波動関数：$\psi=\sqrt{\frac{2}{L}}sin(\frac{n\pi x}{L})$

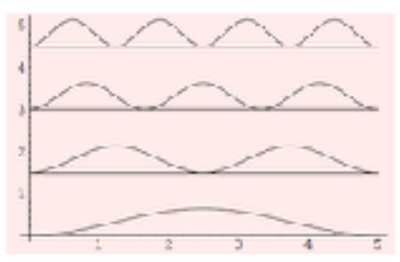


図 7: 存在確率：$\psi^2[x]$

$$E_n = \frac{h^2}{8mL_x^2}n^2, \quad (n = 1, 2, 3, 4, ...)$$

$$q = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta\frac{h^2}{8mL_x^2}n^2} = \frac{1}{\Delta n}\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta\frac{h^2}{8mL_x^2}n^2}\Delta n, \quad (\Delta n = 1)$$

$$\simeq \int_1^{\infty} e^{-\beta\frac{h^2}{8mL_x^2}n^2} dn \simeq \int_0^{\infty} e^{-\beta\frac{h^2}{8mL_x^2}n^2} dn = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta\frac{h^2}{8mL_x^2}n^2} dn$$

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx, \quad I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2} dy$$

$$I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} dxdy e^{-a(x^2+y^2)} = \int_0^{\infty} rdr \int_0^{2\pi} d\theta e^{-ar^2}$$

$$R = r^2, \quad dR = 2rdr$$

$$I^2 = \frac{1}{2}\int_0^{\infty} dR \int_0^{2\pi} d\theta e^{-aR} = \pi\left[-\frac{1}{a}e^{-aR}\right]_0^{\infty} = \frac{\pi}{a}$$

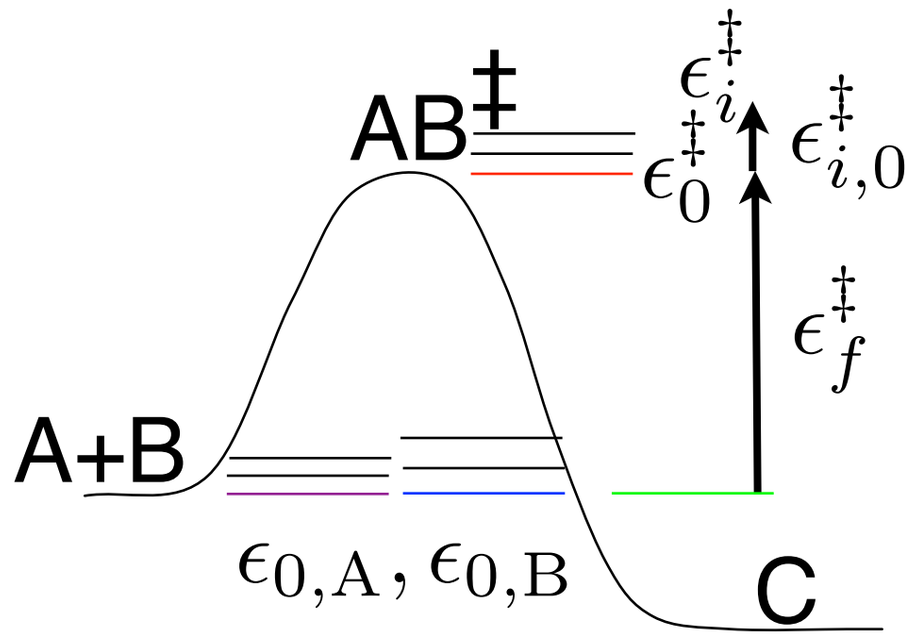
$$I = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$q = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{8\pi mL_x^2}{\beta h^2}} = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}\frac{L_x}{h} = \frac{\sqrt{2\pi m k_{\mathrm{B}} T}}{h}L_x \qquad :q_{\mathrm{trans,1D}}$$

$$
\begin{aligned}
q^{\ddagger}_{\mathrm{int,AB}} &= \sum_{i,\mathrm{int}} \exp\left(-\frac{\epsilon^{\ddagger}_i}{k_\mathrm{B}T}\right) \\
q_\mathrm{A} &= \sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_{i,A}}{k_\mathrm{B}T}\right), \quad q_\mathrm{B} = \sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_{i,B}}{k_\mathrm{B}T}\right) \\
\epsilon^{\ddagger}_0 &= \epsilon_{0,A} + \epsilon^{\ddagger}_f = \epsilon_{0,B} + \epsilon^{\ddagger}_f \\
q^{\ddagger}_{\mathrm{int,AB}} &= \sum_{i,\mathrm{int}} \exp\left(-\frac{\epsilon^{\ddagger}_{i,0}}{k_\mathrm{B}T}\right) \exp\left(-\frac{\epsilon^{\ddagger}_f}{k_\mathrm{B}T}\right) \\
&= q^{\ddagger}_{\mathrm{int,0,AB}} \exp\left(-\frac{\epsilon^{\ddagger}_f}{k_\mathrm{B}T}\right)
\end{aligned}
$$

$$\epsilon^{\ddagger}_i = \epsilon^{\ddagger}_{i,0} + \epsilon^{\ddagger}_f$$

→エネルギーゼロ点の差



$$
\begin{aligned}
\nu\delta &= < v_{\rightarrow} > \\
< v_{\rightarrow} > &= \int_0^\infty v_x f(v_x) dv_x \qquad \textbf{(28.68)} \\
f(v_x) &= \sqrt{\frac{m^{\ddagger}}{2\pi k_\mathrm{B}T}} \exp\left(-\frac{m^{\ddagger}v_x^2}{2k_\mathrm{B}T}\right), \quad \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = 1 \\
< v_{\rightarrow} > &= \sqrt{\frac{m^{\ddagger}}{2\pi k_\mathrm{B}T}} \int_0^\infty v_x \exp\left(-\frac{m^{\ddagger}v_x^2}{2k_\mathrm{B}T}\right) dv_x = \sqrt{\frac{m^{\ddagger}}{2\pi k_\mathrm{B}T}} \frac{2k_\mathrm{B}T}{2m^{\ddagger}} = \sqrt{\frac{k_\mathrm{B}T}{2\pi m^{\ddagger}}}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
k_f &= \nu \frac{\sqrt{2\pi m^{\ddagger} k_{\mathrm{B}} T}}{hc^{\ominus}} \delta \frac{(q^{\ddagger}_{\mathrm{int,AB}}/V) c^{\ominus}}{(q_{\mathrm{A}}/V)(q_{\mathrm{B}}/V)} \\
&= \sqrt{\frac{k_{\mathrm{B}} T}{2\pi m^{\ddagger}}} \frac{\sqrt{2\pi m^{\ddagger} k_{\mathrm{B}} T}}{hc^{\ominus}} \frac{(q^{\ddagger}_{\mathrm{int,AB}}/V) c^{\ominus}}{(q_{\mathrm{A}}/V)(q_{\mathrm{B}}/V)} \\
&= \frac{k_{\mathrm{B}} T}{hc^{\ominus}} \frac{(q^{\ddagger}_{\mathrm{int,AB}}/V) c^{\ominus}}{(q_{\mathrm{A}}/V)(q_{\mathrm{B}}/V)} \\
&= \frac{k_{\mathrm{B}} T}{h} \frac{(q^{\ddagger}_{\mathrm{int,0,AB}}/V)}{(q_{\mathrm{A}}/V)(q_{\mathrm{B}}/V)} \exp\left(-\frac{\epsilon^{\ddagger}_f}{k_{\mathrm{B}} T}\right)
\end{aligned}
$$

$$
K^{\ddagger}_{\mathrm{int}} \equiv \frac{(q^{\ddagger}_{\mathrm{int,AB}}/V) c^{\ominus}}{(q_{\mathrm{A}}/V)(q_{\mathrm{B}}/V)}
$$

$$
k_f = \frac{k_{\mathrm{B}} T}{hc^{\ominus}} K^{\ddagger}_{\mathrm{int}} \quad \textbf{(28.69)}
$$

$$
k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)
$$

K_c and K_P

$$
\begin{aligned}
\nu_{\mathrm{A}}\mathrm{A} + \nu_{\mathrm{B}}\mathrm{B} &\rightleftharpoons \nu_{\mathrm{C}}\mathrm{C} + \nu_{\mathrm{E}}\mathrm{E} \\
K_P &= \frac{(P_{\mathrm{D}}/P^{\ominus})^{\nu_{\mathrm{D}}}(P_{\mathrm{E}}/P^{\ominus})^{\nu_{\mathrm{E}}}}{(P_{\mathrm{A}}/P^{\ominus})^{\nu_{\mathrm{A}}}(P_{\mathrm{B}}/P^{\ominus})^{\nu_{\mathrm{B}}}} \\
P_{\mathrm{A}}V &= n_{\mathrm{A}}RT, \quad P_{\mathrm{A}} = \frac{n_{\mathrm{A}}}{V}RT, \quad c_{\mathrm{A}} = \frac{n_{\mathrm{A}}}{V} \\
K_c &= \frac{(c_{\mathrm{D}}/c^{\ominus})^{\nu_{\mathrm{D}}}(c_{\mathrm{E}}/c^{\ominus})^{\nu_{\mathrm{E}}}}{(c_{\mathrm{A}}/c^{\ominus})^{\nu_{\mathrm{A}}}(c_{\mathrm{B}}/c^{\ominus})^{\nu_{\mathrm{B}}}} \\
&= \frac{[P_{\mathrm{D}}/(RT)]^{\nu_{\mathrm{D}}}[P_{\mathrm{E}}/(RT)]^{\nu_{\mathrm{E}}}}{[P_{\mathrm{A}}/(RT)]^{\nu_{\mathrm{A}}}[P_{\mathrm{B}}/(RT)]^{\nu_{\mathrm{B}}}}\left(\frac{1}{c^{\ominus}}\right)^{\nu_{\mathrm{D}}+\nu_{\mathrm{E}}-\nu_{\mathrm{A}}-\nu_{\mathrm{B}}} \\
&= \frac{[P_{\mathrm{D}}/P^{\ominus}]^{\nu_{\mathrm{D}}}[P_{\mathrm{E}}/P^{\ominus}]^{\nu_{\mathrm{E}}}}{[P_{\mathrm{A}}/P^{\ominus}]^{\nu_{\mathrm{A}}}[P_{\mathrm{B}}/P^{\ominus}]^{\nu_{\mathrm{B}}}}\left(\frac{P^{\ominus}}{c^{\ominus}RT}\right)^{\nu_{\mathrm{D}}+\nu_{\mathrm{E}}-\nu_{\mathrm{A}}-\nu_{\mathrm{B}}} \\
&= K_P\left(\frac{P^{\ominus}}{c^{\ominus}RT}\right)^{\nu_{\mathrm{D}}+\nu_{\mathrm{E}}-\nu_{\mathrm{A}}-\nu_{\mathrm{B}}} \\
K_P &= K_c\left(\frac{c^{\ominus}RT}{P^{\ominus}}\right)^{\nu_{\mathrm{D}}+\nu_{\mathrm{E}}-\nu_{\mathrm{A}}-\nu_{\mathrm{B}}}
\end{aligned}
$$

A

$$K_P = K_c\left(\frac{c^{\ominus}RT}{P^{\ominus}}\right)^{\nu_{\mathrm{D}}+\nu_{\mathrm{E}}-\nu_{\mathrm{A}}-\nu_{\mathrm{B}}}$$

$$\Delta\nu \equiv \nu_{\mathrm{D}} + \nu_{\mathrm{E}} - \nu_{\mathrm{A}} - \nu_{\mathrm{B}}$$

$$\frac{d\ln K_P}{dT} = \frac{d\ln K_c}{dT} + \frac{\Delta\nu}{T}$$

dln$T$/dT

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H^{\ominus}}{RT^2} - \frac{\Delta\nu}{T} = \frac{\Delta H^{\ominus} - \Delta\nu RT}{RT^2}$$

$$\Delta G^{\ominus} = -RT\ln K_P$$

$$\frac{d(G^{\ominus}/T)}{dT} = -\frac{\Delta H^{\ominus}}{T^2}$$

$$\frac{d\ln K_P}{dT} = -\frac{1}{R}\frac{d(G^{\ominus}/T)}{dT} = \frac{\Delta H^{\ominus}}{RT^2}$$

→van’t Hoff plotへ

A

$$
\begin{aligned}
dG &= V\,dp - S\,dT \\
\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= -S = \frac{G-H}{T} \\
\left.\frac{\partial}{\partial T}\frac{G}{T}\right|_P &= \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P + G\frac{\partial}{\partial T}\frac{1}{T} \\
&= \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T}\right] \\
&= \frac{1}{T}\left[\frac{G-H}{T} - \frac{G}{T}\right] = -\frac{H}{T^2}
\end{aligned}
$$

$$
\frac{\partial}{\partial T^{-1}} = \frac{\partial T}{\partial T^{-1}}\frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial (T^{-1})^{-1}}{\partial T^{-1}}\frac{\partial}{\partial T} = -(T^{-1})^{-2}\frac{\partial}{\partial T} = -T^2\frac{\partial}{\partial T}
$$

$$
\left.\frac{\partial}{\partial T^{-1}}\frac{G}{T}\right|_P = -T^2\left.\frac{\partial}{\partial T}\frac{G}{T}\right|_P = H
$$

$$K_P = K_c \left(\frac{c^{\ominus} RT}{P^{\ominus}} \right)^{\Delta\nu}$$

本来

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K_P = -RT \ln K_c + \Delta\nu RT \ln \frac{c^{\ominus} RT}{P^{\ominus}}$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta G^{\ominus}}{RT} + \boxed{\Delta\nu \ln \frac{c^{\ominus} RT}{P^{\ominus}}}$$

$$\Delta\nu \ln \frac{c^{\ominus} RT}{P^{\ominus}} = \Delta\nu \ln \frac{c^{\ominus} PV}{nP^{\ominus}} = \Delta\nu \ln \left(\frac{P}{P^{\ominus}} \frac{c^{\ominus}}{n/V} \right)$$

通常なら　$P \simeq P^{\ominus},\ c \simeq c^{\ominus}, \ln(1) = 0$

大きくても　$\ln(1000) = 6.9, \ln(1/1000) = -6.9,$

RT: $300\mathrm{K} \rightarrow 2.49\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}, \Delta^{\ddagger} G^{\ominus} = 200 - 300\ \mathrm{kJ\ mol^{-1}}$

第一項$\Delta G/RT$は100以上，従って

$$\Delta^{\ddagger} G^{\ominus} \simeq -RT \ln K_c^{\ddagger}$$

A

G=H-TS

$$\Delta^{\ddagger}G^{\ominus} = -RT\ln K^{\ddagger}_{\mathrm{int}}$$

$$k_f = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{hc^{\ominus}}\exp\left(-\frac{\Delta^{\ddagger}G^{\ominus}}{RT}\right) = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{hc^{\ominus}}\exp\left(\frac{\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta^{\ddagger}H^{\ominus}}{RT}\right) \quad (28.73)$$

$$\ln k_f = \ln k_f^0 - \frac{\epsilon_f^{\ddagger}}{k_{\mathrm{B}}T}, \quad \frac{\partial \ln k_f}{\partial T} = \frac{\epsilon_f^{\ddagger}}{k_{\mathrm{B}}T^2}\left(= \frac{E_f^{\ddagger}}{RT^2}\right)$$

[J] [J mol^{-1}] →実験式より

$$\ln k_f = \ln\frac{k_B}{hc^{\ominus}} + \ln T + \ln K^{\ddagger}_{c,\mathrm{int}}$$

$$\frac{\partial \ln k_f}{\partial T} = \frac{1}{T} + \frac{d\ln K^{\ddagger}_{c,\mathrm{int}}}{dT} = \frac{1}{T} + \frac{\Delta^{\ddagger}H^{\ominus} - \Delta\nu RT}{RT^2} = \frac{\Delta^{\ddagger}H^{\ominus} + (1-\Delta\nu)RT}{RT^2}$$

$$E_f^{\ddagger} = \Delta^{\ddagger}H^{\ominus} + (1-\Delta\nu)RT$$

$$k_f(T) = \frac{k_{\mathrm{B}}Te^{1-\Delta\nu}}{hc^{\ominus}}\exp\left(\frac{\Delta^{\ddagger}S^{\ominus}}{R}\right)\exp\left(-\frac{E_f^{\ddagger}}{RT}\right)$$

$k_{\mathrm{B}} \longrightarrow R$
per particle → per mol に注意

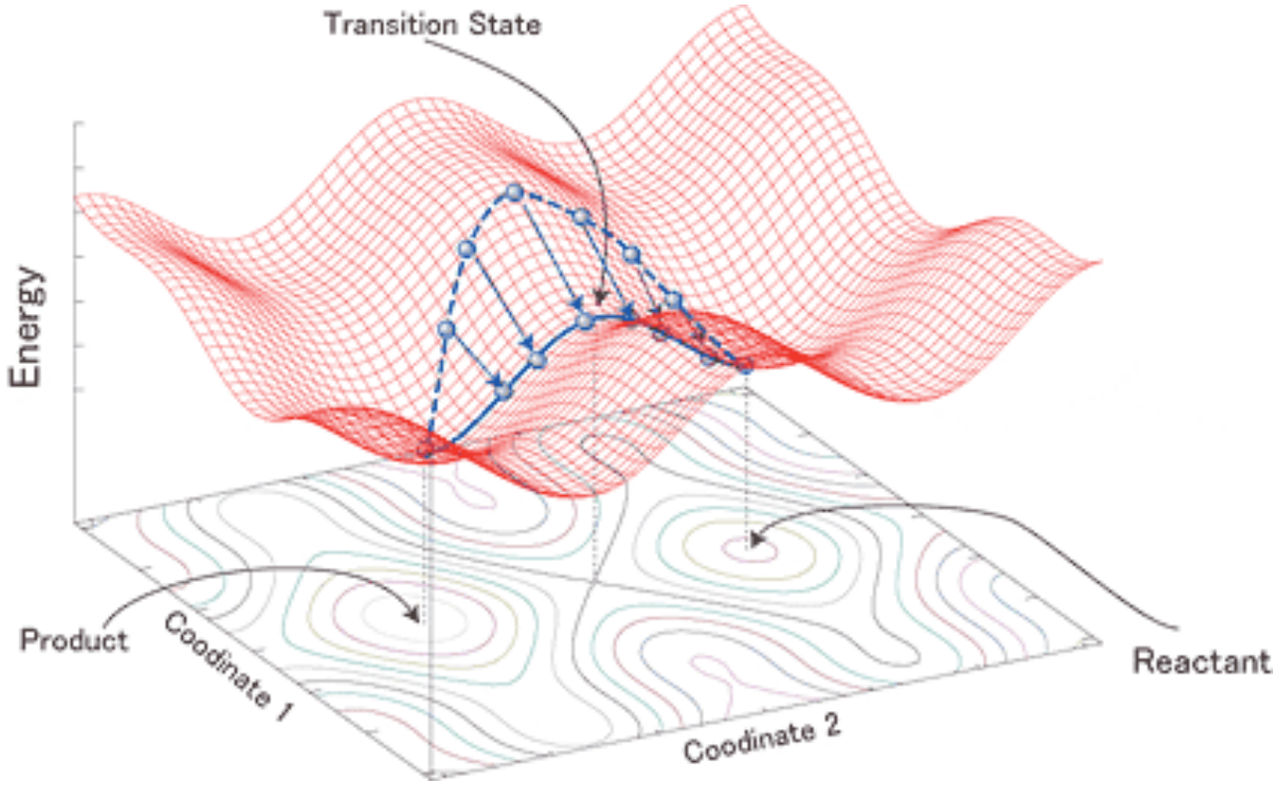
$\Delta\nu = -1, (\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{AB}^{\ddagger})$ 教科書と一致 (28.78)

$$E_{\mathrm{a}} = \Delta^{\ddagger} H^{\circ} + 2RT \tag{28.77}$$

$$k(T) = \frac{e^2 k_{\mathrm{B}} T}{hc^{\circ}} e^{\Delta^{\ddagger} S^{\circ}/R} e^{-E_{\mathrm{a}}/RT} \tag{28.78}$$

$$A = \frac{e^2 k_{\mathrm{B}} T}{hc^{\circ}} e^{\Delta^{\ddagger} S^{\circ}/R} \tag{28.79}$$

Nudged Elastic Band法による、Au表面へのメタンチオール吸着反応経路解析



NEB法は化学反応における遷移状態を探し出すための手法です[1-2]。本手法では、化学反応の原系（Reactant）と生成系（Product）を 入力することにより、原系と生成系の間の反応経路を探索し、遷移状態と活性化エネルギーを求めることができます。NEB法の概念図を図1に示します。

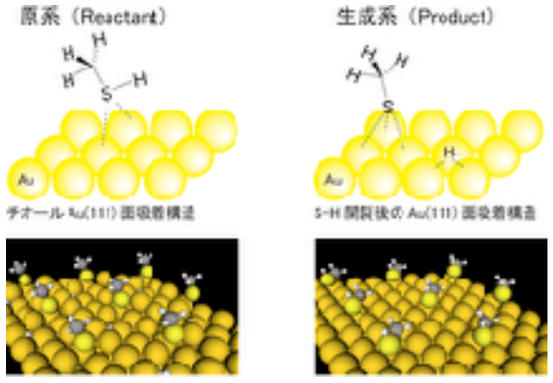
NEB法では想定している反応の原系と生成系の構造を入力します。入力された２つの構造より数値的な平均構造を発生させエネルギー表面上に等間隔に配置し ます（図1の点線）。生成した各点をElasticに結合させ、Elastic Bandを形成します。このElastic Bandはエネルギー表面上に沿って最適化され、反応経路であるPotential Energy Surface上へ落ち込んでいきます（図1の実線）。最適化後の遷移状態近傍のエネルギーと、原系のエネルギー差を求めることにより想定している反応の 活性化エネルギーを求めることができます。

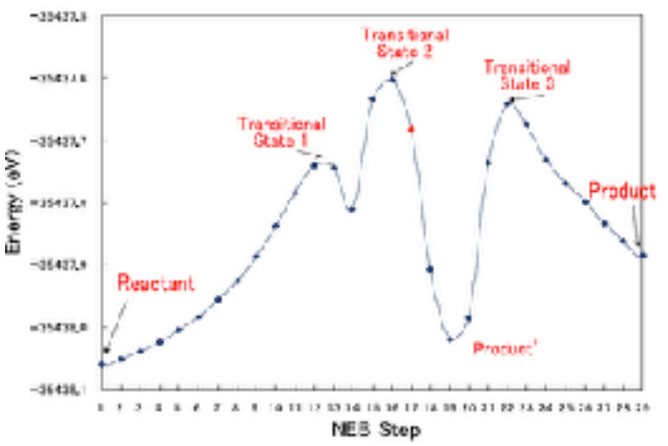
原系（Reactant）と生成系（Product）の構造発生

Au表面へのメタンチオール吸着反応経路を計算するにための原系と生成系の構造を以下の用な手法で作成しました。

- **原系**
  まずAu(111)面3層からなるSlabモデルを用意しAu表面上にメタンチオール（CH3SH）を配置し構造最適化を行いました。構造最適化時には、Au層の第2、3層には拘束をかけ、CH3SHとCH3SHの吸着面となるAu第1層の原子位置を最適化しました。
- **生成系**
  生成系は–SHが開裂した構造を容易し、原系と同様に構造最適化を行いました。

原系、及び生成系のモデル図と実際の構造を図2に示します。





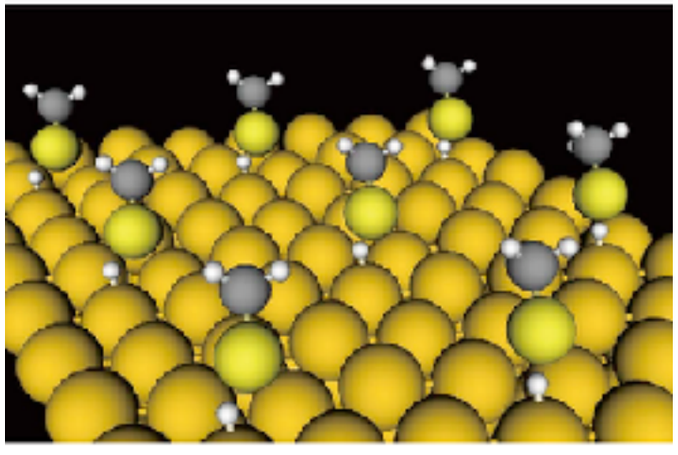


図2にNEB法により得られたメタンチオール吸着反応経路におけるエネルギー変化及び構造変化を示します。NEBの結果は想定した反応経路内に複数の遷移 状態があることを示しました。この遷移状態はメタンチオールが金表面に吸着する過程で、金表面の第一層が複雑に構造変化することにより、現れたものであることが、アニメーションから推定できます。このようにNEB法を用いることにより、原系と生成系の二つの構造のみを入力することにより複雑な反応の解析を行うことができます。

http://www.cybernet.co.jp/quantumwise/example/neb/neb-01.html

反応機構

M&S 29章

→　←　複合反応

⇒　⇐　素反応

A　⇒ 生成物　：単分子反応

$v = k[\mathrm{A}]$

A + B　⇒ 生成物　：二分子反応

$v = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$

A + B + C ⇒ 生成物　：三分子反応

$v = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}][\mathrm{C}]$

$$\mathrm{OClO(g)} \rightleftharpoons \mathrm{Cl(g)} + \mathrm{O_2(g)}$$

$$\mathrm{OClO(g)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ClOO(g)}$$

$$\mathrm{ClOO(g)} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Cl(g)} + \mathrm{O_2(g)}$$

$$k_1 >> k_{-1},\ k_2 >> k_{-2}$$

逐次反応

$$\mathrm{OClO(g)} \overset{k_1}{\Longrightarrow} \mathrm{ClOO(g)} \overset{k_2}{\Longrightarrow} \mathrm{Cl(g)} + \mathrm{O_2(g)}$$

逐次反応　$\mathrm{A} \overset{k_1}{\Rightarrow} \mathrm{I} \overset{k_2}{\Rightarrow} \mathrm{P}$

$$\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = -k_1[\mathrm{A}], \quad [\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[\mathrm{I}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}] - k_2[\mathrm{I}], \quad \frac{d[\mathrm{I}]}{dt} + k_2[\mathrm{I}] = k_1[\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_2[\mathrm{I}]$$

$$e^{k_2 t}[\mathrm{I}] = \int e^{k_2 t} k_1 [\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t} dt$$

数学は次頁で

$$= \frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1} [e^{(k_2 - k_1)t}]_0^t = \frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1} [e^{(k_2 - k_1)t} - 1]$$

$$[\mathrm{I}] = \frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

参考II.4

$$\frac{df(x)}{dx} + p(x)f(x) = q(x)$$ (1) 変数分離できない

$$\alpha(x)\frac{df(x)}{dx} + \alpha(x)p(x)f(x) = \alpha(x)q(x)$$ (2) :以下の定義のα(x)をかける

$$\frac{d\alpha(x)}{dx} = \alpha(x)p(x)$$ (3): α(x)はこれを満たす

$$\frac{d}{dx}[\alpha(x)f(x)] = \alpha(x)q(x)$$ (4): (2)式はこの様に書ける

$$\alpha' f + \alpha f' = \alpha p f + \alpha f'$$

$$= \alpha q$$

$$\frac{d\alpha(x)}{\alpha(x)} = p(x)dx$$ (5): (3)式は変数分離できる

$$\ln \alpha(x) = \int p(x)dx, \quad \alpha(x) = \exp[\int p(x)dx]$$

(6): α(x)は解ける

$$\int \frac{d}{dx}[\alpha(x)f(x)]dx = \int \alpha(x)q(x)dx$$ (7): (4)式の積分

$$\alpha(x)f(x) = \int \alpha(x)q(x)dx + C$$

(8): Cは積分定数

$$f(x) \rightarrow [\mathrm{I}]$$
$$p(x) \rightarrow k_2$$
$$q(x) \rightarrow k_1\,[\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{df(x)}{dx} + p(x)f(x) = q(x) \Leftrightarrow \frac{d[\mathrm{I}]}{dt} + k_2[\mathrm{I}] = k_1[\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\alpha(x) = \exp[\int p(x)dx] \Leftrightarrow \alpha(t) = \exp[\int_0^t k_2 dt'] = e^{k_2 t}$$

$$\alpha(x)f(x) = \int \alpha(x)q(x)dx + C \Leftrightarrow e^{k_2 t}[\mathrm{I}] = \int e^{k_2 t} k_1[\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t} + C$$

$$e^{k_2 t}[\mathrm{I}] = k_1[\mathrm{A}]_0 \int_0^t e^{(k_2 - k_1)t'}\,\mathrm{d}t' = [\mathrm{A}]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left[e^{(k_2 - k_1)t'}\right]_0^t$$

$$= [\mathrm{A}]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1}[e^{(k_2 - k_1)t} - 1]$$

$$[\mathrm{I}] = [\mathrm{A}]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

逐次反応　$\mathsf{A} \overset{k_1}{\Rightarrow} \mathsf{I} \overset{k_2}{\Rightarrow} \mathsf{P}$

$$[\mathrm{I}] = \frac{k_1[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$\begin{aligned}
[\mathrm{P}] &= \int_0^t k_2[\mathrm{I}]dt = \frac{k_1 k_2[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1}\int_0^t (e^{-k_1 t'} - e^{-k_2 t'})dt' \\
&= \frac{k_1 k_2[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1}\left[\frac{-1}{k_1}(e^{-k_1 t} - 1) - \frac{-1}{k_2}(e^{-k_2 t} - 1)\right] \\
&= \frac{k_1 k_2[\mathrm{A}]_0}{k_2 - k_1}\frac{1}{k_1 k_2}[k_2 - k_2 e^{-k_1 t} - k_1 + k_1 e^{-k_2 t}] \\
&= [\mathrm{A}]_0\left[1 + \frac{1}{k_2 - k_1}(k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t})\right]
\end{aligned}$$

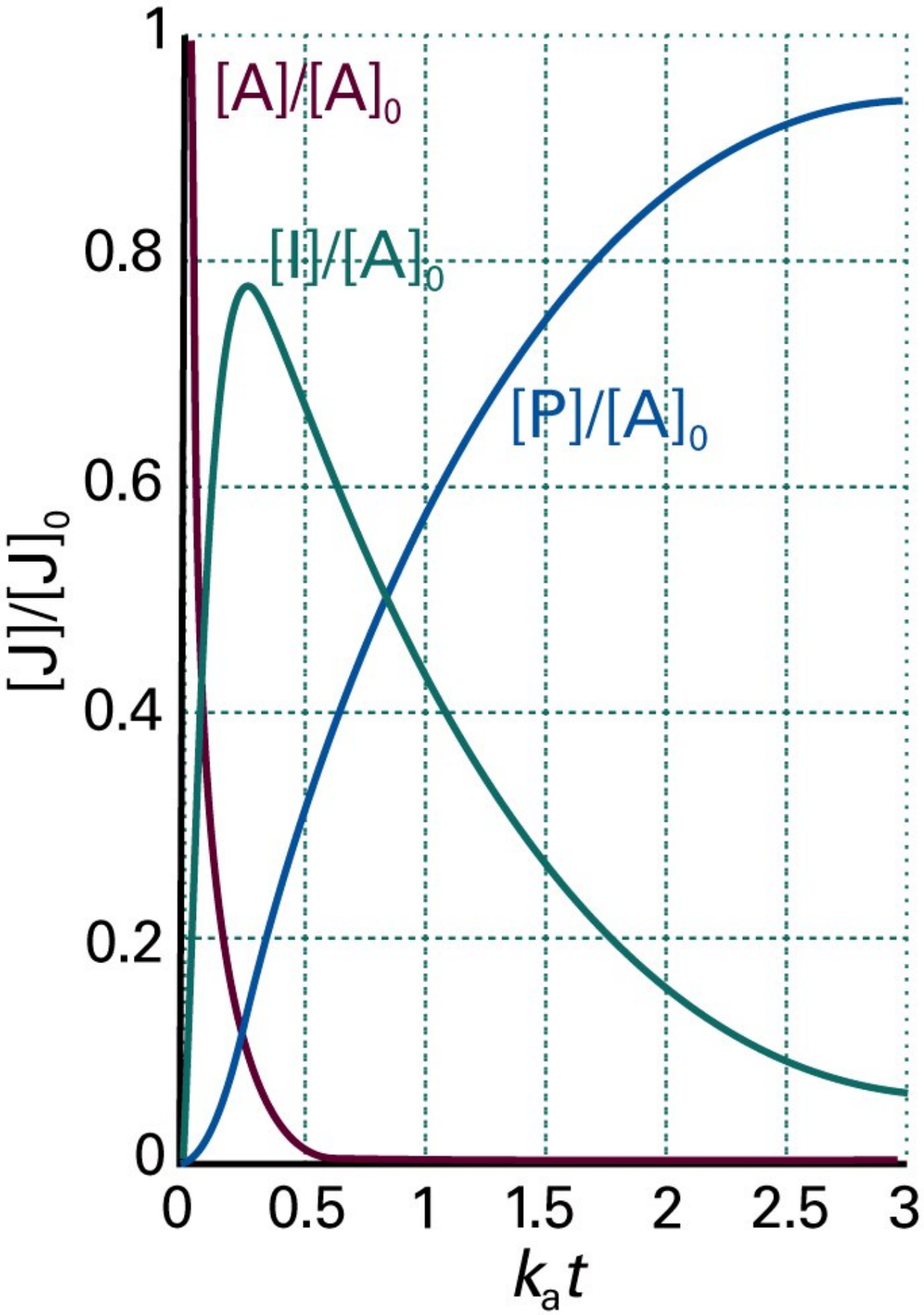


Figure 22-13
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

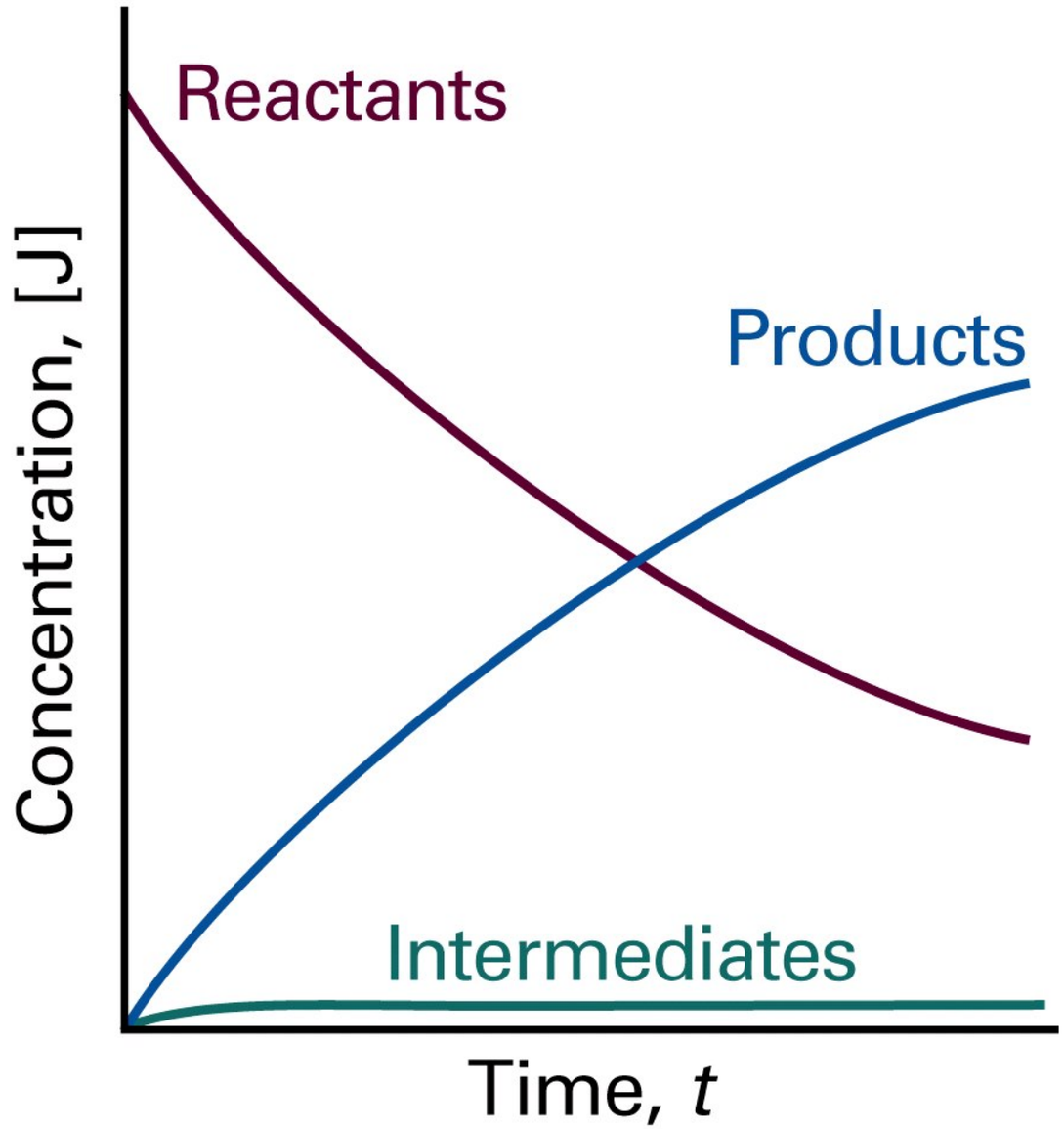


Figure 22-14
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

全反応を素反応に

$$A \Rightarrow I \Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow P$$

$k_2 >> k_1$　(29.26)より　$[P] = [A]_0 [1- \exp(-k_1 t)]$

$A \rightarrow I$　で全反応の反応速度が決まる。

律速段階

$A \Rightarrow P$　　$[P] = [A]_0 [1- \exp(-k_1 t)]$

と区別がつかない。

全反応を素反応に

$$\mathrm{A} \Rightarrow \mathrm{I} \Rightarrow\Rightarrow\Rightarrow \mathrm{P}$$

$k_2 >> k_1$

$$[\mathrm{P}] = [\mathrm{A}]_0\,[1\text{- }\exp(\text{-}k_1 t)]$$

$$\begin{aligned}
[\mathrm{P}] &= [\mathrm{A}]_0 \left[1 + \frac{1}{k_2 - k_1}(k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t})\right] \\
&\simeq [\mathrm{A}]_0 \left[1 + \frac{1}{k_2}(-k_2 e^{-k_1 t})\right] \\
&= [\mathrm{A}]_0 (1 - e^{-k_1 t})
\end{aligned}$$

A → I　で全反応の反応速度が決まる。

律速段階

A ⇒ P

$$[A] = [A]_0 \exp(-k_1 t)$$
$$[P] = [A]_0 [1 - \exp(-k_1 t)]$$

[A]と[P]を測定しても，

A ⇒ I ⇒⇒⇒ Pの$k_2 >> k_1$の場合と区別できない

ただし，同じ速度定数が観測されても

中間体が存在しないことにはならない

素反応を確認することが難しいことを示している

A ⇒⇒⇒ I ⇒ P

$k_1 >> k_2$の場合

$$[\mathrm{P}] = [\mathrm{A}]_0 \left[1 + \frac{1}{k_2 - k_1}(k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t})\right]$$

$$\simeq [\mathrm{A}]_0 \left[1 + \frac{1}{-k_1}(k_1 e^{-k_2 t})\right]$$

$$= [\mathrm{A}]_0 (1 - e^{-k_2 t})$$

[A]と[P]を測定すると[A]は以下の式で同じとなるが

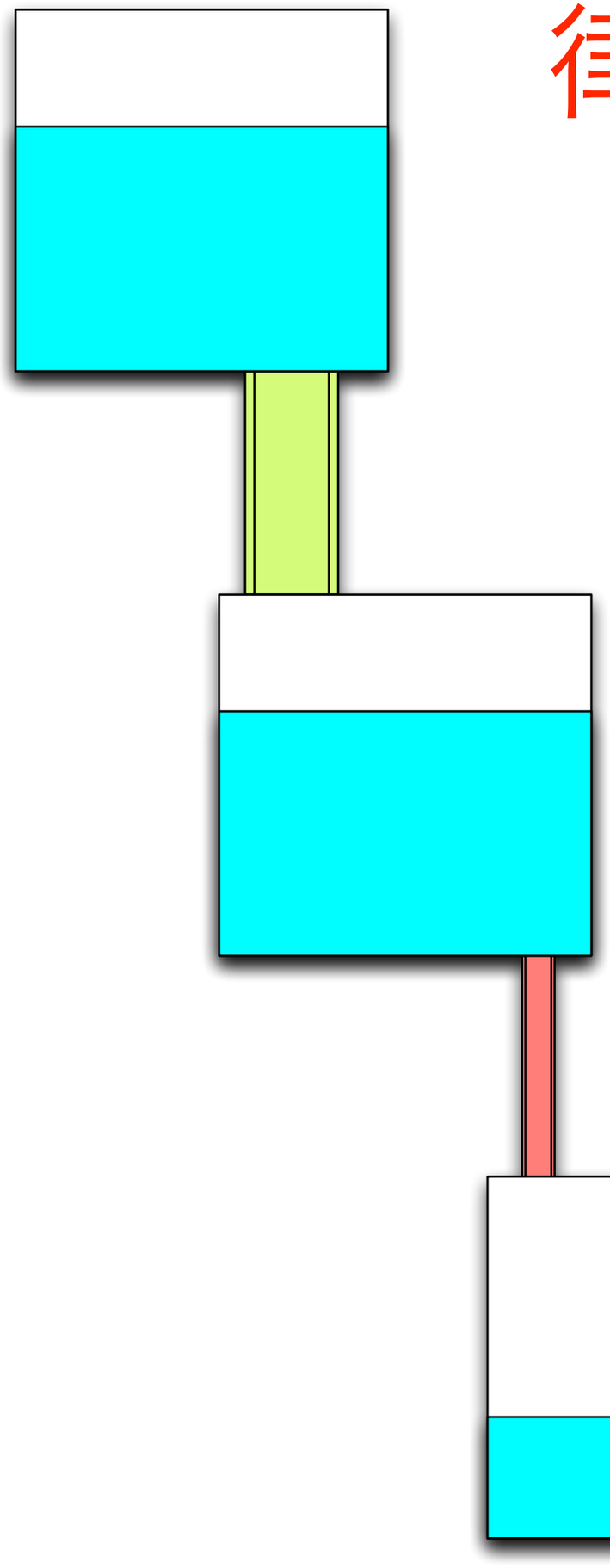
[P]は速度定数がk_2となり異なる。

A ⇒ P

$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \exp(-k_1 t)$

$[\mathrm{P}] = [\mathrm{A}]_0 [1 - \exp(-k_1 t)]$

律速段階 rate-deremining step



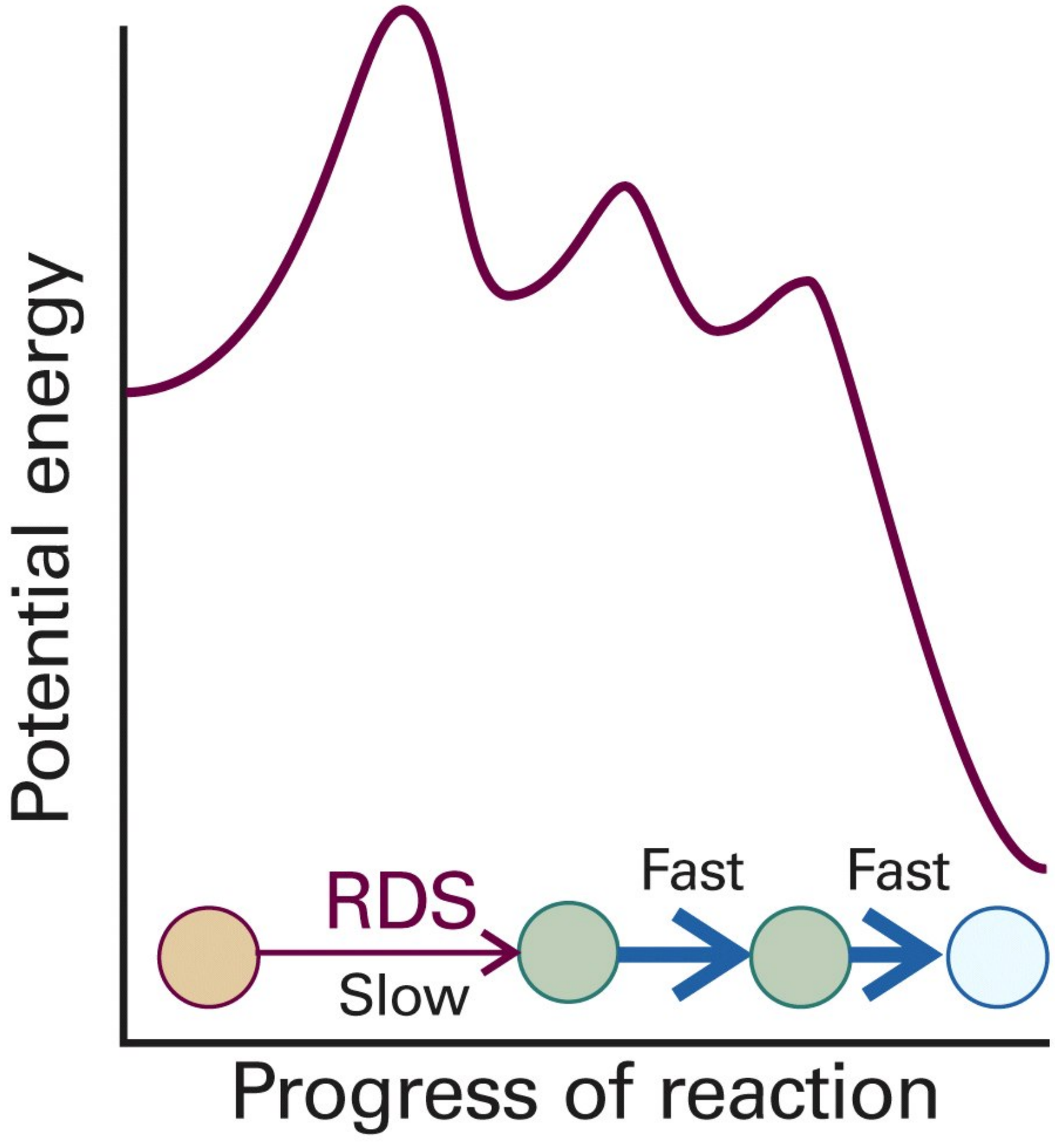


Figure 22-17
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

２番目の例

全反応 overall reaction

$$\mathrm{NO_2(g) + CO(g) \xrightarrow{k_{obs}} CO_2(g) + NO(g)}$$

素反応 elementary reaction

$$\mathrm{NO_2(g) + NO_2(g) \xrightarrow{k_1} NO_3(g) + NO(g)} \quad (r.d.s.) \qquad (1)$$

$$\mathrm{NO_3(g) + CO(g) \xrightarrow{k_2} CO_2(g) + NO_2(g)} \qquad (2)$$

$v_1 << v_2$ $\quad v(t) = k_{obs}[NO_2][CO]$ とはならず,

$$v(t) = k_{obs}[NO_2]^2 = k_1[NO_2]^2$$

実質(1)の反応をのみ考えればいいので

$$-\frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}[NO_2]}{\mathrm{d}t} = k_1[NO_2]^2$$

定常状態近似　：　逐次反応　A → I → P

$$\frac{d[\mathrm{I}]}{dt} \simeq 0$$

$$k_1[\mathrm{A}] = k_2[\mathrm{I}]_{\mathrm{ss}}$$

$$[\mathrm{I}]_{\mathrm{ss}} = \frac{k_1}{k_2}[\mathrm{A}] = \frac{k_1}{k_2}[\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t}$$

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_2[\mathrm{I}]_{\mathrm{ss}} = k_1[\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t}$$

$$[\mathrm{P}] = -[\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t} + C,\ C = [\mathrm{A}]_0$$

$$[\mathrm{P}] = [\mathrm{A}]_0\,[1\text{- }\exp(\text{-}k_1 t)]$$

$$\frac{d[\mathrm{I}]_{\mathrm{ss}}}{dt} = -\frac{k_1^2}{k_2}[\mathrm{A}]_0 e^{-k_1 t} \simeq 0$$

$$k_2 >> k_1^2[\mathrm{A}]_0$$

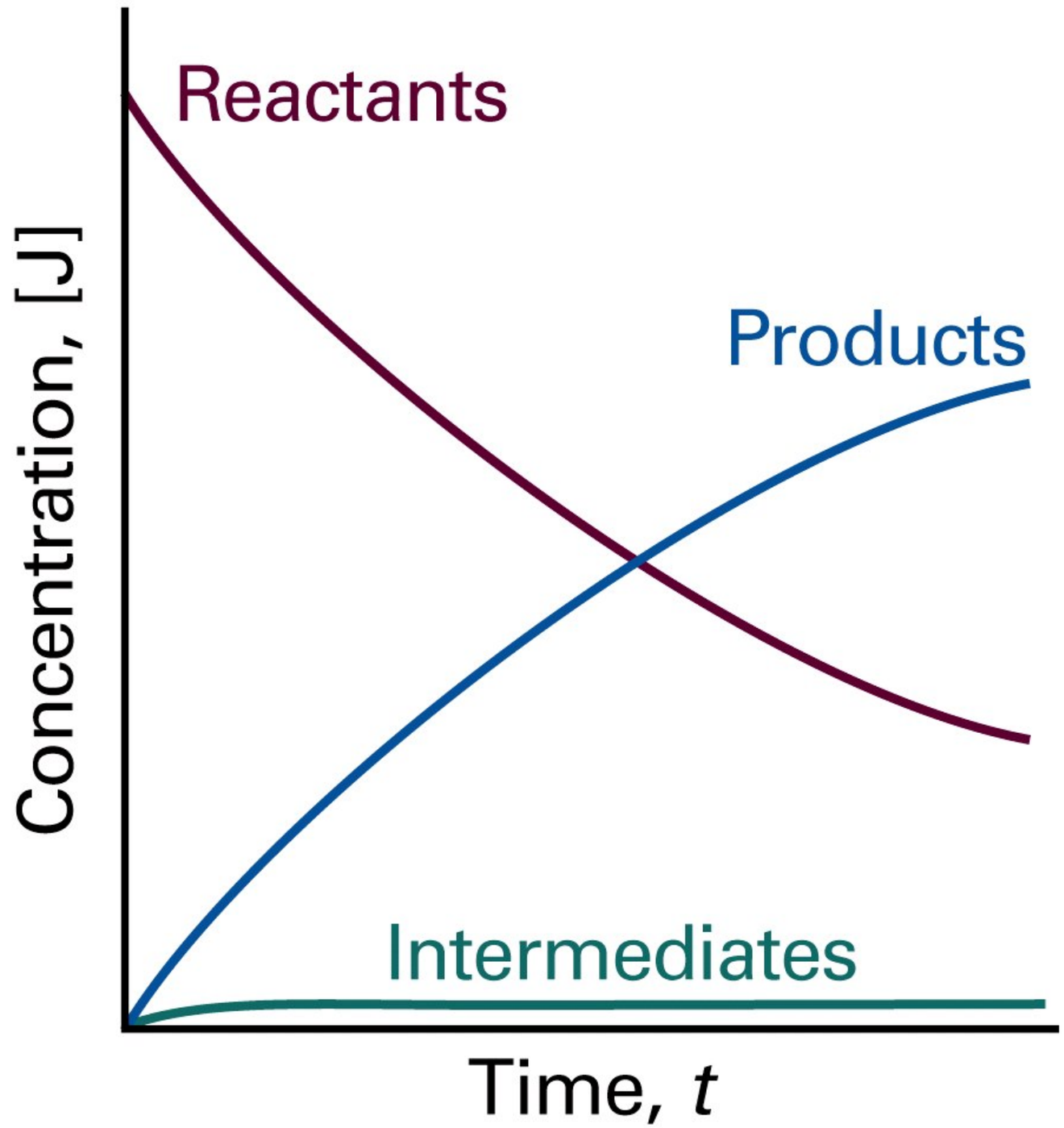
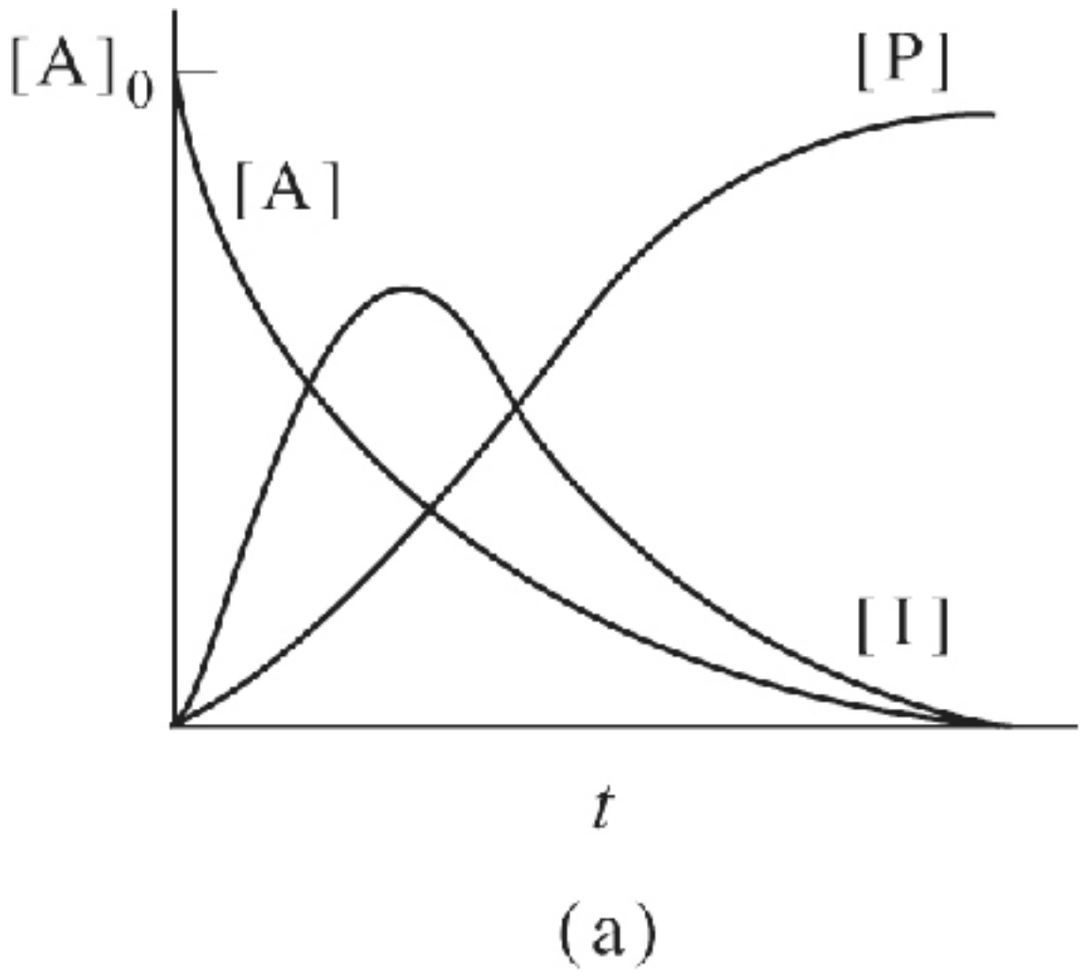


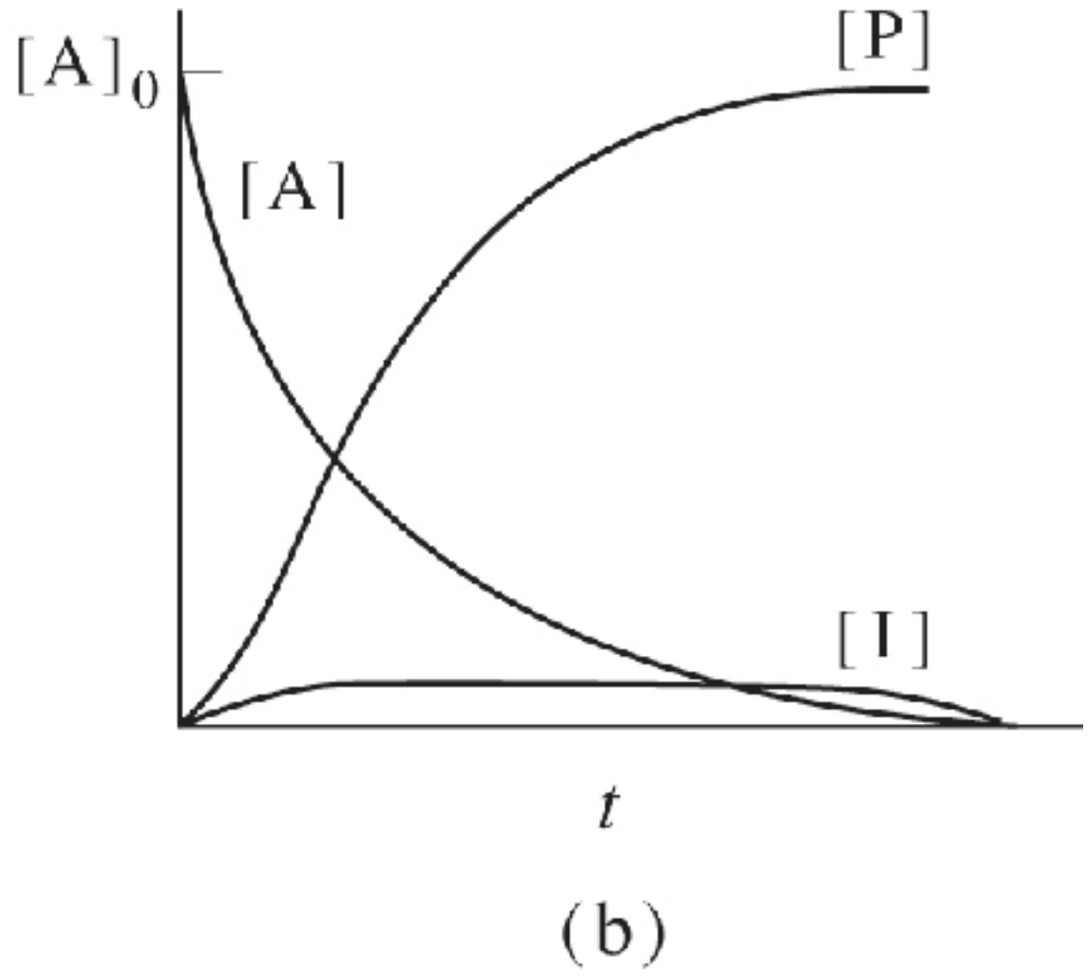
Figure 22-14
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

A ⇒ I ⇒ P



(a)

$k_1 = 10k_2$

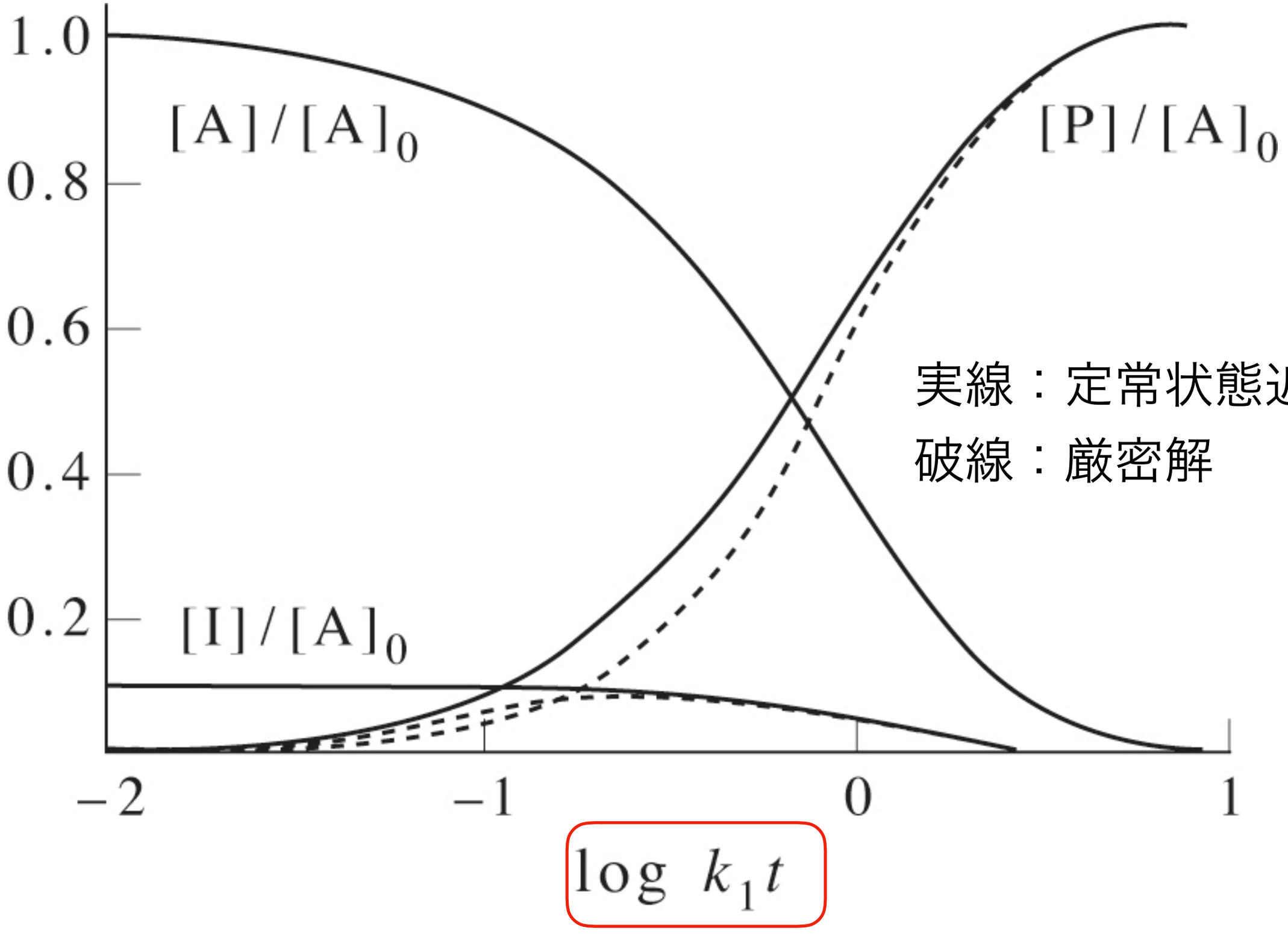


(b)

$k_2 = 10k_1$

McQuarrie & Simon's PHYSICAL CHEMISTRY
©2008 University Science Books, all rights reserved.

A ⇒ I ⇒ P



実線：定常状態近似

破線：厳密解

$k_2=10k_1$

McQuarrie & Simon's PHYSICAL CHEMISTRY
©2008 University Science Books, all rights reserved.

反応

$$2\mathrm{NO(g)} + 2\mathrm{H_2(g)} \xrightarrow{k_{\mathrm{obs}}} \mathrm{N2(g)} + 2\mathrm{H2O(g)}$$

反応速度式は以下のようになることが実験的に求められている

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{N_2}]}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{obs}}[\mathrm{H_2}][\mathrm{NO}]^2$$

提案されている反応機構は

$$\mathrm{H_2(g)} + \mathrm{NO(g)} + \mathrm{NO(g)} \overset{k_1}{\Longrightarrow} \mathrm{N_2O(g)} + \mathrm{H_2O(g)} \qquad (*)$$

$$\mathrm{H_2(g)} + \mathrm{N_2O(g)} \overset{k_2}{\Longrightarrow} \mathrm{N_2(g)} + \mathrm{H_2O(g)} \qquad (**)$$

どのような近似を用いれば上の反応速度式は得られるのか？

$$k_{\mathrm{obs}} = ?$$

(**)より

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{N_2}]}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{H_2}][\mathrm{N_2O}]$$

[N_2O]に対して定常状態近似を仮定する

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{N_2O}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{H_2}][\mathrm{NO}]^2 - k_2[\mathrm{H_2}][\mathrm{N_2O}] = 0$$

$$k_1[\mathrm{H_2}][\mathrm{NO}]^2 = k_2[\mathrm{H_2}][\mathrm{N_2O}]$$

$$[\mathrm{N_2O}] = \frac{k_1}{k_2}[\mathrm{NO}]^2$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{N_2}]}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{H_2}][\mathrm{N_2O}] = k_2\frac{k_1}{k_2}[\mathrm{H_2}][\mathrm{NO}]^2 = k_1[\mathrm{H_2}][\mathrm{NO}]^2$$

$$k_{\mathrm{obs}} = k_1$$

前駆平衡反応(pre-equilibrium)

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{I} \xrightarrow{k_2} \mathrm{P}$$

$$K = \frac{[\mathrm{I}]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{P}]}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{I}] = k_2 K[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

前駆平衡反応(pre-equilibrium)

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{I} \xrightarrow{k_2} \mathrm{P}$$

$$\frac{d[\mathrm{I}]}{dt} = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] - k_{-1}[\mathrm{I}] - k_2[\mathrm{I}] \simeq 0$$

定常状態近似

$$[\mathrm{I}] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_2[\mathrm{I}] = \underbrace{\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}}_{=k_{\mathrm{app}}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

$$k_1[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = k_{-1}[\mathrm{I}] \qquad \text{前駆平衡反応(pre-equilibrium)}$$

$$K = \frac{[\mathrm{I}]}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]} = \frac{k_1}{k_{-1}}$$

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_2[\mathrm{I}] = k_2 K[\mathrm{A}][\mathrm{B}] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\mathrm{A}][\mathrm{B}]$$

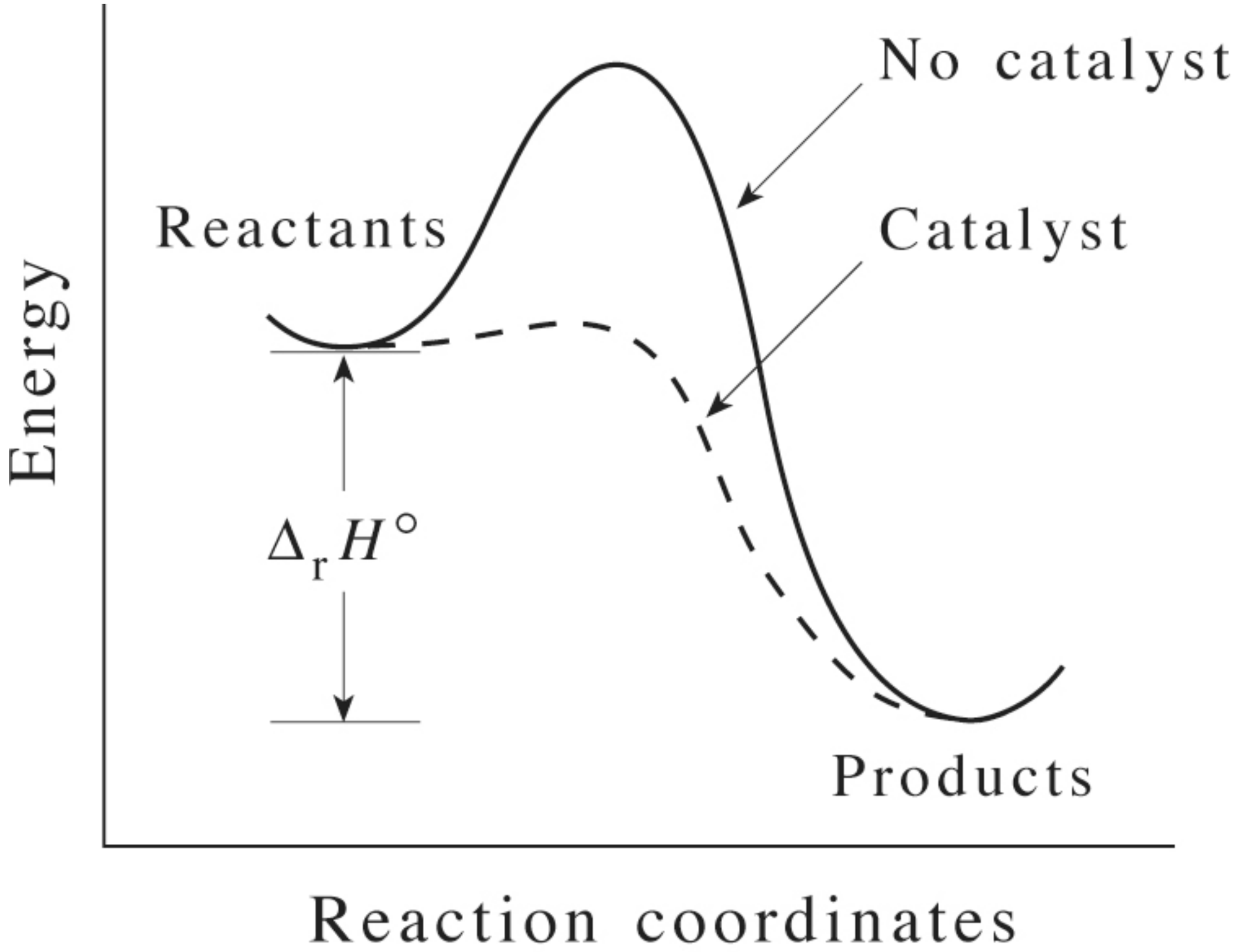
定常状態近似の式と違う↑

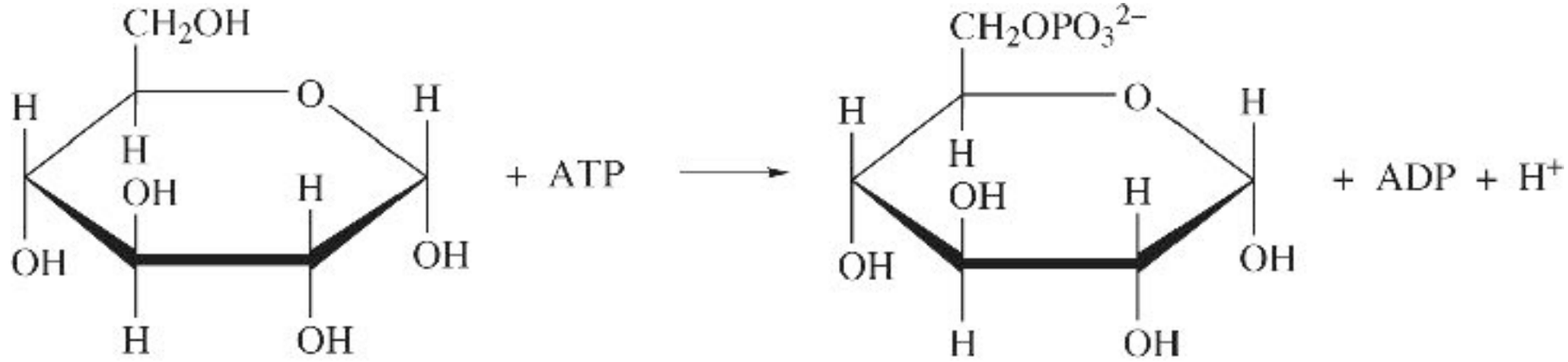
$$\left(\ k_{-1} >> k_2 : \frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2}[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \ \right)$$

前ページの式（定常状態近似）から

上の式へ

Catalysis 触媒

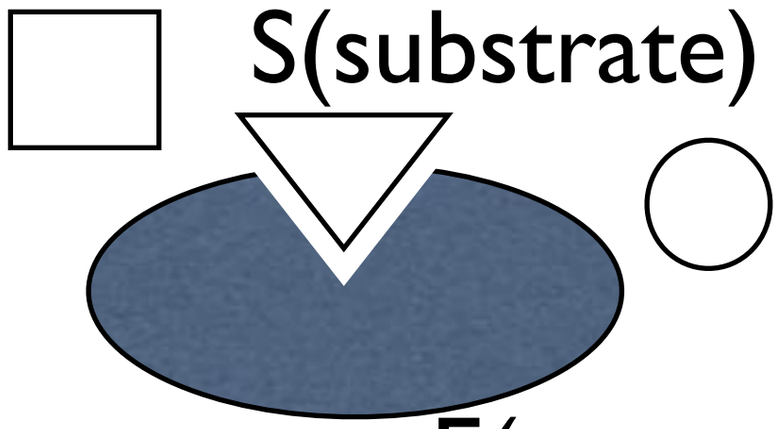




Glucose

Glucose 6-phosphate

McQuarrie & Simon's PHYSICAL CHEMISTRY
©2008 University Science Books, all rights reserved.



鍵と鍵穴

$$v = -\frac{d[\mathrm{S}]}{dt} = \frac{k[\mathrm{S}]}{K + [\mathrm{S}]}$$

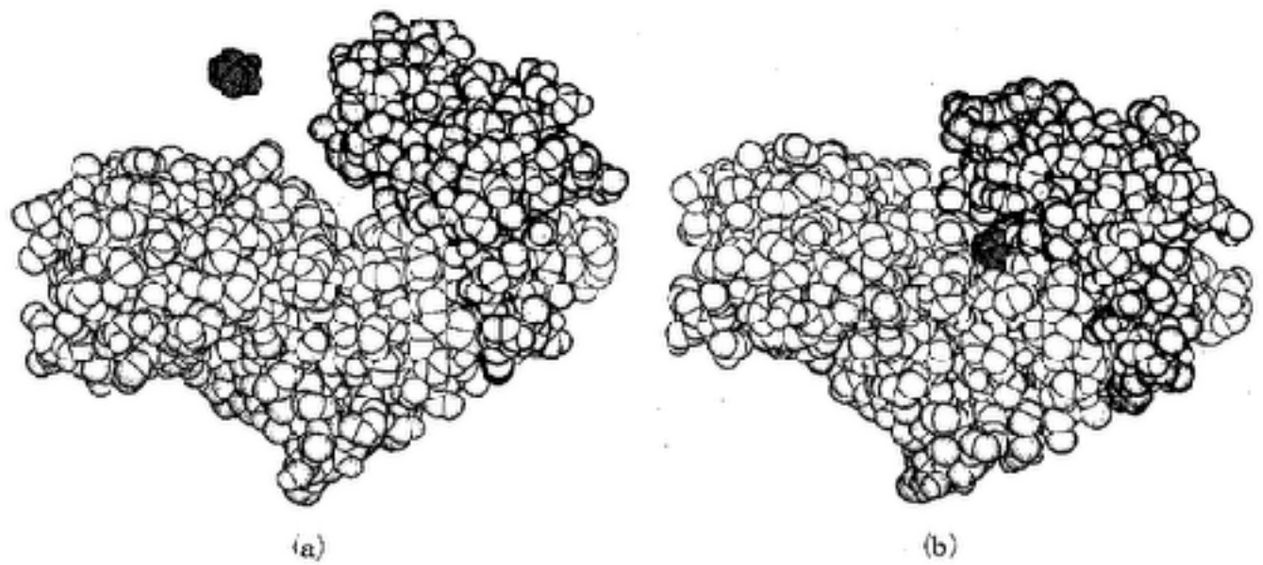


図 29·5　ヘキソキナーゼの二つの配座の空間充塡モデル．(a)活性部位は空である．酵素の構造には裂け目があり，これを通って基質分子(グルコース)は活性部位に到達できる．(b)活性部位に満たされている．酵素は基質を囲んで閉じている．

ミカエリスーメンテン機構
Michaelis-Menten mechanism

$$\mathrm{E} + \mathrm{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ES} \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \mathrm{E} + \mathrm{P} \tag{29.70}$$

$$-\frac{d[\mathrm{S}]}{dt} = k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}] - k_{-1}[\mathrm{ES}] \tag{29.71}$$

$$-\frac{d[\mathrm{ES}]}{dt} = (k_2 + k_{-1})[\mathrm{ES}] - k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}] - k_{-2}[\mathrm{E}][\mathrm{P}] \tag{29.72}$$

$$\frac{d[\mathrm{P}]}{dt} = k_2[\mathrm{ES}] - k_{-2}[\mathrm{E}][\mathrm{P}] \tag{29.73}$$

$$[\mathrm{E}]_0 = [\mathrm{ES}] + [\mathrm{E}] \tag{29.74}$$

前駆平衡反応(pre-equilibrium)：通常の解き方

$$\frac{\mathrm{d[P]}}{\mathrm{d}t} = k_2[\mathrm{ES}] = \frac{k_2}{K_\mathrm{m}}[\mathrm{E}][\mathrm{S}]$$

$$= \frac{k_2}{K_\mathrm{m}}[\mathrm{E}]_0 \frac{K_\mathrm{m}}{K_\mathrm{m} + [\mathrm{S}]}[\mathrm{S}]$$

$$= k_2[\mathrm{E}]_0 \frac{1}{K_\mathrm{m}/[\mathrm{S}] + 1}$$

$$K = \frac{[\mathrm{ES}]}{[\mathrm{E}][\mathrm{S}]}, [\mathrm{ES}] = K[\mathrm{E}][\mathrm{S}] = \frac{[\mathrm{E}][\mathrm{S}]}{K_\mathrm{m}} \quad [\mathrm{E}]_0 = K_\mathrm{m}^{-1}[\mathrm{E}][\mathrm{S}] + [\mathrm{E}]$$

$$k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}] = k_{-1}[\mathrm{ES}], K_\mathrm{m} = \frac{[\mathrm{E}][\mathrm{S}]}{[\mathrm{ES}]} = \frac{k_{-1}}{k_1} \qquad [\mathrm{E}] = \frac{[\mathrm{E}]_0}{1 + K_\mathrm{m}^{-1}[\mathrm{S}]}$$

↑通常の平衡定数とは逆数の関係

$$\frac{K_{\mathrm{m}}}{[\mathrm{S}]} << 1 \quad (\text{or } [\mathrm{S}] \to +\infty), \quad v = k_2[\mathrm{E}]_0 \equiv v_{\max}$$

$$\frac{K_{\mathrm{m}}}{[\mathrm{S}]} >> 1, \quad (\text{or } [\mathrm{S}] \to 0), \quad v = k_2[\mathrm{E}]_0 \frac{[\mathrm{S}]}{K_{\mathrm{m}}} \equiv v_1,$$

(1st order in [S])

$[\mathrm{S}] = K_{\mathrm{m}}, \quad v = \frac{1}{2} v_{\max}$ の時

ミカエリスーメンテン機構：別解問題29.34

Michaelis-Menten mechanism

$$\mathrm{E} + \mathrm{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ES} \xrightarrow{k_2} \mathrm{E} + \mathrm{P}$$

$$v = k_2[\mathrm{ES}]$$

$$\frac{d[\mathrm{ES}]}{dt} = 0$$ 定常状態近似 Briggs-Haldene kinetics

$$= k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}] - k_{-1}[\mathrm{ES}] - k_2[\mathrm{ES}]$$

$$[\mathrm{ES}] = \frac{1}{K_\mathrm{m}}[\mathrm{E}][\mathrm{S}], \quad K_\mathrm{m} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$$k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}] = (k_{-1} + k_2)[\mathrm{ES}], \quad K_\mathrm{m} \equiv \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{[\mathrm{E}][\mathrm{S}]}{[\mathrm{ES}]}$$

$k_{-1} >> k_2$ なら前駆平衡近似と一致

状況をみてどちらを使うか判断すべき

$$\mathrm{E} + \mathrm{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{ES} \xrightarrow{k_2} \mathrm{E} + \mathrm{P}$$

$$v = k_2[\mathrm{ES}]$$

$$\frac{d[\mathrm{ES}]}{dt} = 0$$

$$= k_1[\mathrm{E}][\mathrm{S}] - k_{-1}[\mathrm{ES}] - k_2[\mathrm{ES}]$$

$$[\mathrm{ES}] = \frac{1}{K_\mathrm{m}}[\mathrm{E}][\mathrm{S}], \quad K_\mathrm{m} = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

$$[\mathrm{E}]_0 = [\mathrm{E}] + [\mathrm{ES}] = [\mathrm{E}] + \frac{1}{K_\mathrm{m}}[\mathrm{E}][\mathrm{S}] = \frac{K_\mathrm{m} + [\mathrm{S}]}{K_\mathrm{m}}[\mathrm{E}]$$

初期濃度

$$[\mathrm{E}] = \frac{K_\mathrm{m}}{K_\mathrm{m} + [\mathrm{S}]}[\mathrm{E}]_0$$

$$v = k_2[\mathrm{ES}] = k_2 \frac{1}{K_\mathrm{m}}[\mathrm{E}][\mathrm{S}] = k_2 \frac{1}{K_\mathrm{m}}[\mathrm{S}] \frac{K_\mathrm{m}}{K_\mathrm{m} + [\mathrm{S}]}[\mathrm{E}]_0$$

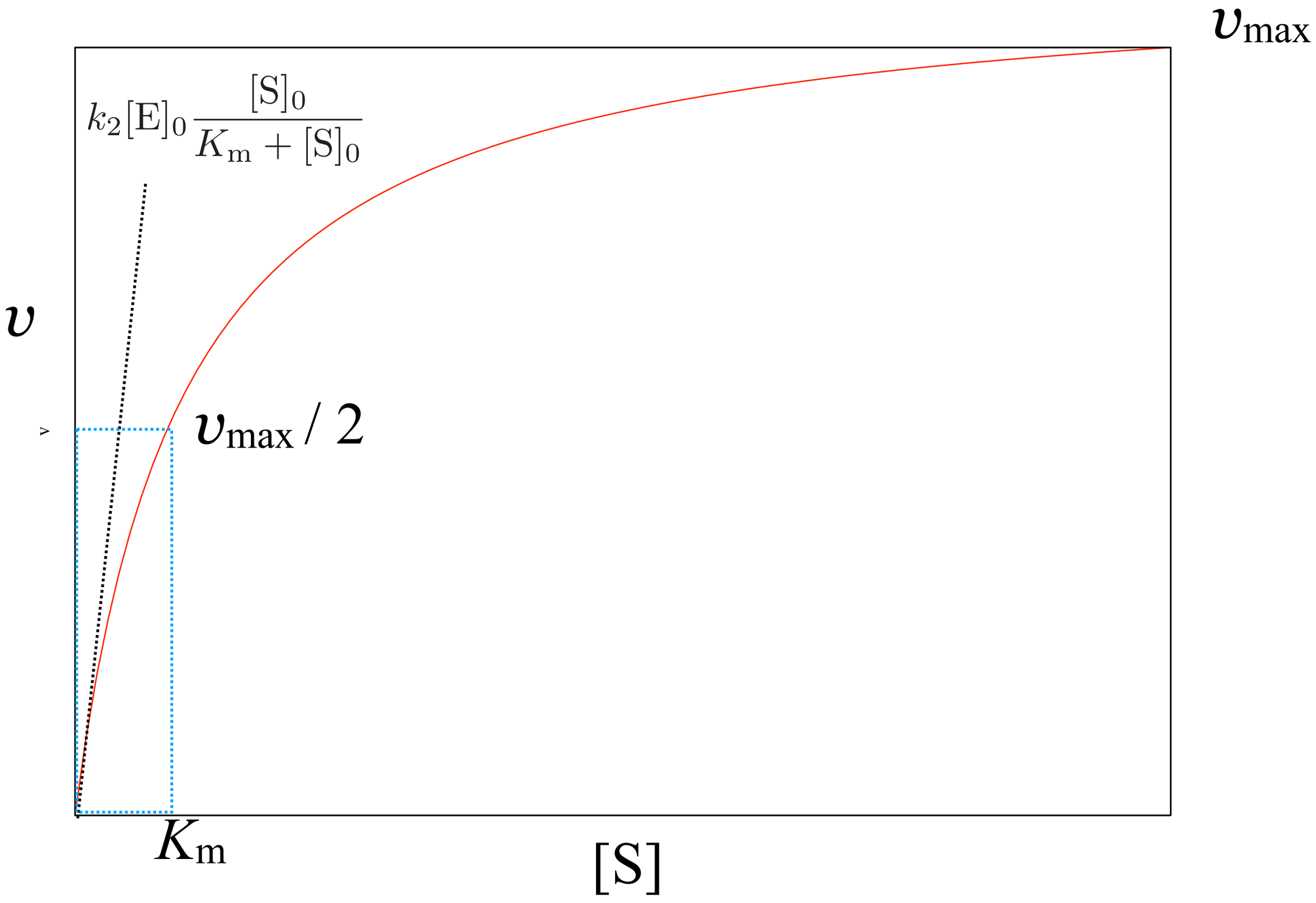
$$= \frac{k_2[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]}{K_\mathrm{m} + [\mathrm{S}]} \quad : \text{ミカエリスメンテン則}$$

$$\frac{1}{v} = \frac{K_\mathrm{m} + [\mathrm{S}]}{k_2[\mathrm{E}]_0[\mathrm{S}]} = \frac{1}{k_2[\mathrm{E}]_0} \frac{[\mathrm{S}] \ + K_\mathrm{m}}{[\mathrm{S}]}$$

$$= \frac{1}{v_\mathrm{max}} + \frac{K_\mathrm{m}}{v_\mathrm{max}} \frac{1}{[\mathrm{S}]}$$

Lineweaver-Burk equation

$$[\mathrm{S}] \ = K_\mathrm{m} : \frac{1}{v} = \frac{2}{v_\mathrm{max}}, v = \frac{v_\mathrm{max}}{2}$$


$\upsilon_{\max}$
$k_2[\mathrm{E}]_0 \dfrac{[\mathrm{S}]_0}{K_\mathrm{m} + [\mathrm{S}]_0}$
υ
$\upsilon_{\max} / 2$
K_m
[S]

turnover number:

最大速度を酵素の活性部位の濃度で割った数

活性部位が基質を単位時間に生成物に変換しうる数

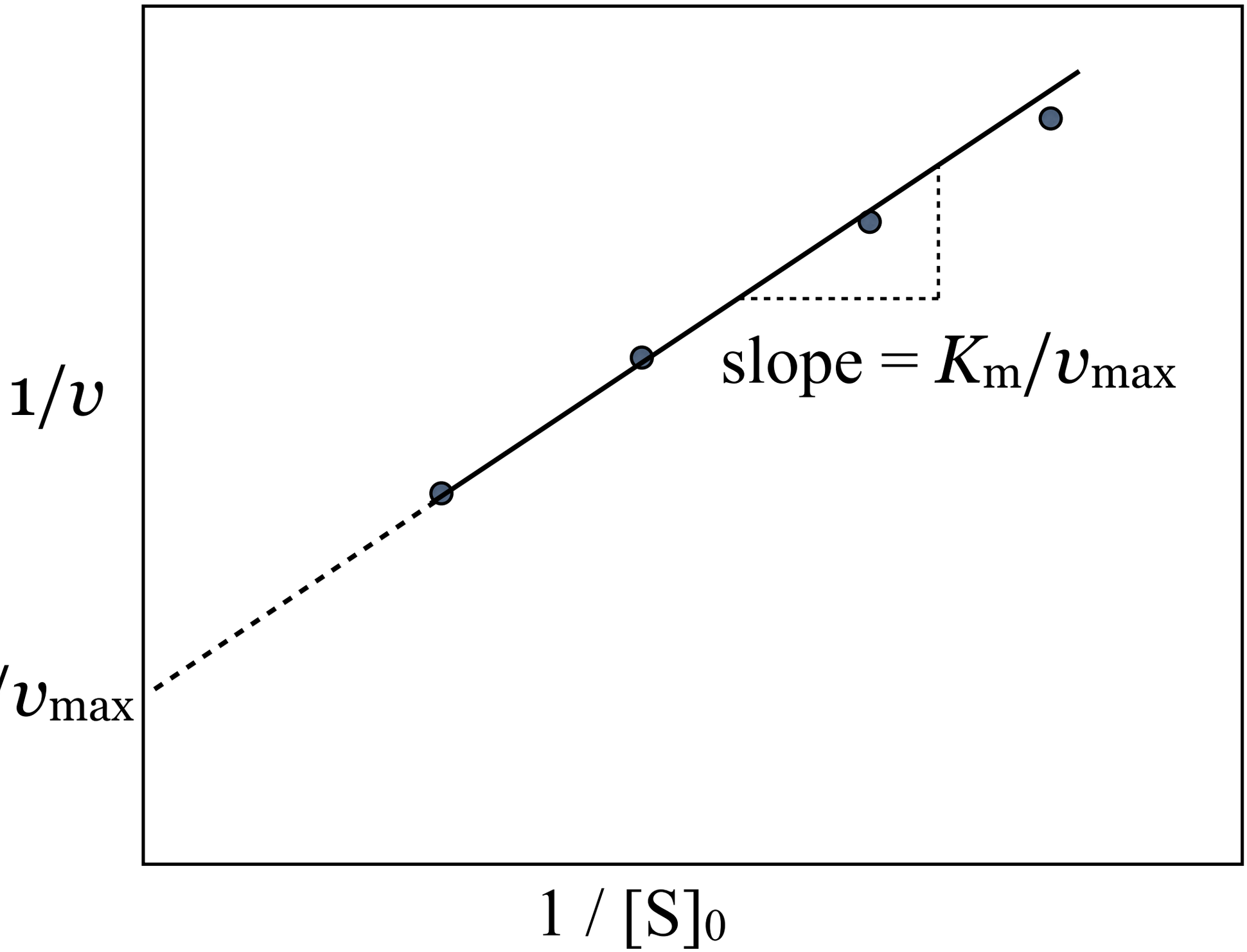
$$v_{\max} = k_2[\mathrm{E}]_0$$

[ES]の最大値は$[E]_0$である

酵素が一つの活性部位を持つとすると

$$\frac{v_{\max}}{[\mathrm{E}]_0} = k_2$$

Lineweaver-Burk plot



速度大←v

濃度大←$[S]_0$

加納先生よりコメント

ミカエリス定数K_{m}について

定常状態近似や前駆平衡状態近似を

仮定した上でのパラメータと解釈すべきで

熱力学的な平衡定数とみなすべきではない

と現在は解釈されているそうです。

Lindemann mechanism

メチルイソシアニドの異性化反応

$$\mathrm{CH_3NC(g)} \overset{k_{\mathrm{obs}}}{\Longrightarrow} \mathrm{CH_3CN(g)} \tag{29.47}$$

高濃度 $$\frac{d[\mathrm{CH_3NC}]}{dt} = -k_{\mathrm{obs}}[\mathrm{CH_3NC}] \tag{29.48}$$

低濃度 $$\frac{d[\mathrm{CH_3NC}]}{dt} = -k'_{\mathrm{obs}}[\mathrm{CH_3NC}]^2 \tag{29.49}$$

$$\mathrm{A(g) + M(g)} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{A(g)^* + M(g)} \tag{29.50}$$

$$\mathrm{A(g)^*} \overset{k_2}{\Longrightarrow} \mathrm{B(g)} \tag{29.51}$$

A*は活性化した反応分子。M は衝突相手で，Aでもいいし

別の種類の分子でもいい！

$$\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = k_2[\mathrm{A}^*] \tag{29.52}$$

定常状態

$$\frac{d[\mathrm{A}^*]}{dt} = 0 = k_1[\mathrm{A}][\mathrm{M}] - k_{-1}[\mathrm{A}^*][\mathrm{M}] - k_2[\mathrm{A}^*] \tag{29.53}$$

$$[\mathrm{A}^*] = \frac{k_1[\mathrm{M}][\mathrm{A}]}{k_2 + k_{-1}[\mathrm{M}]} \tag{29.54}$$

$$\frac{d[\mathrm{B}]}{dt} = -\frac{d[\mathrm{A}]}{dt} = \frac{k_1 k_2[\mathrm{M}][\mathrm{A}]}{k_2 + k_{-1}[\mathrm{M}]} = k_{\mathrm{obs}}[\mathrm{A}] \tag{29.55}$$

$$k_{\mathrm{obs}} = \frac{k_1 k_2[\mathrm{M}]}{k_2 + k_{-1}[\mathrm{M}]} \tag{29.56}$$

濃度が高い

$k_2 << k_{-1}[\mathrm{M}]$

$$k_{\mathrm{obs}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \tag{29.57}$$

$k_2 >> k_{-1}[\mathrm{M}]$

$$k_{\mathrm{obs}} = k_1[\mathrm{M}] \tag{29.58}$$

濃度が低い

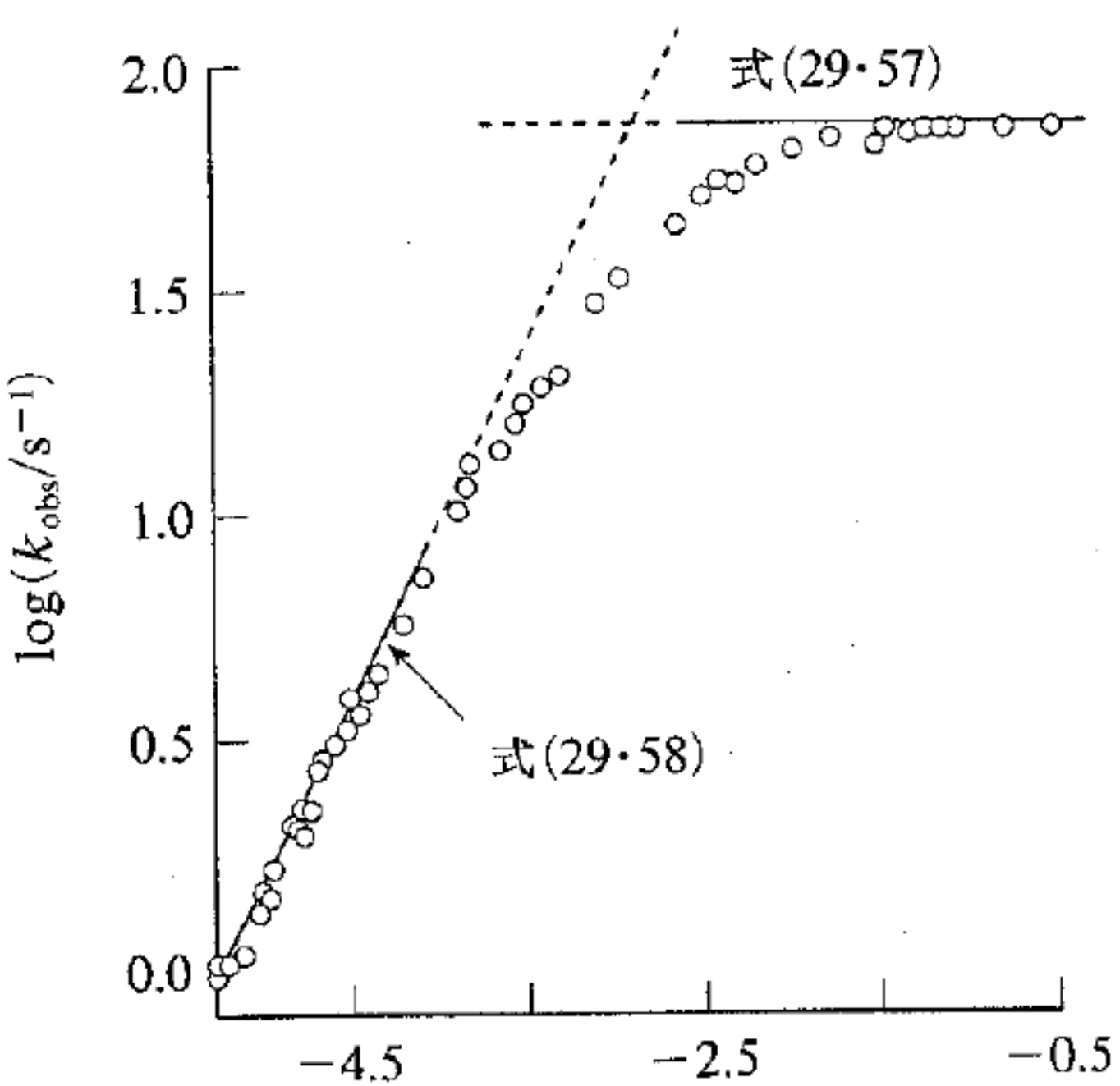


図 29・3　472.5 K におけるメチルイソシアニドの異性化反応の単分子反応速度定数の濃度依存性．低濃度では，速度定数は式(29・58)で予想されるように，濃度に対して 1 次の依存性をもつ．高濃度では，速度定数は濃度に無関係で，式(29・57)と合う．

小中の実験で人気なのは水素の爆発燃焼実験です。試験管に溜めた水素に，マッチで点火すると「キューン」と音がなりましたね。ただし，毎年反応させる水素の量を（しかも指導する教員が）間違えて大きな事故になります。

MYも中学の時，友達が丸底フラスコで発生させた水素に点火して，フラスコの底が割れてそのガラス破片が飛び散ったことがありました。誰もケガしなかったのは奇跡でした。

反応がマイルドに進行するのではなくて，爆発的に進行するのは反応速度論を知らなくてはいけません。

爆発性の反応

$2H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g)$: $\Delta_r H^0 = -285.83$ kJ mol^{-1}

反応機構:

電気火花 + $H_2(g) \Rightarrow 2H(g)$: (1) 開始反応

$H(g) + O_2(g) \overset{k_1}{\Rightarrow} OH(g) + O(g)$: (2) 連鎖分岐反応

$O(g) + H_2(g) \overset{k_2}{\Rightarrow} OH(g) + H(g)$:(3) 連鎖分岐反応

$H_2(g) + OH(g) \overset{k_3}{\Rightarrow} H_2O(g) + H(g)$:(4) 成長反応

$H(g) + O_2(g) + M(g) \overset{k_4}{\Rightarrow} HO_2(g) + M(g)$:(5) 停止反応

Mは反応に関与しない第３体の化学種である

$H(g) + O_2(g) \Rightarrow OH(g) + O(g)$: (2) 連鎖分岐反応

$O(g) + H_2(g) \Rightarrow OH(g) + H(g)$: (3) 連鎖分岐反応

(2),(3)の反応では，消費する以上のラジカルが生成する 連鎖分岐反応である。ラジカルの数が指数関数的に増加すれば爆発反応となる。これらの(2), (3)の反応は，標準反応エンタルピーがそれぞれ+70 kJ mol^{-1}, + 9.2 kJ mol^{-1}と吸熱反応である。

$H_2(g) + OH(g) \Rightarrow H_2O(g) + H(g)$:(4) 成長反応

(4)の反応では，標準反応エンタルピーが-63 kJ mol^{-1}と発熱反応である。ラジカルの数は等しいので連鎖成長反応である。

(2),(3) の吸熱反応と(4)の発熱反応のバランスで着火誘導期間では温度がそれほど上昇しない。

爆発で温度が急上昇するのは，大量に生成したラジカルH, O, OH同士の再結合反応によるためである。

ちなみに，水素分子，酸素分子の解離エネルギーは432, 493 kJ mol^{-1}である。

(1)の水素原子生成速度をI_0とする。

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H}]}{\mathrm{d}t} = I_0 - k_1[\mathrm{H}][\mathrm{O_2}] + k_2[\mathrm{O}][\mathrm{H_2}] + k_3[\mathrm{H_2}][\mathrm{OH}] - k_4[\mathrm{H}][\mathrm{O_2}][\mathrm{M}]$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{OH}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{H}][\mathrm{O_2}] + k_2[\mathrm{O}][\mathrm{H_2}] - k_3[\mathrm{H_2}][\mathrm{OH}]$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{O}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{H}][\mathrm{O_2}] - k_2[\mathrm{O}][\mathrm{H_2}]$$

$$[\mathrm{O}] \simeq [\mathrm{OH}] << [\mathrm{H}]$$

とし，O, OHに定常状態近似を用いる

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{OH}]}{\mathrm{d}t} = 0 = k_1[\mathrm{H}][\mathrm{O_2}] + k_2[\mathrm{O}][\mathrm{H_2}] - k_3[\mathrm{H_2}][\mathrm{OH}]$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{O}]}{\mathrm{d}t} = 0 = k_1[\mathrm{H}][\mathrm{O_2}] - k_2[\mathrm{O}][\mathrm{H_2}]$$

$$
\begin{aligned}
[\mathrm{O}] &= \frac{k_1[\mathrm{H}][\mathrm{O_2}]}{k_2[\mathrm{H_2}]} \\
[\mathrm{OH}] &= \frac{k_1[\mathrm{H}][\mathrm{O_2}] + k_2[\mathrm{O}][\mathrm{H_2}]}{k_3[\mathrm{H_2}]} \\
&= \frac{k_1[\mathrm{H}][\mathrm{O_2}] + k_2 k_1[\mathrm{H}][\mathrm{O_2}][\mathrm{H_2}]/(k_2[\mathrm{H_2}])}{k_3[\mathrm{H_2}]} \\
&= \frac{2k_1[\mathrm{H}][\mathrm{O_2}]}{k_3[\mathrm{H_2}]}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H}]}{\mathrm{d}t} &= I_0 - k_1[\mathrm{H}][\mathrm{O_2}] + k_2[\mathrm{H_2}]\frac{k_1[\mathrm{H}][\mathrm{O_2}]}{k_2[\mathrm{H_2}]} \\
&\quad + k_3[\mathrm{H_2}]\frac{2k_1[\mathrm{H}][\mathrm{O_2}]}{k_3[\mathrm{H_2}]} - k_4[\mathrm{H}][\mathrm{O_2}][\mathrm{M}] \\
&= I_0 + 2k_1[\mathrm{H}][\mathrm{O_2}] - k_4[\mathrm{H}][\mathrm{O_2}][\mathrm{M}] \\
&= I_0 + (\underbrace{2k_1[\mathrm{O_2}]}_{=\alpha} - \underbrace{k_4[\mathrm{O_2}][\mathrm{M}]}_{=\beta})[\mathrm{H}]
\end{aligned}
$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H}]}{\mathrm{d}t} = I_0 + (\alpha - \beta)[\mathrm{H}]$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{H}]}{I_0 + (\alpha - \beta)[\mathrm{H}]} = \mathrm{d}t$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln\{I_0 + (\alpha - \beta)[\mathrm{H}]\}}{\mathrm{d}[\mathrm{H}]} = \frac{1}{I_0 + (\alpha - \beta)[\mathrm{H}]}(\alpha - \beta)$$

$$\frac{1}{\alpha - \beta}\int_0^{[\mathrm{H}]} \frac{\mathrm{d}\ln\{I_0 + (\alpha - \beta)[\mathrm{H}]'\}}{\mathrm{d}[\mathrm{H}]'}\mathrm{d}[\mathrm{H}]' = \int_0^t dt'$$

$$\frac{1}{\alpha - \beta}\left[\ln\{I_0 + (\alpha - \beta)[\mathrm{H}]'\}\right]_0^{[\mathrm{H}]} = t$$

$$\ln\{I_0 + (\alpha - \beta)[\mathrm{H}]\} - \ln I_0 = (\alpha - \beta)t$$

$$\frac{I_0 + (\alpha - \beta)[\mathrm{H}]}{I_0} = e^{(\alpha-\beta)t}$$

$$I_0 + (\alpha - \beta)[\mathrm{H}] = I_0 e^{(\alpha-\beta)t}$$

$$[\mathrm{H}] = \frac{I_0}{\alpha - \beta}[e^{(\alpha-\beta)t} - 1]$$

$$[\mathrm{H}] = \frac{I_0}{\alpha - \beta}[e^{(\alpha-\beta)t} - 1]$$

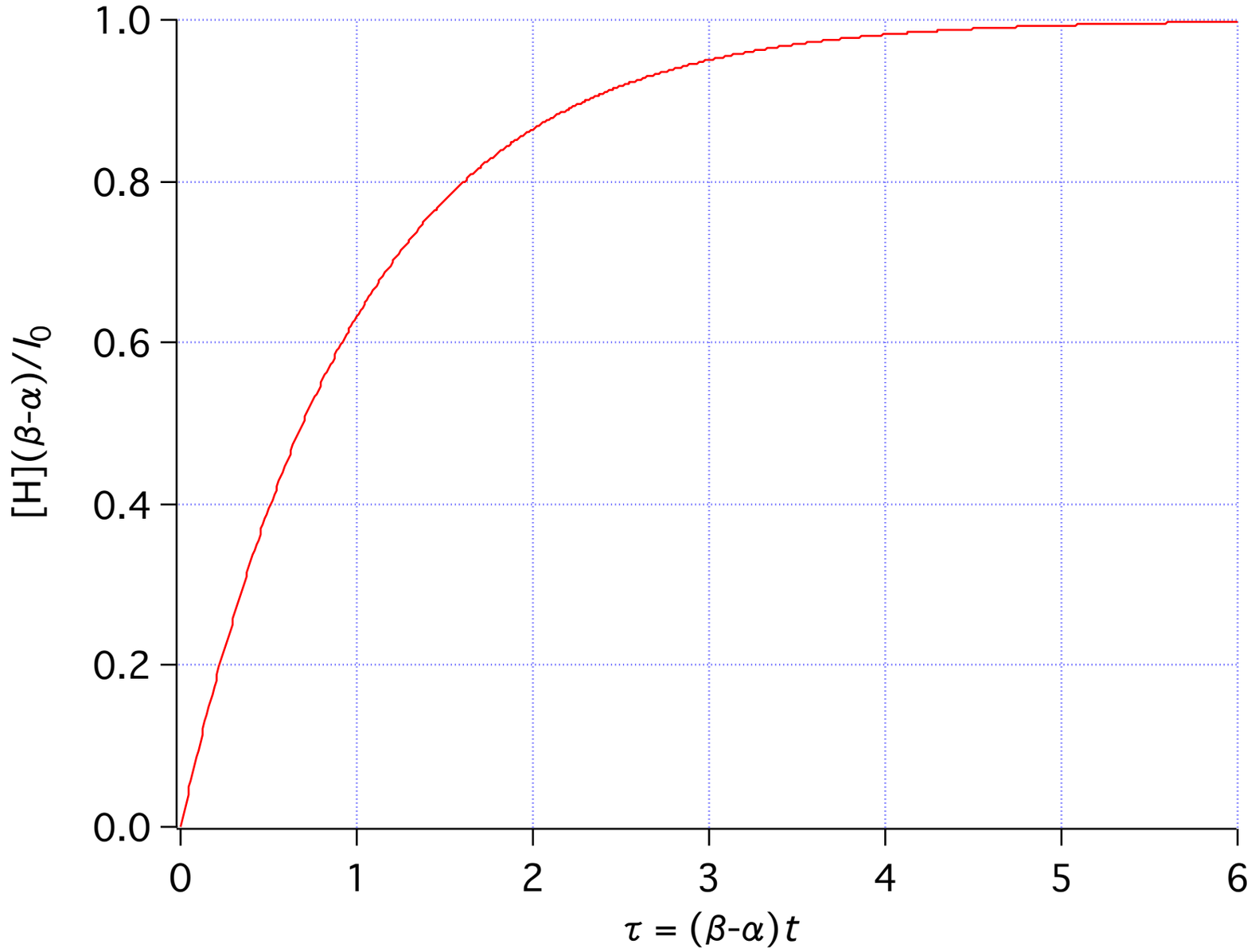
$$\alpha < \beta, \quad (2k_1[\mathrm{O_2}] < k_4[\mathrm{O_2}][\mathrm{M}])$$

$$[\mathrm{H}] = \frac{I_0}{\beta - \alpha}[1 - e^{-(\beta-\alpha)t}]$$

$$\frac{\beta - \alpha}{I_0}[\mathrm{H}] = 1 - e^{-\tau}, \quad \tau = (\beta - \alpha)t$$

水素ラジカルは一定の値に留まる

停止反応(4)が効いている

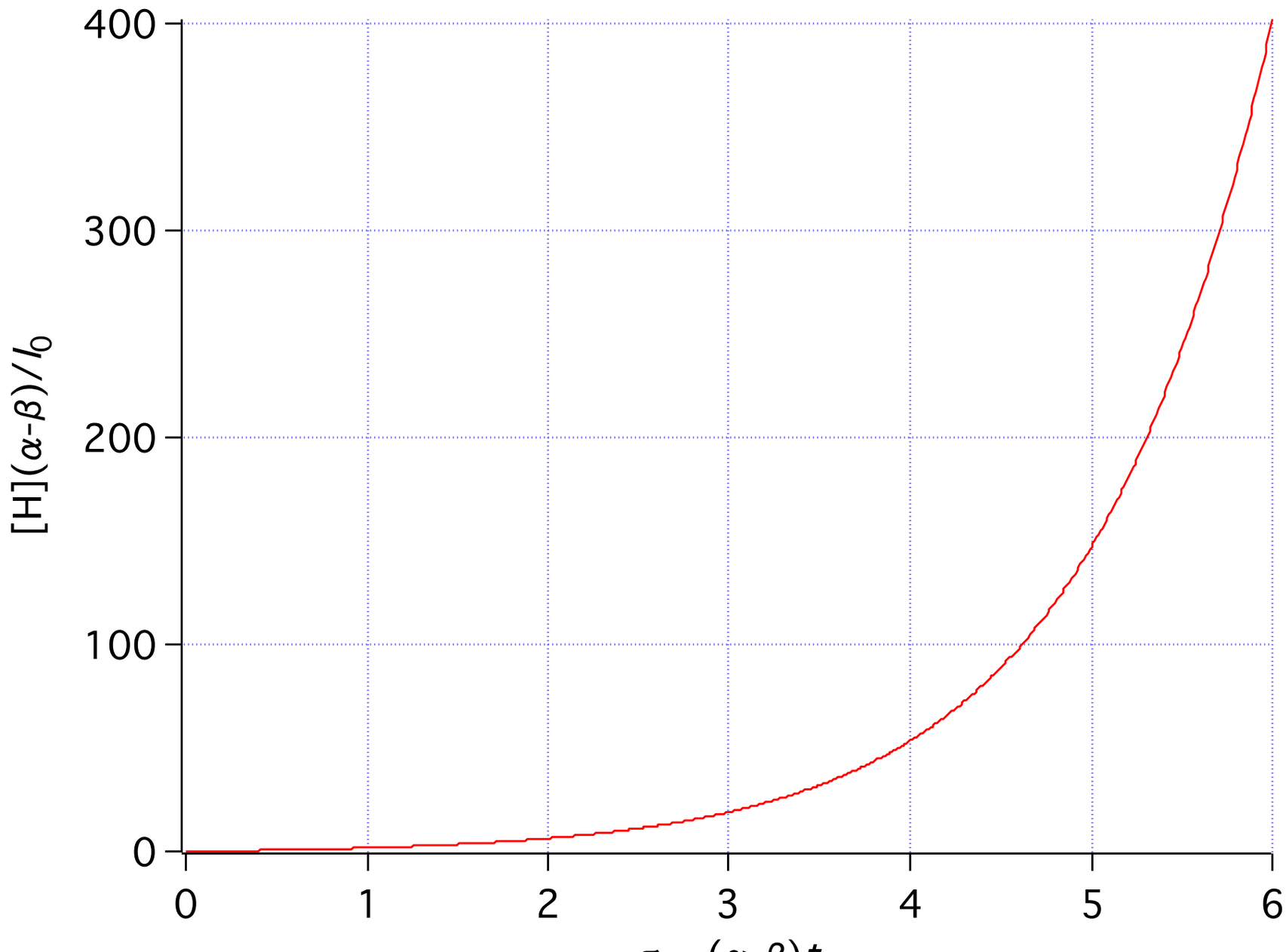


$$\alpha > \beta, \quad (2k_1[\mathrm{O_2}] > k_4[\mathrm{O_2}][\mathrm{M}])$$

$$[\mathrm{H}] = \frac{I_0}{\alpha - \beta}[e^{(\alpha-\beta)t} - 1]$$

$$\frac{\alpha - \beta}{I_0}[\mathrm{H}] = e^{\tau} - 1, \quad \tau = (\alpha - \beta)t$$

水素ラジカルは爆発的に増加する

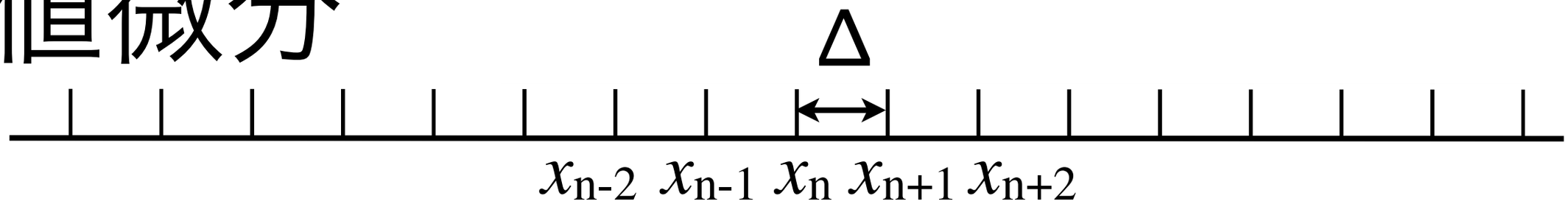


縦軸のスケールが100倍大きいことに注意

数値計算

数字で物を語るときに必要不可欠な技！

数値微分



$$x_{n+1} = x_n + \Delta$$

$$f(x_{n+1}) = f(x_n + \Delta) \simeq f(x_n) + f'(x_n)\Delta + \frac{1}{2}f''(x_n)\Delta^2 + ...$$

$$f(x_{n-1}) = f(x_n - \Delta) \simeq f(x_n) - f'(x_n)\Delta + \frac{1}{2}f''(x_n)\Delta^2 - ...$$

$$f(x_{n+1}) - f(x_{n-1}) \simeq 2f'(x_n)\Delta + O(f'''\Delta^3)$$

$$f'(x_n) \simeq \frac{f(x_{n+1}) - f(x_{n-1})}{2\Delta} + O(f'''\Delta^2)$$

$$f(x_{n+2}) = f(x_n + 2\Delta) \simeq f(x_n) + 2f'(x_n)\Delta + 2f''(x_n)\Delta^2 + \frac{4}{3}f'''(x_n)\Delta^3 + \frac{(2\Delta)^4}{4!}f''''(x_n) + ...$$

$$f(x_{n+1}) = f(x_n + \Delta) \simeq f(x_n) + f'(x_n)\Delta + \frac{1}{2}f''(x_n)\Delta^2 + \frac{1}{6}f'''(x_n)\Delta^3 + \frac{\Delta^4}{4!}f''''(x_n) + ...$$

$$f(x_{n-1}) = f(x_n - \Delta) \simeq f(x_n) - f'(x_n)\Delta + \frac{1}{2}f''(x_n)\Delta^2 - \frac{1}{6}f'''(x_n)\Delta^3 + \frac{\Delta^4}{4!}f''''(x_n) + ...$$

$$f(x_{n-2}) = f(x_n - 2\Delta) \simeq f(x_n) - 2f'(x_n)\Delta + 2f''(x_n)\Delta^2 - \frac{4}{3}f'''(x_n)\Delta^3 + \frac{(2\Delta)^4}{4!}f''''(x_n) + ...$$

$$f(x_{n+1}) - f(x_{n-1}) \simeq 2f'(x_n)\Delta + \frac{1}{3}f'''(x_n)\Delta^3 + O(f'''''\Delta^5)$$

$$f(x_{n+2}) - f(x_{n-2}) \simeq 4f'(x_n)\Delta + \frac{8}{3}f'''(x_n)\Delta^3 + O(f'''''\Delta^5)$$

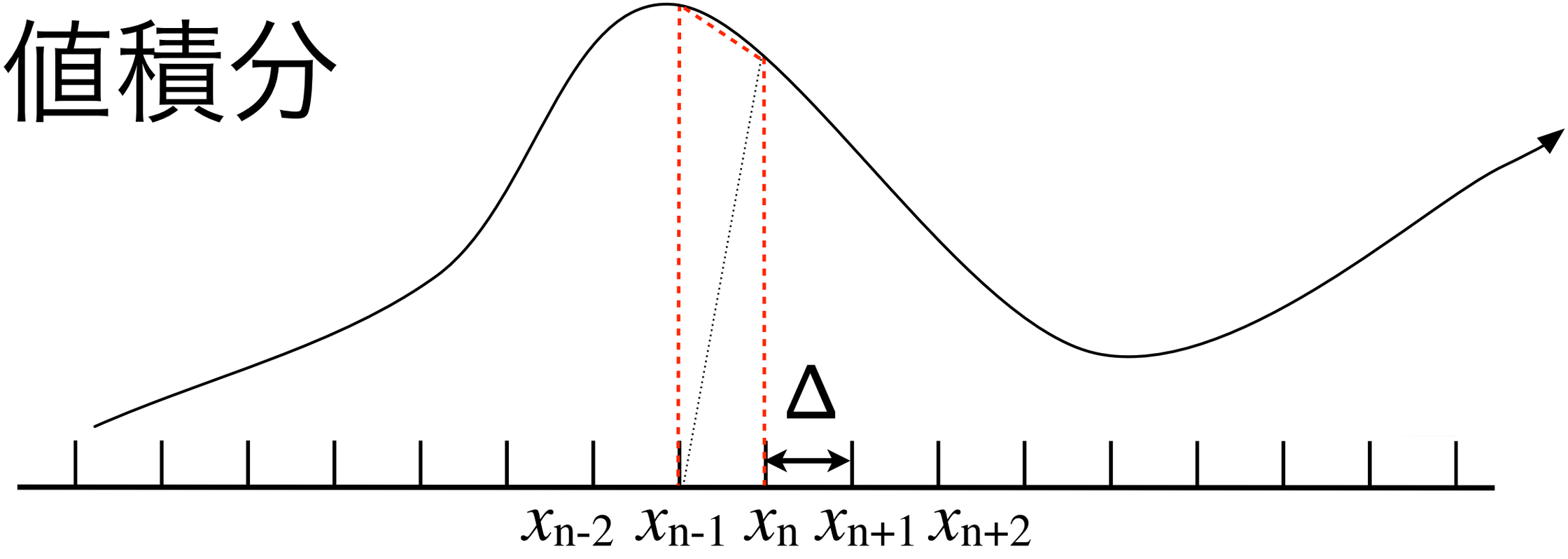
$$8f(x_{n+1}) - 8f(x_{n-1}) - f(x_{n+2}) + f(x_{n-2}) \simeq 12f'(x_n)\Delta + O(f'''''\Delta^5)$$

$$f'(x_n) \simeq \frac{f(x_{n-2}) - 8f(x_{n-1}) + 8f(x_{n+1}) - f(x_{n+2})}{12\Delta} + O(f'''''\Delta^4)$$

$$
\begin{aligned}
-f(x_{n+2}) &\simeq -f(x_n) - 2f'(x_n)\Delta - 2f''(x_n)\Delta^2 - \frac{4}{3}f'''(x_n)\Delta^3 - \frac{(2\Delta)^4}{4!}f''''(x_n) - \frac{(2\Delta)^5}{5!}f^{(\mathrm{V})}(x_n)... \\
16f(x_{n+1}) &\simeq 16f(x_n) + 16f'(x_n)\Delta + 8f''(x_n)\Delta^2 + \frac{16}{6}f'''(x_n)\Delta^3 + 16\frac{\Delta^4}{4!}f''''(x_n) + 16\frac{\Delta^5}{5!}f^{(\mathrm{V})}(x_n)... \\
16f(x_{n-1}) &\simeq 16f(x_n) - 16f'(x_n)\Delta + 8f''(x_n)\Delta^2 - \frac{16}{6}f'''(x_n)\Delta^3 + 16\frac{\Delta^4}{4!}f''''(x_n) - 16\frac{\Delta^5}{5!}f^{(\mathrm{V})}(x_n)... \\
-f(x_{n-2}) &\simeq -f(x_n) + 2f'(x_n)\Delta - 2f''(x_n)\Delta^2 + \frac{4}{3}f'''(x_n)\Delta^3 - \frac{(2\Delta)^4}{4!}f''''(x_n) + \frac{(2\Delta)^5}{5!}f^{(\mathrm{V})}(x_n)... \\
&- f(x_{n+2}) + 16f(x_{n+1}) + 16f(x_{n-1}) - f(x_{n-2}) \\
&= 30f(x_n) + 12f''(x_n)\Delta^2 + O(f^{(\mathrm{VI})}\Delta^6)
\end{aligned}
$$

$$
f''(x_n) \simeq \frac{-f(x_{n-2}) + 16f(x_{n-1}) - 30f(x_n) + 16f(x_{n+1}) - f(x_{n+2})}{12\Delta^2} + O(f^{(\mathrm{VI})}\Delta^4)
$$

数値積分



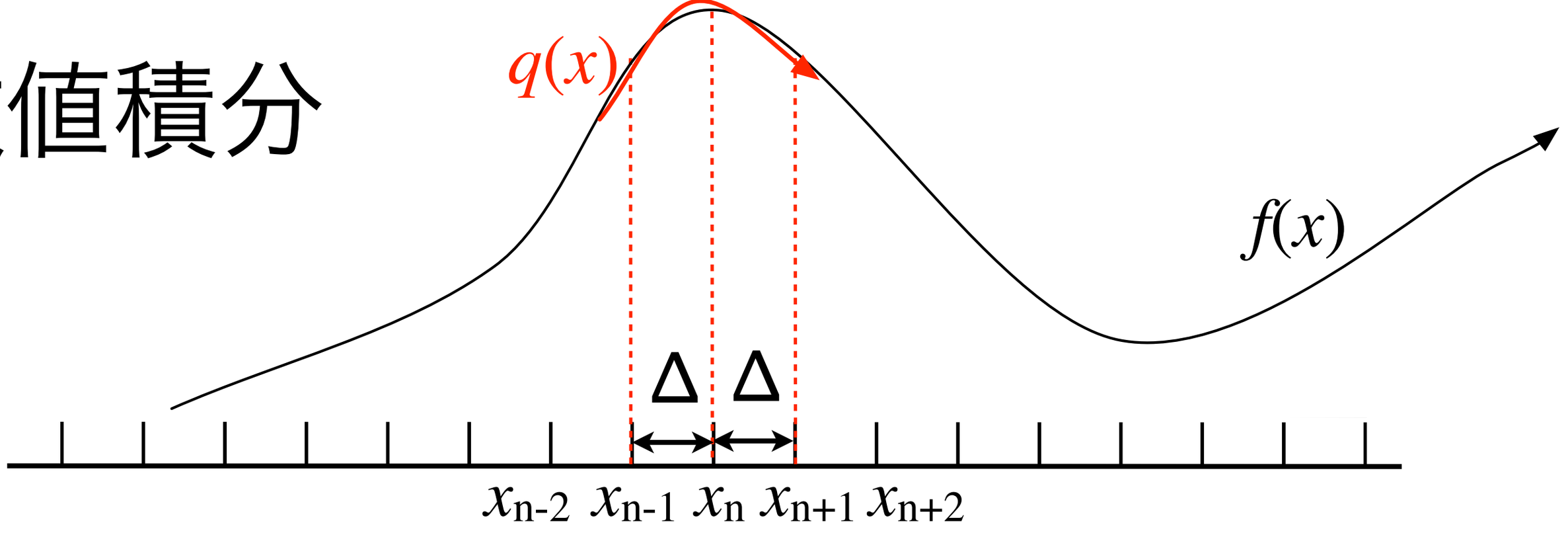
台形公式 $\frac{f(x_{n-1})\Delta}{2} + \frac{f(x_n)\Delta}{2} = \frac{\Delta}{2}[f(x_{n-1}) + f(x_n)]$

誤差$O(\Delta^3 f'')$

$$\int_{x_0}^{x_N} f(x)dx = \frac{\Delta}{2}[f(x_0) + f(x_1) + f(x_1) + f(x_2) + ... + f(x_{N-2}) + f(x_{N-1}) + f(x_{N-1}) + f(x_N)]$$

$$= \Delta[\frac{f(x_0)}{2} + f(x_1) + f(x_2) + ... + f(x_i) + ... + f(x_{N-1}) + \frac{f(x_N)}{2}]$$

数値積分



シンプソン公式　2Δの区間で２次関数$q(x)$にfitする

$$q(x) = ax^2 + bx + c$$

パラメーターは3つあるので，fittingするにに3点(2Δ)必要である。

$q(x)$は,3点$(x_{n-1}, f(x_{n-1}))$ $(x_n, f(x_n))$ $(x_{n+1}, f(x_{n+1}))$を通過する。

$$
\begin{aligned}
S = \int_{x_{n-1}}^{x_{n+1}} q(x)dx &= \left[\frac{1}{3}ax^3 + \frac{1}{2}bx^2 + cx\right]_{x_{n-1}}^{x_{n+1}} \\
&= \frac{1}{3}ax_{n+1}^3 + \frac{1}{2}bx_{n+1}^2 + cx_{n+1} \\
&- (\frac{1}{3}ax_{n-1}^3 + \frac{1}{2}bx_{n-1}^2 + cx_{n-1}) \\
&= \frac{1}{3}a(x_n + \Delta)^3 + \frac{1}{2}b(x_n + \Delta)^2 + c(x_n + \Delta) \\
&- (\frac{1}{3}a(x_n - \Delta)^3 + \frac{1}{2}b(x_n - \Delta)^2 + c(x_n - \Delta)) \\
&= \frac{\Delta}{3}(6ax_n^2 + 6bx_n + 2a\Delta^2 + 6c)
\end{aligned}
$$

$$q(x_{n-1}) = ax_{n-1}^2 + bx_{n-1} + c = f(x_{n-1})$$

$$q(x_n) = ax_n^2 + bx_n + c = f(x_n)$$

$$q(x_{n+1}) = ax_{n+1}^2 + bx_{n+1} + c = f(x_{n+1})$$

$$a(x_n - \Delta)^2 + b(x_n - \Delta) + c = f(x_{n-1})$$

$$4ax_n^2 + 4bx_n + 4c = 4f(x_n)$$

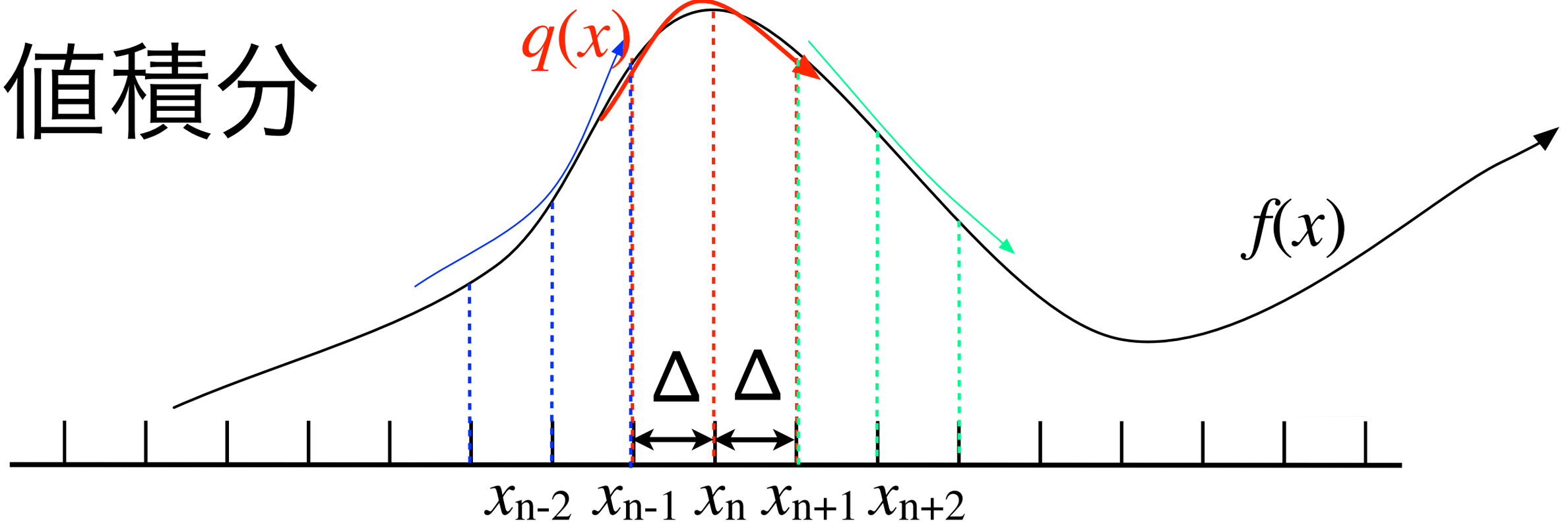
$$a(x_n + \Delta)^2 + b(x_n + \Delta) + c = f(x_{n+1})$$

$$6ax_n^2 + 2a\Delta^2 + 6bx_n + 6c = f(x_{n-1}) + 4f(x_n) + f(x_{n+1})$$

シンプソン公式　$S = \dfrac{\Delta}{3}[f(x_{n-1}) + 4f(x_n) + f(x_{n+1})]$

誤差O($\Delta^5 f'''$)

数値積分



シンプソン公式　2Δの区間で２次関数$q(x)$にfitする

Nが偶数の場合

$$\int_{x_0}^{x_N} f(x)dx = \frac{\Delta}{3}[f(x_0) + 4f(x_1) + f(x_2) + f(x_2) + 4f(x_3) + f(x_4) + ...f(x_{N-2}) + 4f(x_{N-1}) + f(x_N)]$$

$$= \frac{\Delta}{3}[f(x_0) + 4f(x_1) + 2f(x_2) + 4f(x_3) + ...2f(x_{N-2}) + 4f(x_{N-1}) + f(x_N)]$$

$$= \frac{\Delta}{3}\left[f(x_0) + 4\sum_{i=0}^{N/2-1} f(x_{2i+1}) + 2\sum_{j=1}^{N/2-1} f(x_{2j}) + f(x_N)\right]$$

Nが奇数の場合は，N-1までシンプソン公式を使い，最後の区間だけを台形公式を使う

方程式の数値解を求める方法

分析化学のためのニュートン－ラフソン法
Newton-Raphson method for Analytical Chemistry

Masahiro Yamamoto

分析化学で同時平衡の問題（例えば，弱酸の強塩基による滴定やポリプロトン酸の解離平衡）を考えるとき，高次の代数方程式を解かなくてはならない場合が多い。

$$f(x) = a_n x^n + a_{n-1} x^{n-1} + \ldots + a_2 x^2 + a_1 x + a_0 = 0 \qquad (1)$$

あくまで、厳密な解を求める場合は４次方程式までは解の公式がある[1]。解析解を求める方法として数式処理ソフト（Maple，Mathematica）を使う方法もある。　また，数値解を求める方法として，Excel のスプレッドシート（教科書ではこの方法を用いている。）や，C, C++, Fortran 等のプログラミングを行う方法がある。

---

[1] ５次方程式の解の公式はない。http://mathworld.wolfram.com/QuinticEquation.html 参照のこと。３次方程式の解の公式は http://mathworld.wolfram.com/CubicFormula.html，４次方程式の解の公式は http://mathworld.wolfram.com/QuarticEquation.html を参照のこと。

しかし，通常は、式 (1) に定数の値と x の推定値（化学的なセンスが必要 !?）を入れ，各項の大小関係から近似をすることによって 2 次方程式以下の次数の方程式にして解く。問題はその近似解が果たして本当に妥当かどうかである。ここでは，近似解の妥当性を簡単に検証できる方法を紹介する。今, 式 (1) およびその微分を

$$f(x) = \sum_{i=0}^{n} a_n x^n = 0, \quad f'(x) = \sum_{i=1}^{n} n a_n x^{n-1} \tag{2}$$

とする。得られた近似解を x_0 とし，真の解 x と x_0 の差を δx_0 とすれば，$x = x_0 + \delta x_0$ となり

$$f(x) = f(x_0 + \delta x_0) = f(x_0) + f'(x_0)\delta x_0 + \ldots = 0 \tag{3}$$

$$\delta x_0 \simeq -\frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \tag{4}$$

が得られる。Fig.1 に示すように，$x_1 = x_0 + \delta x_0$ とおく。$i+1$ 回目の繰り返しでは，

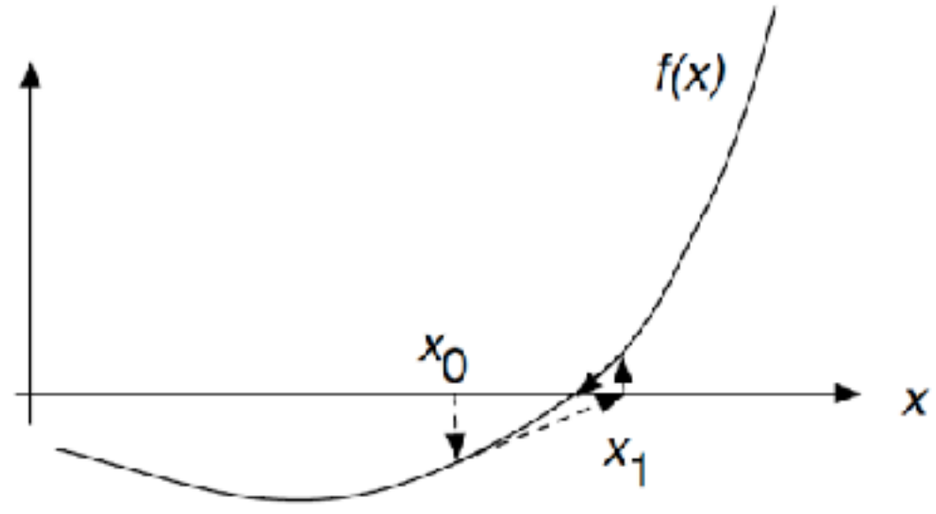


Figure 1: Newton-Raphson 法

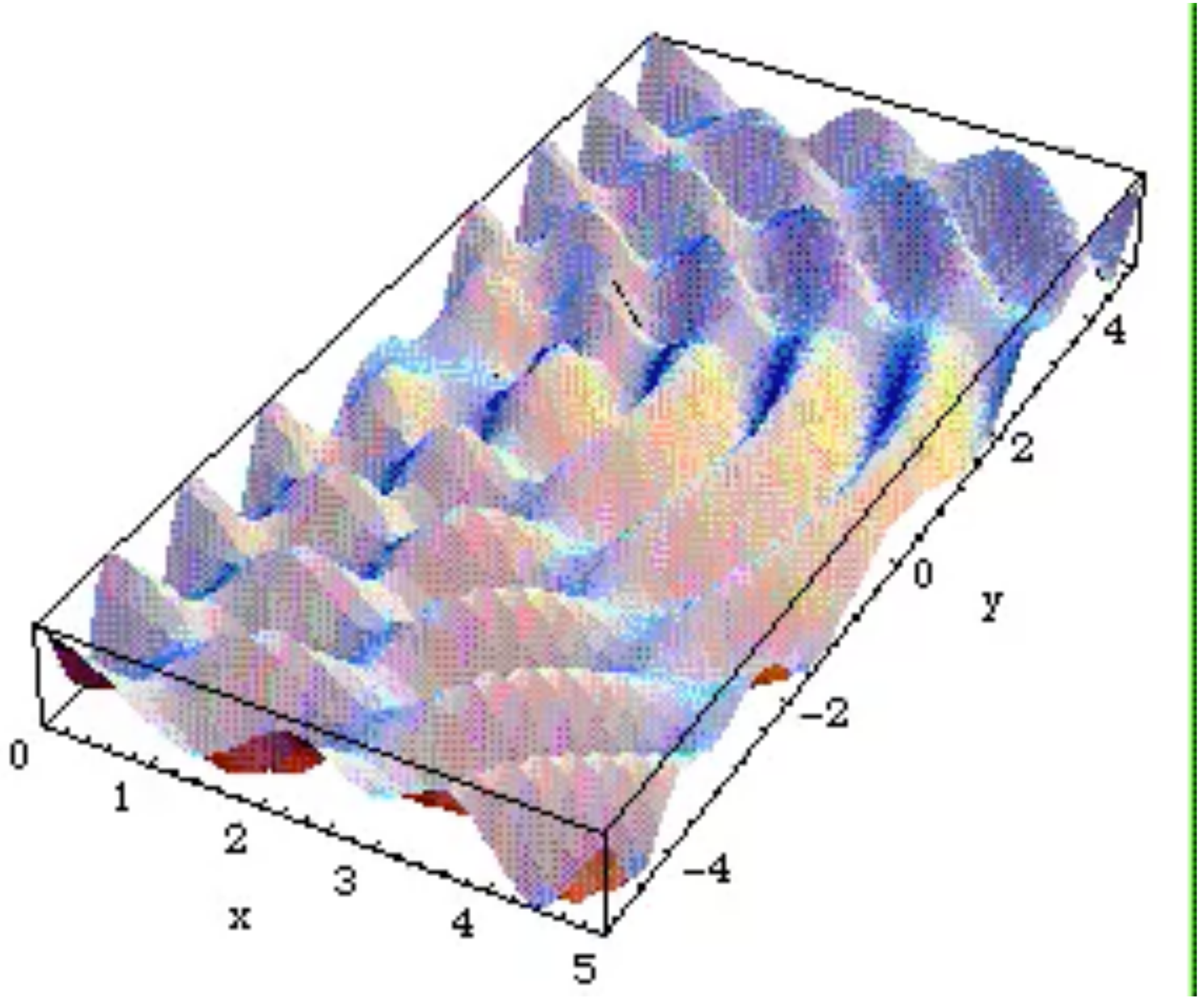
$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \tag{5}$$

となる[2]。この方法をニュートン－ラフソン（Newton-Raphson: NR) 法という。

$|\delta x_0/x_0| << 1$ であれば，NR 法を使う必要はなく x_0 を求めた近似が正しいことを意味する。無視できない場合も NR 法を数回も使えば，$|\delta x_i/x_i| << 1$ となり解の値は収束する。

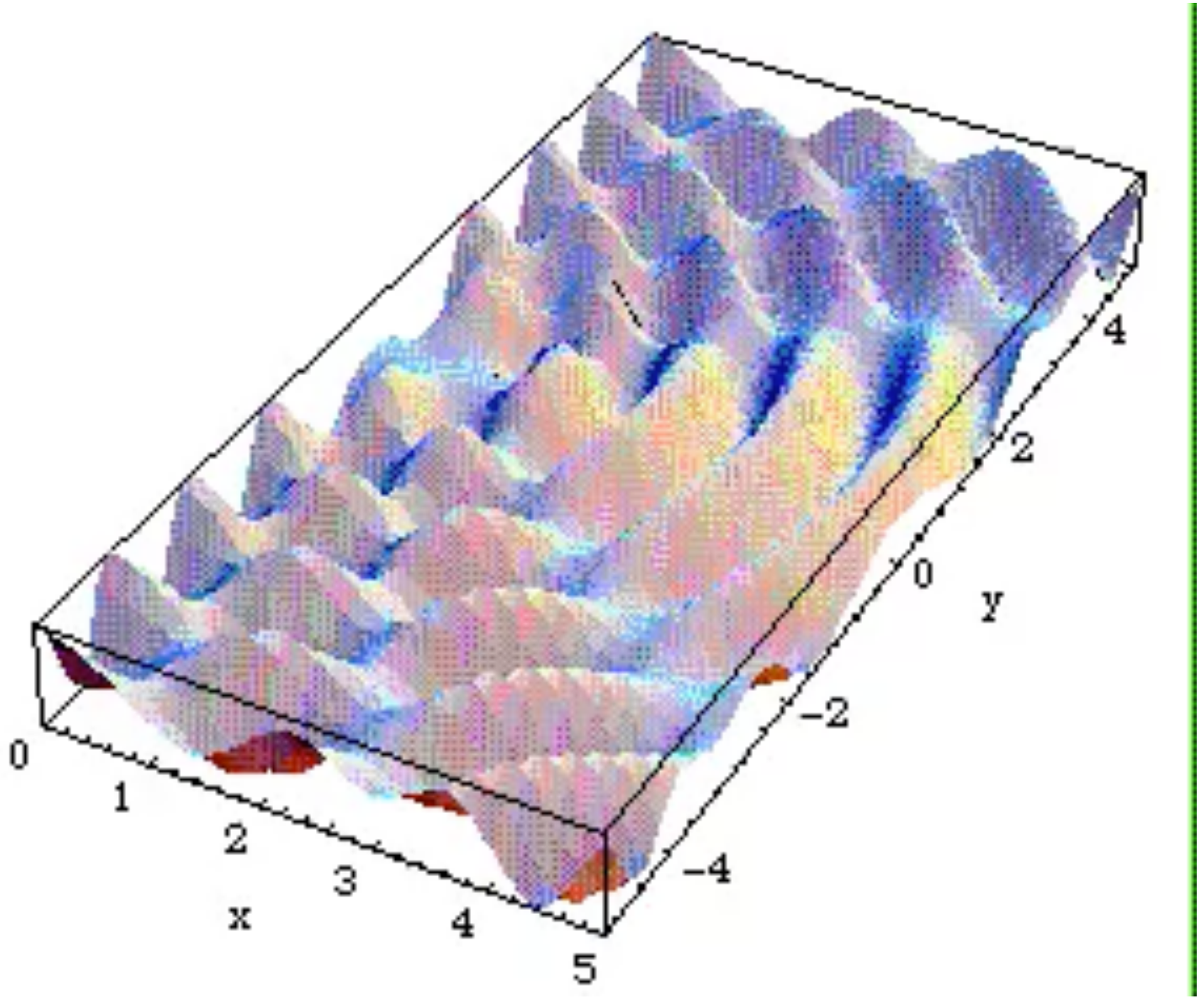
・真の解からのズレの二乗の速度で収束する。

波はどのような方程式に従うのか？



http://buturi.hiro.kindai.ac.jp/buturi/kyouzai/kyouzai2.html

波はどのような方程式に従うのか？



http://buturi.hiro.kindai.ac.jp/buturi/kyouzai/kyouzai2.html

波動方程式

甲南大学理工学部機能分子化学科 山本雅博

This manuscript is modified on April 17, 2013 8 : 09 pm

この文章は基本的に有山の教科書 [1] を参考にして作成した。記号やわかりにくいところは一部改変してある。

1 波動とは

波は、媒質のある物理量が周期的に変化しがそれが伝播（でんぱ）いくと考えられる。音波なら媒質は空気の密度が波の進行方向で粗密になって伝播していくし（縦波)、電磁波なら電場と磁場が波の進行方向と直角に変位して伝播していく (横波)。**このように波動は，空間と時間で指定される関数によって表される。**

References

[1] 有山 正孝, 「振動・波動」 (基礎物理学選書 (8)) 1986, 裳華房

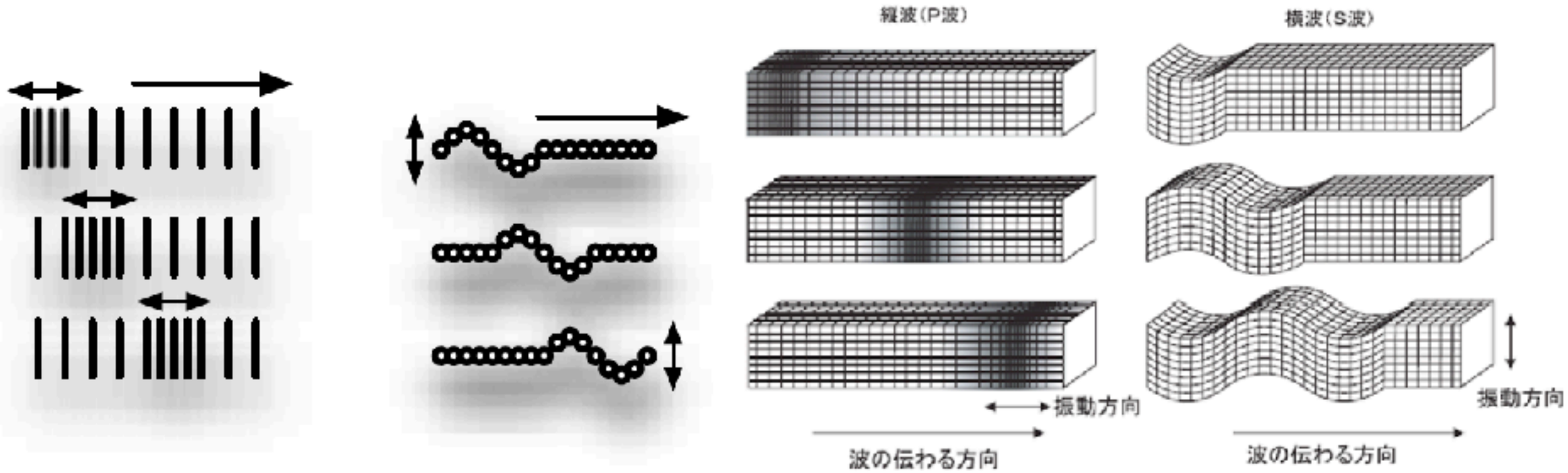


Figure 1: 縦波 (longitudinal wave) と横波 (transverse wave). 波の進行方向に対して，変位が平行であるのが縦波で，変位が進行方向と垂直であるのが横波である。地震波では、縦波（P 波）は毎秒約 7km、横網（S 波・表面波）は毎秒約 4km の速さで伝わる。この伝播速度差を利用して、震源に近い地点における P 波の観測に基づき、後から来る S 波の伝播を時系列的に予測し、震源からある程度以上（P 波と S 波の時間差が充分に開くほど）離れた地点に対しては、その到達前に予測を発表することができる。(緊急地震速報)

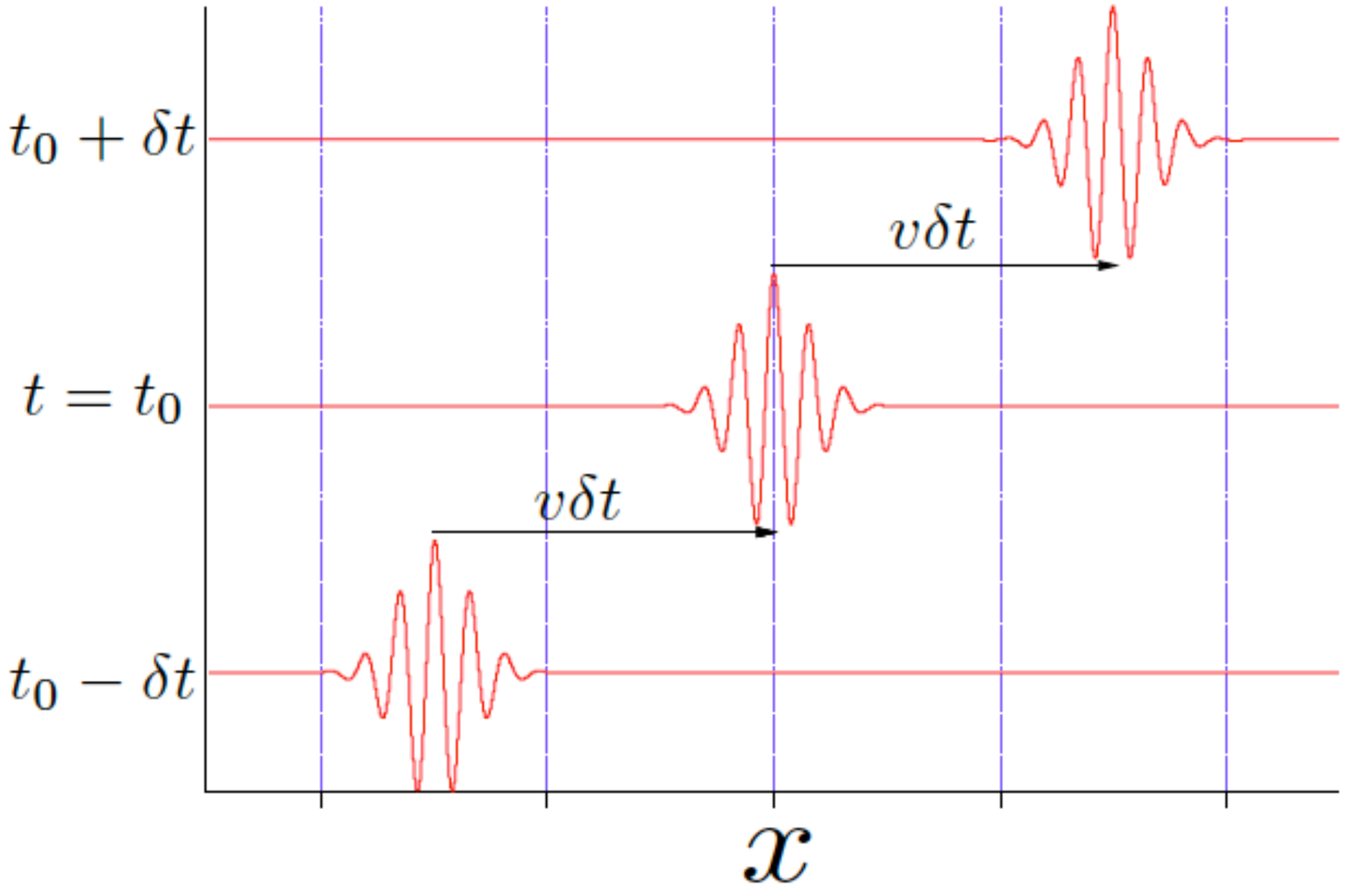


Figure 2: 波束の伝播。波束は $+x$ 方向に速度 v で形を変えずに移動している。

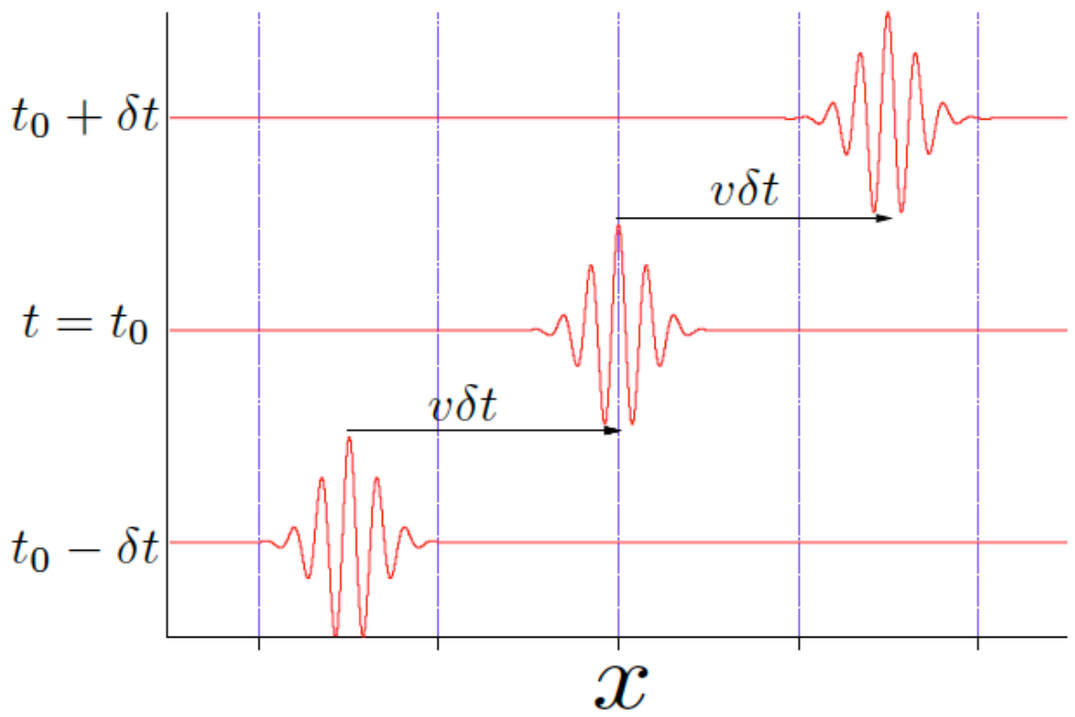
今、波の進行方向をx方向とし、ある時間t場所xでの変位を$u(x,t)$とする。時間$t = t_0 = 0$での変位を$f(x)$とすれば、$f(x) = u(x,0)$である。今、この変位は**一定の形を保ったまま**一定の速度vで$+x$方向に伝播していくとする。(Fig.2) (波が弱まったり形が変化することもあるが短い時間の範囲では近似的に成立するとする。)

$$u(x, \delta t) = f(x - v\delta t) \tag{1}$$

$$u(x, -\delta t) = f(x + v\delta t) \tag{2}$$

δtをtで置き換えると

$$u(x,t) = f(x - vt), \quad \text{propagate } +x \text{ direction} \longrightarrow \tag{3}$$



ピーク位置

t=0でx=0

$x - v\delta t = 0$

Figure 2: 波束の伝播。波束は $+x$ 方向に速度 v で形を変えずに移動している。

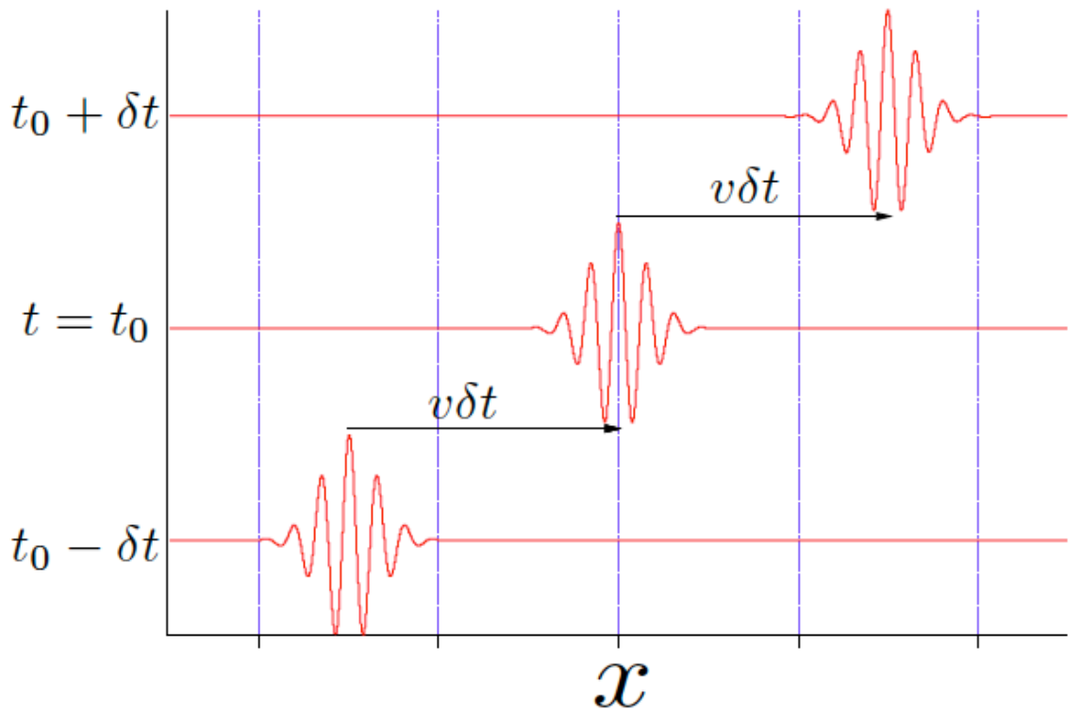
今、波の進行方向をx方向とし、ある時間t場所xでの変位を$u(x,t)$とする。時間$t = t_0 = 0$での変位を$f(x)$とすれば、$f(x) = u(x,0)$である。今、この変位は**一定の形を保ったまま**一定の速度vで$+x$方向に伝播していくとする。(Fig.2) (波が弱まったり形が変化することもあるが短い時間の範囲では近似的に成立するとする。)

$$u(x, \delta t) = f(x - v\delta t) \tag{1}$$

$$u(x, -\delta t) = f(x + v\delta t) \tag{2}$$

δtをtで置き換えると

$$u(x,t) = f(x - vt), \qquad \text{propagate } +x \text{ direction} \longrightarrow \tag{3}$$



ピーク位置

t=0でx=0

x - $v\delta t = 0$

Figure 2: 波束の伝播。波束は $+x$ 方向に速度 v で形を変えずに移動している。

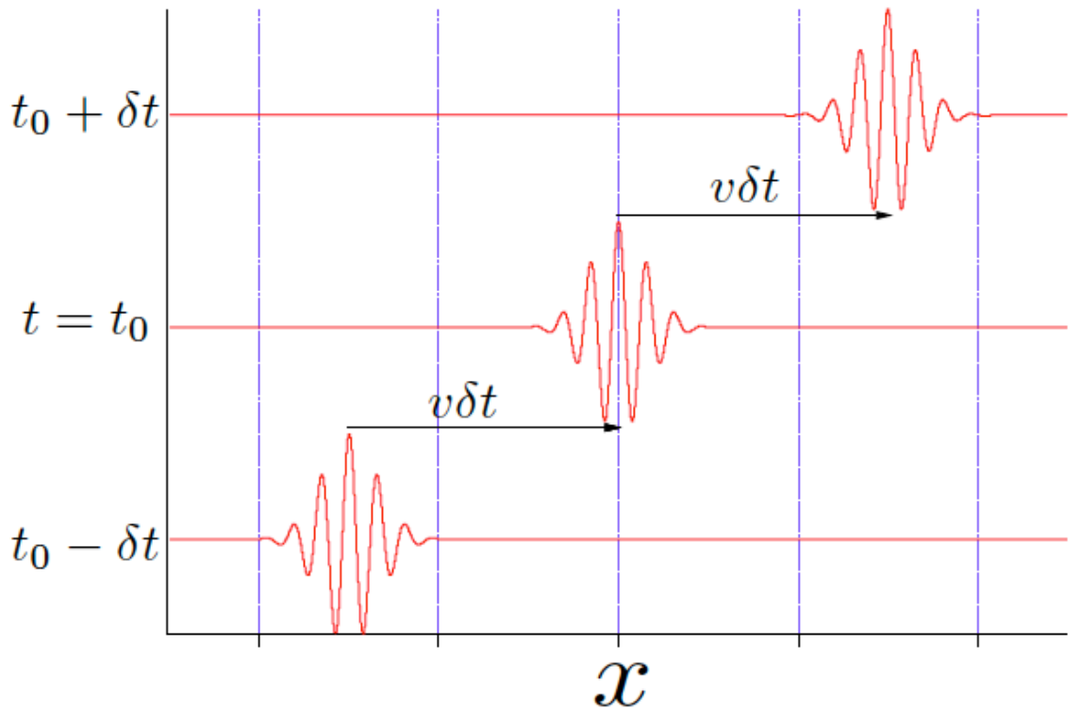
今、波の進行方向をx方向とし、ある時間t場所xでの変位を$u(x,t)$とする。時間$t = t_0 = 0$での変位を$f(x)$とすれば、$f(x) = u(x,0)$である。今、この変位は**一定の形を保ったまま**一定の速度vで$+x$方向に伝播していくとする。(Fig.2) (波が弱まったり形が変化することもあるが短い時間の範囲では近似的に成立するとする。)

$$u(x, \delta t) = f(x - v\delta t) \tag{1}$$

$$u(x, -\delta t) = f(x + v\delta t) \tag{2}$$

δtをtで置き換えると

$$u(x,t) = f(x - vt), \qquad \text{propagate } +x \text{ direction} \longrightarrow \tag{3}$$



ピーク位置

t=0でx=0

x - $v\delta t = 0$

Figure 2: 波束の伝播。波束は $+x$ 方向に速度 v で形を変えずに移動している。

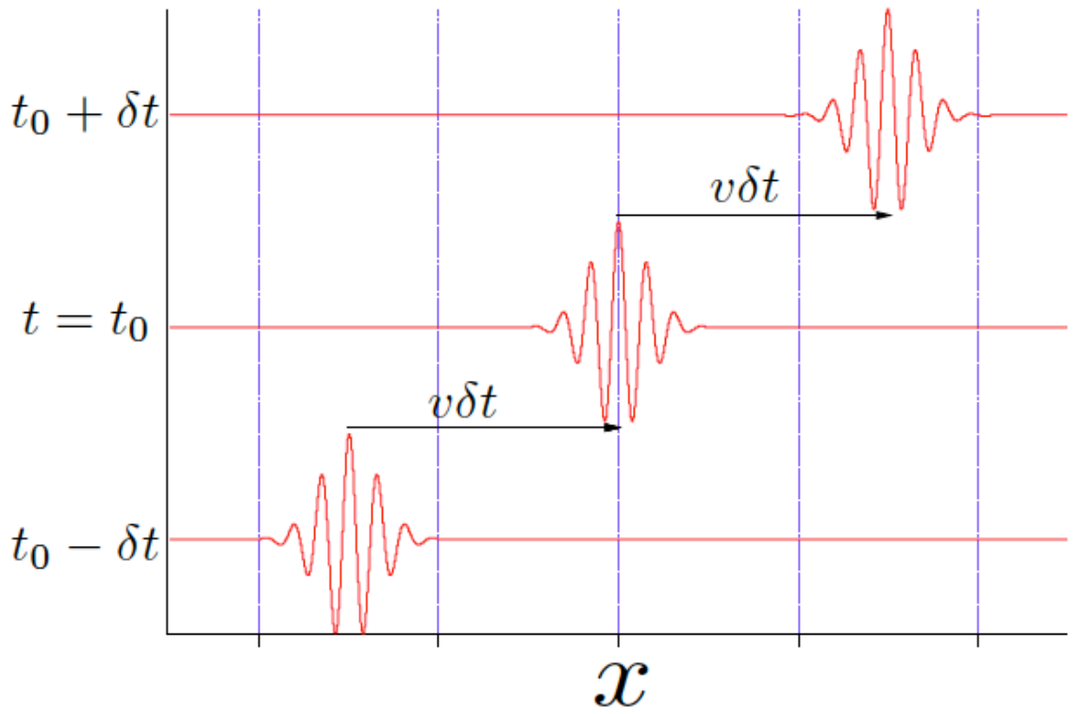
今、波の進行方向をx方向とし、ある時間t場所xでの変位を$u(x,t)$とする。時間$t = t_0 = 0$での変位を$f(x)$とすれば、$f(x) = u(x,0)$である。今、この変位は**一定の形を保ったまま**一定の速度vで$+x$方向に伝播していくとする。(Fig.2) (波が弱まったり形が変化することもあるが短い時間の範囲では近似的に成立するとする。)

$$u(x, \delta t) = f(x - v\delta t) \tag{1}$$

$$u(x, -\delta t) = f(x + v\delta t) \tag{2}$$

δtをtで置き換えると

$$u(x,t) = f(x - vt), \qquad \text{propagate } +x \text{ direction} \longrightarrow \tag{3}$$



ピーク位置

t=0でx=0

x - $v\delta t = 0$

Figure 2: 波束の伝播。波束は $+x$ 方向に速度 v で形を変えずに移動している。

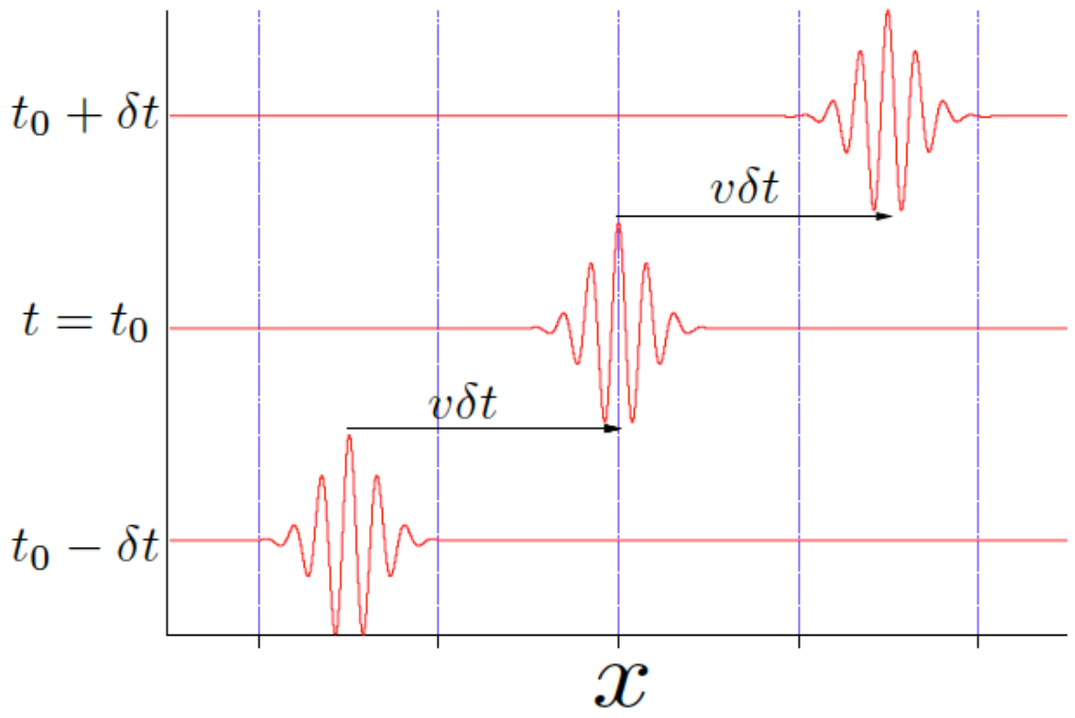
今、波の進行方向をx方向とし、ある時間t場所xでの変位を$u(x,t)$とする。時間$t = t_0 = 0$での変位を$f(x)$とすれば、$f(x) = u(x,0)$である。今、この変位は**一定の形を保ったまま**一定の速度vで$+x$方向に伝播していくとする。(Fig.2) (波が弱まったり形が変化することもあるが短い時間の範囲では近似的に成立するとする。)

$$u(x, \delta t) = f(x - v\delta t) \tag{1}$$

$$u(x, -\delta t) = f(x + v\delta t) \tag{2}$$

δtをtで置き換えると

$$u(x,t) = f(x - vt), \qquad \text{propagate } +x \text{ direction} \longrightarrow \tag{3}$$



ピーク位置

t=0でx=0

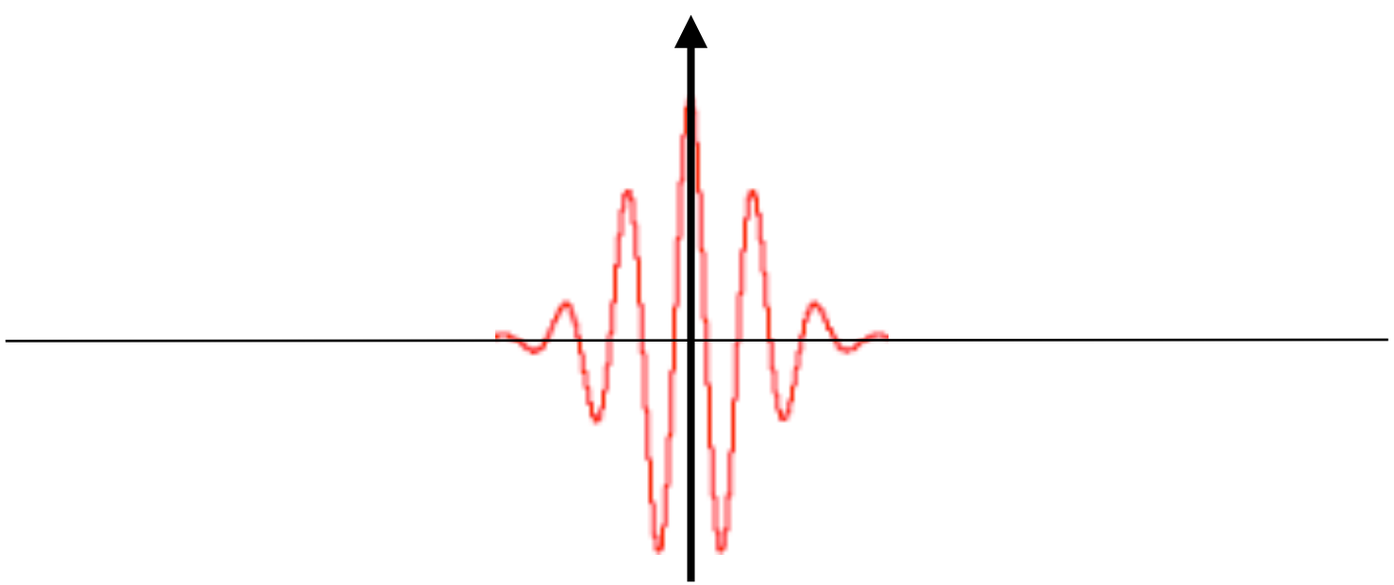
x - $v\delta t = 0$

Figure 2: 波束の伝播。波束は $+x$ 方向に速度 v で形を変えずに移動している。

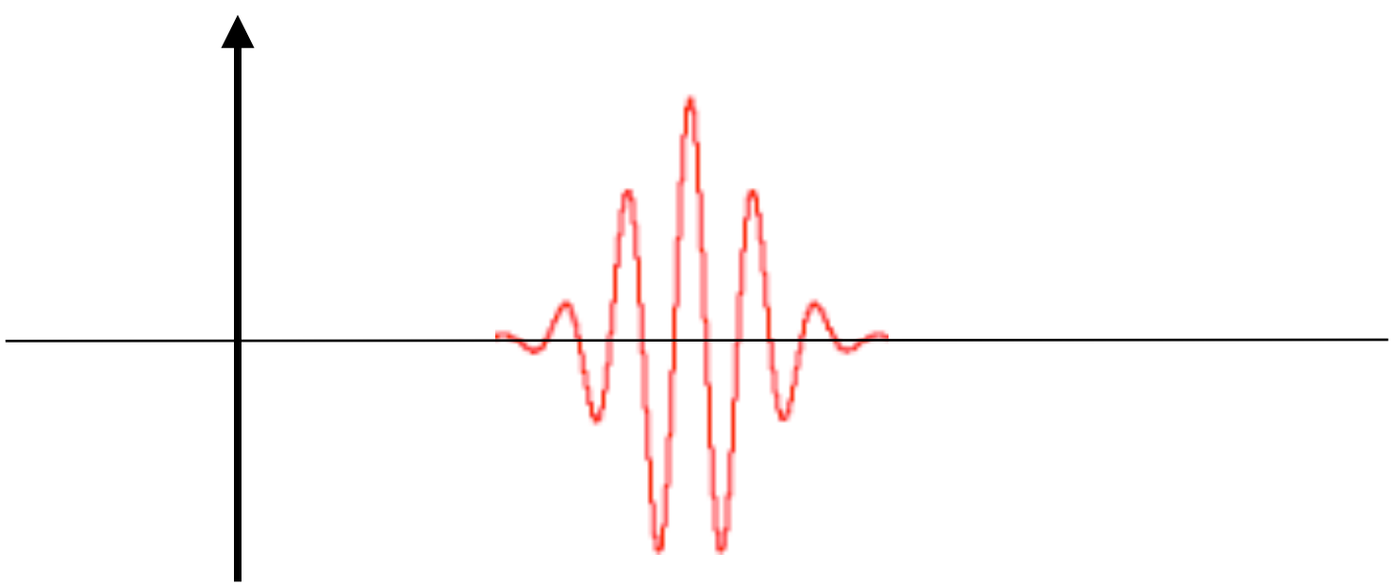
波束のプラス方向への移動：
見方を変えると波束のてっぺんに座って見ていたら座標軸がマイナス方向に動いていきよった！

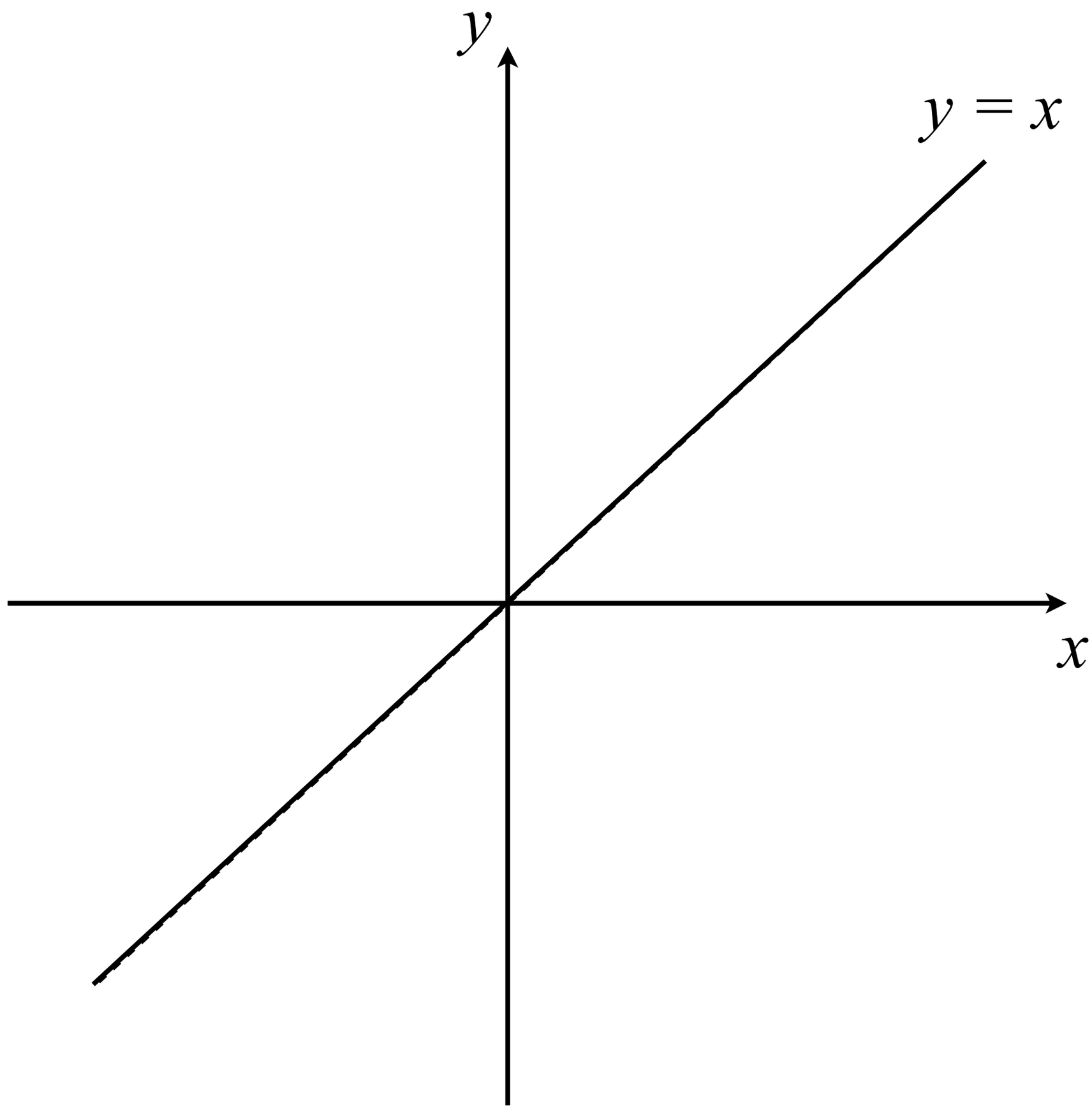
波束のプラス方向への移動：

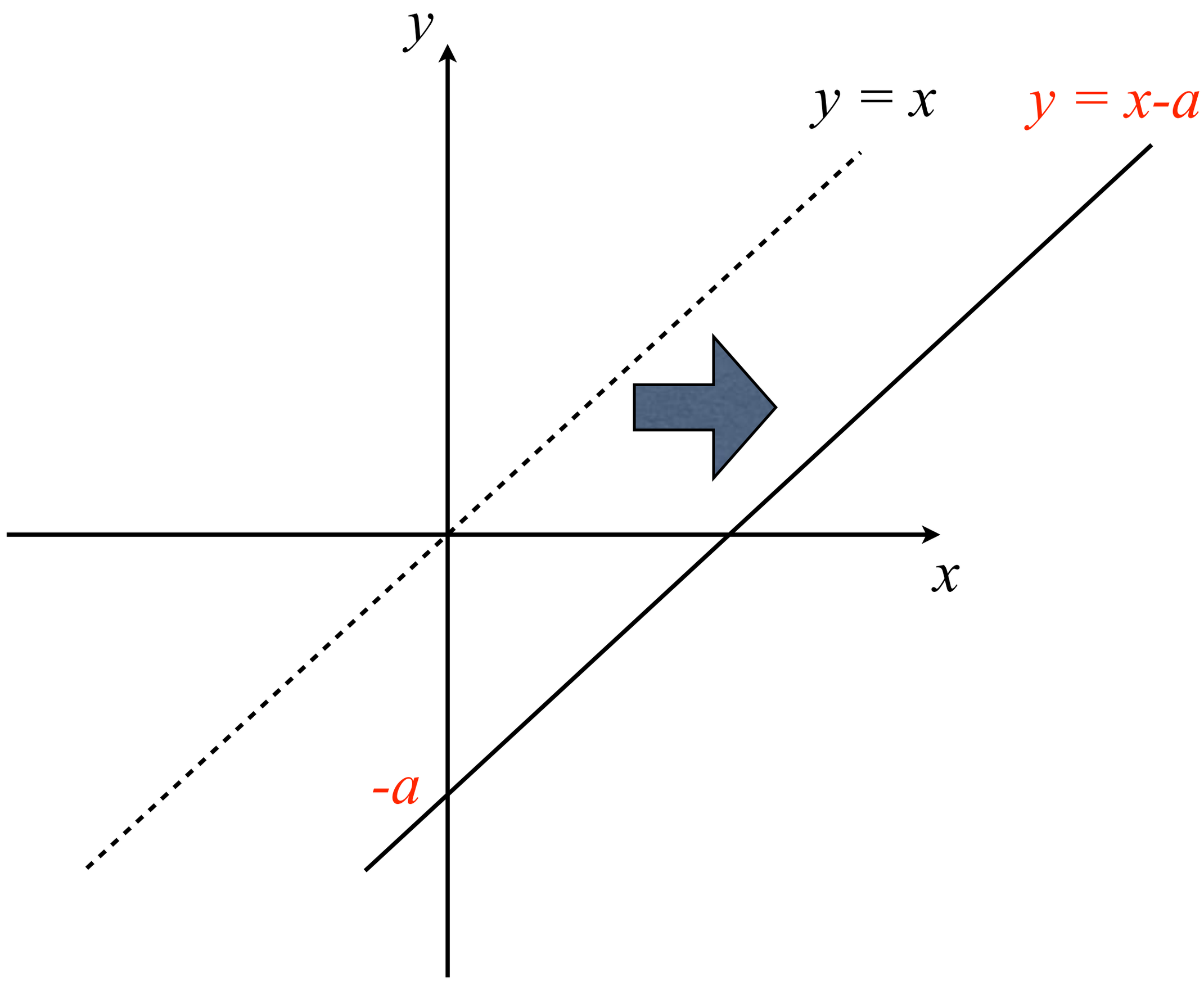
見方を変えると波束のてっぺんに座って見ていたら座標軸がマイナス方向に動いていきよった！



波束のプラス方向への移動：
見方を変えると波束のてっぺんに座って見ていたら座標軸がマイナス方向に動いていきよった！




y
y = x
x


y
y = x
y = x-a
x
-a

となる。変位が$-x$方向に進む場合は、vを$-v$に変えればよく

$$u(x,t) = f(x+vt), \qquad \text{propagate } -x \text{ direction} \longleftarrow$$

となる。(Fig.3)

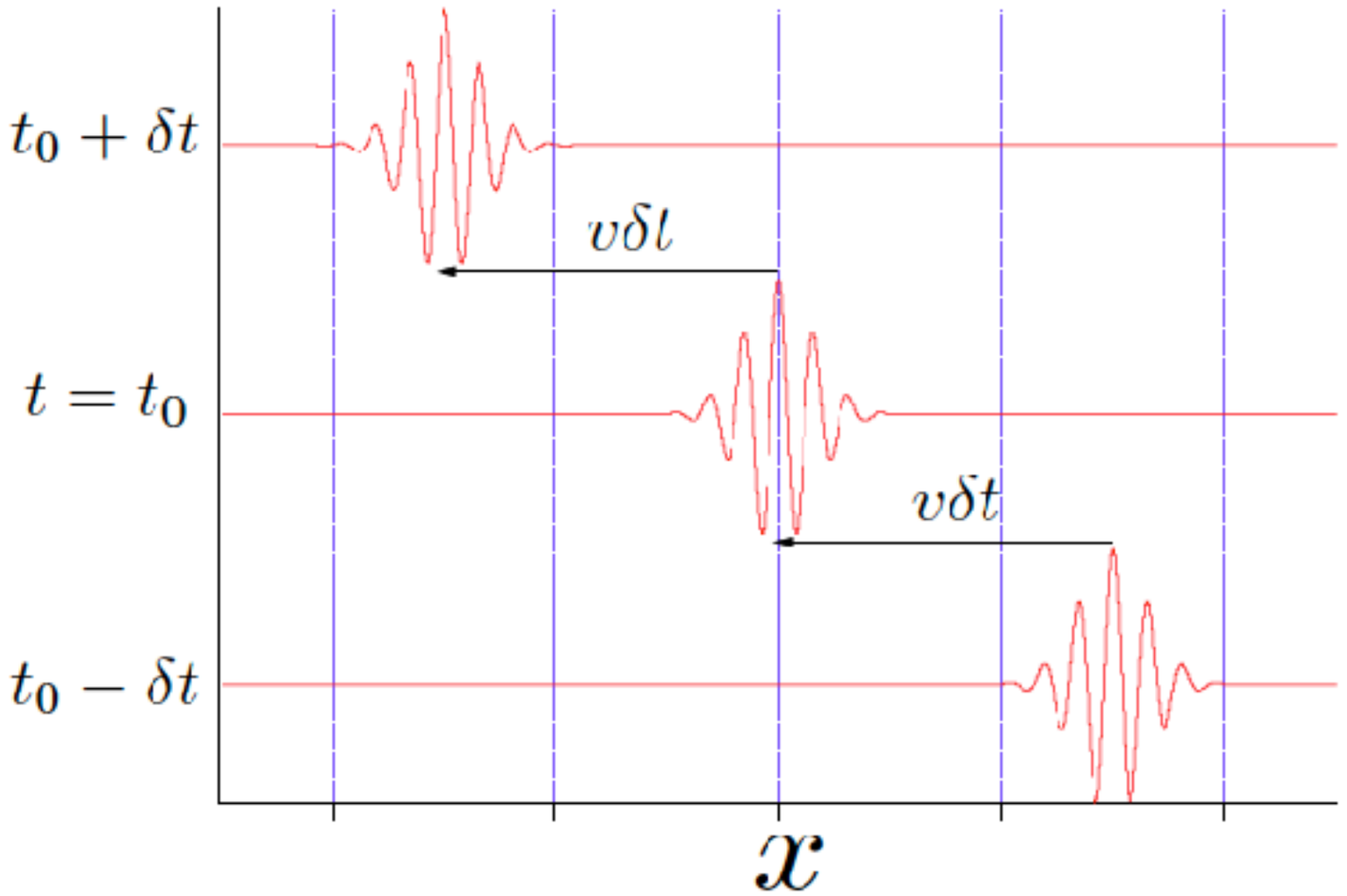


Figure 3: 波束の伝播。波束は$-x$方向に速度vで形を変えずに移動している。

となる。変位が$-x$方向に進む場合は、vを$-v$に変えればよく

$$u(x,t) = f(x+vt), \qquad \text{propagate } -x \text{ direction} \quad \longleftarrow$$

となる。(Fig.3)

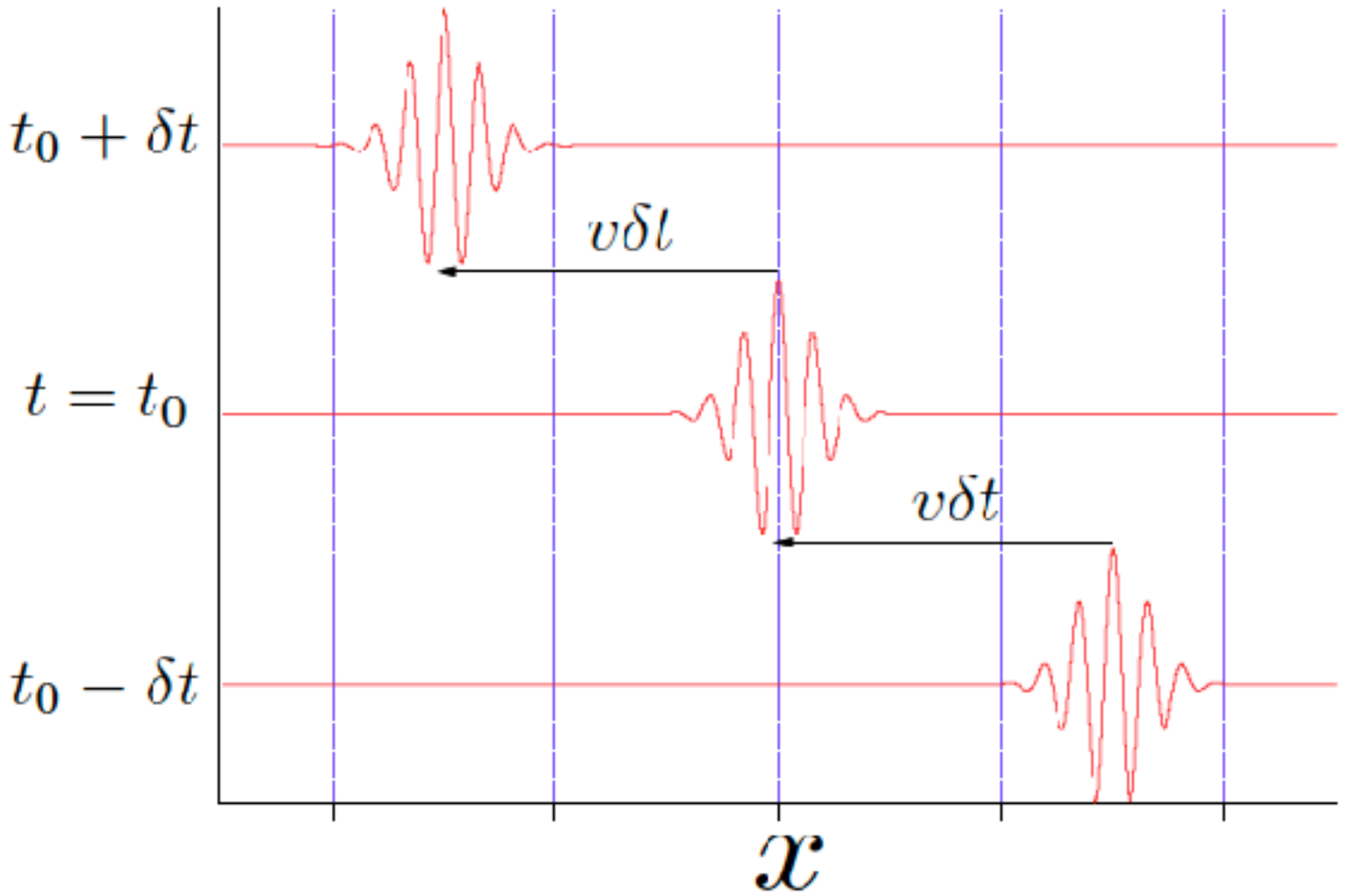
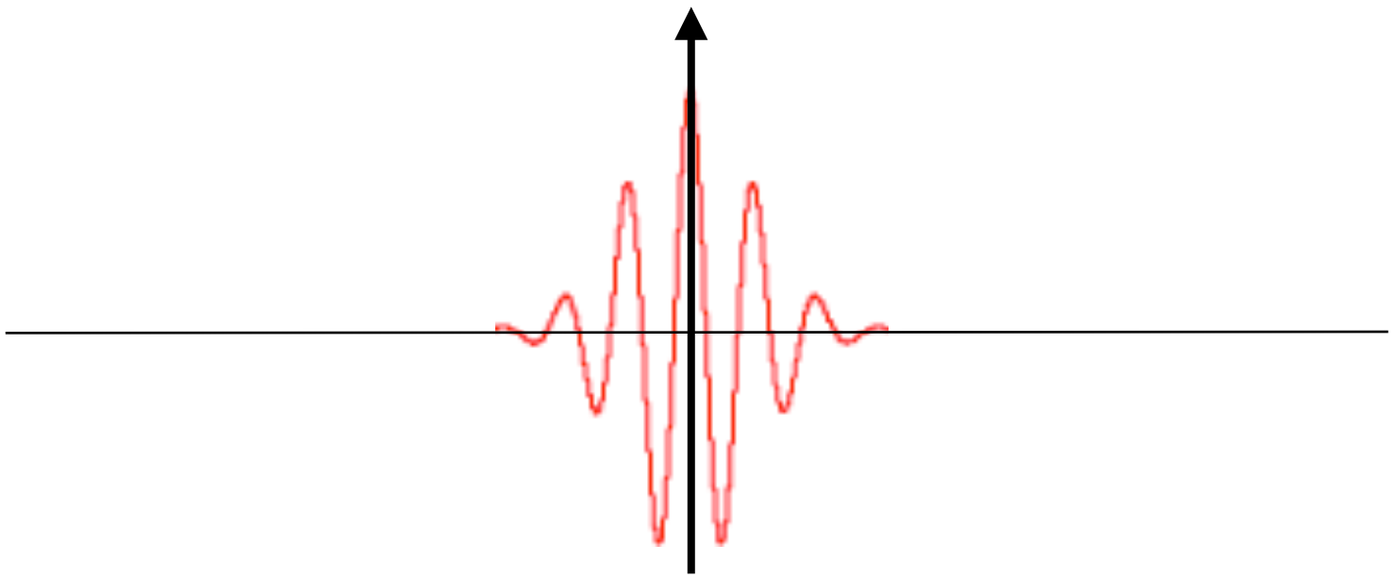


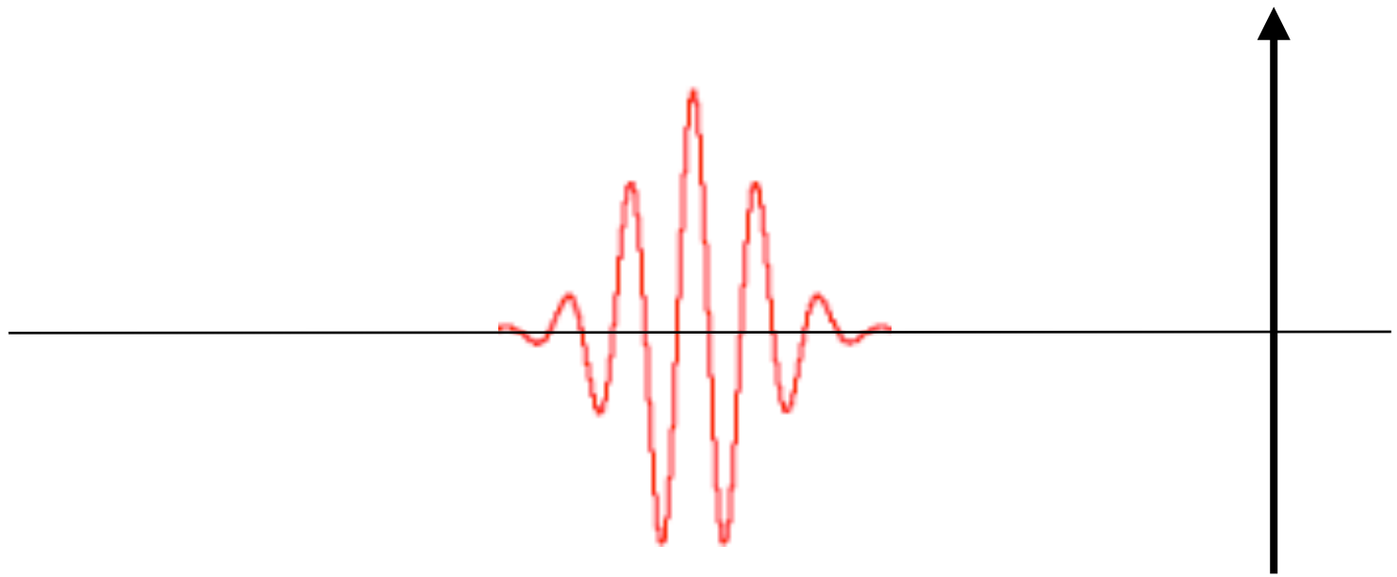
Figure 3: 波束の伝播。波束は$-x$方向に速度vで形を変えずに移動している。

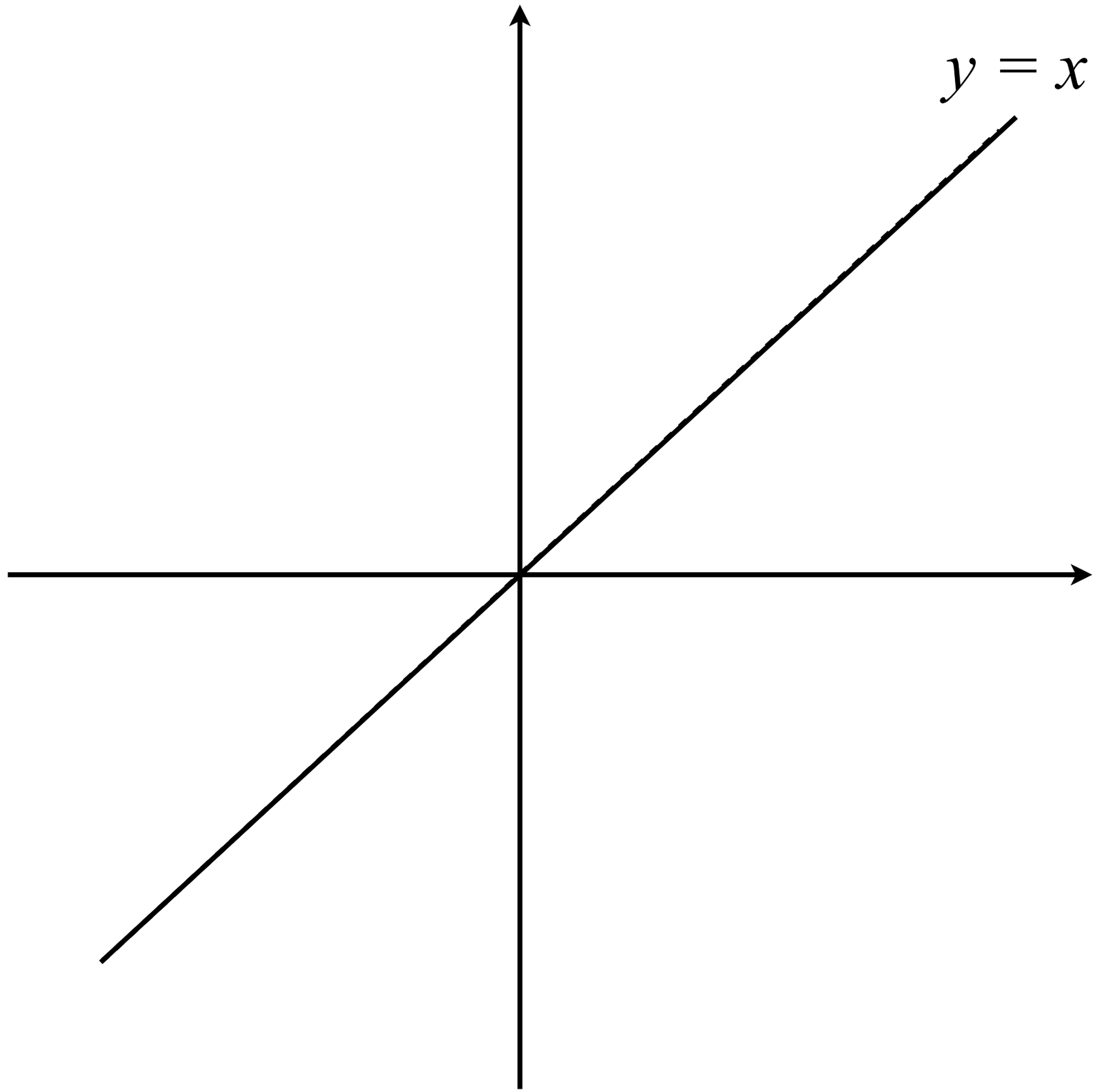
波束のマイナス方向への移動：
見方を変えると波束のてっぺん
に座って見ていたら座標軸がプ
ラス方向に動いていきよった！

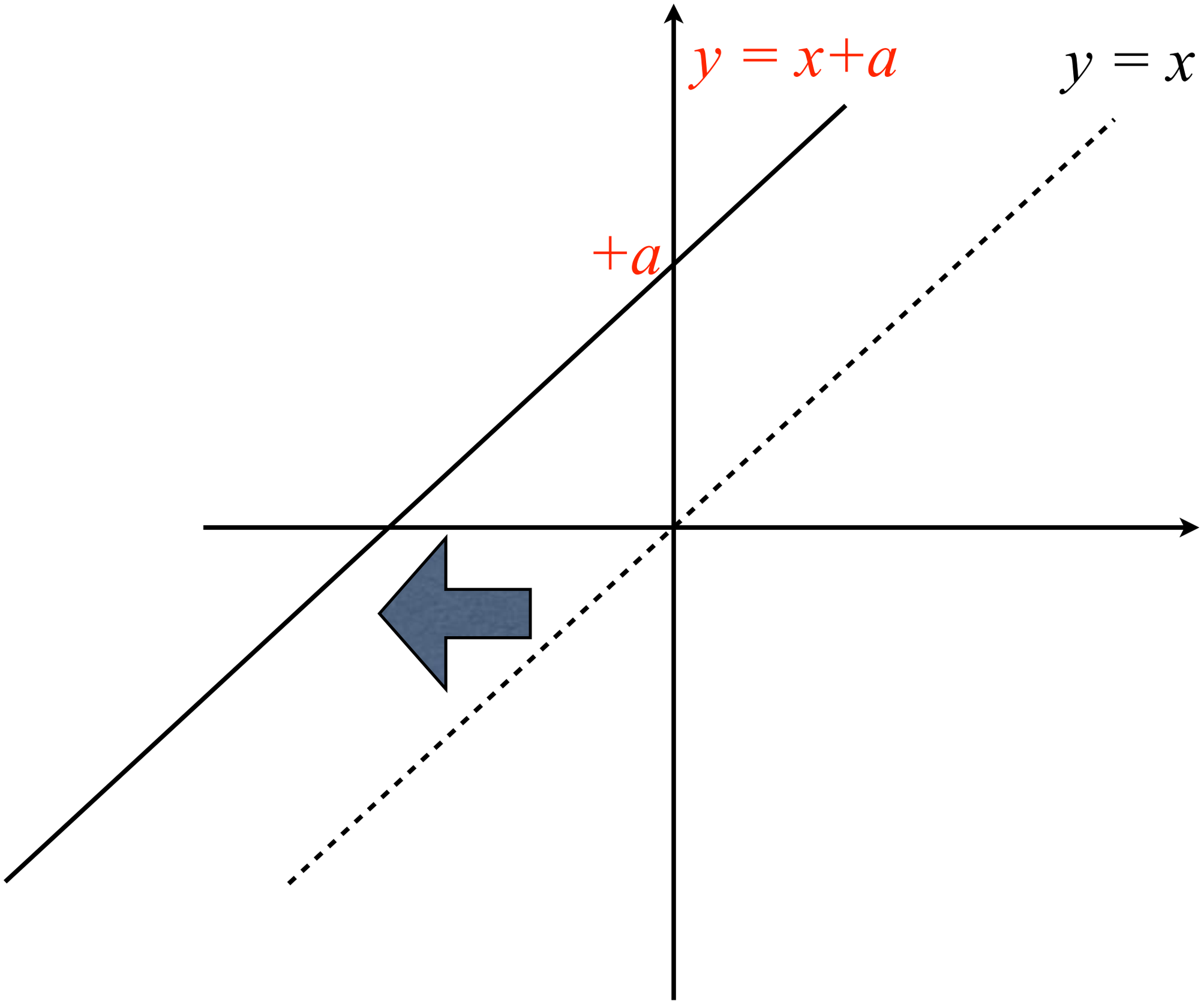
波束のマイナス方向への移動：
見方を変えると波束のてっぺん
に座って見ていたら座標軸がプ
ラス方向に動いていきよった！



波束のマイナス方向への移動：
見方を変えると波束のてっぺん
に座って見ていたら座標軸がプ
ラス方向に動いていきよった！




$y = x$


$y = x+a$
$y = x$
$+a$

2　波動方程式の導入

uを，xおよびtで微分する。また，この時Xを以下の様に定義する。fは$f(X)$となる。

$$X \equiv x - vt, \quad f(x - vt) = f(X) \tag{6}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial x}\frac{df}{dX} = \frac{df}{dX} \tag{7}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{df}{dX} = \frac{\partial X}{\partial x}\frac{\partial}{\partial X}\frac{df}{dX} = \frac{d^2 f}{dX^2} \tag{8}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial X}{\partial t}\frac{df}{dX} = -v\frac{df}{dX} \tag{9}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -v\frac{\partial}{\partial t}\frac{df}{dX} = -v\frac{\partial X}{\partial t}\frac{\partial}{\partial X}\frac{df}{dX} = v^2\frac{d^2 f}{dX^2} \tag{10}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{11}$$

2　波動方程式の導入

uを，xおよびtで微分する。また，この時Xを以下の様に定義する。fは$f(X)$となる。

$$X \equiv x - vt, \quad f(x - vt) = f(X) \tag{6}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial x}\frac{df}{dX} = \frac{df}{dX} \tag{7}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{df}{dX} = \frac{\partial X}{\partial x}\frac{\partial}{\partial X}\frac{df}{dX} = \frac{d^2 f}{dX^2} \tag{8}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial X}{\partial t}\frac{df}{dX} = -v\frac{df}{dX} \tag{9}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -v\frac{\partial}{\partial t}\frac{df}{dX} = -v\frac{\partial X}{\partial t}\frac{\partial}{\partial X}\frac{df}{dX} = v^2\frac{d^2 f}{dX^2} \tag{10}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{11}$$

2　波動方程式の導入

uを，xおよびtで微分する。また，この時Xを以下の様に定義する。fは$f(X)$となる。

$$X \equiv x - vt, \quad f(x - vt) = f(X) \tag{6}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial x}\frac{df}{dX} = \frac{df}{dX} \tag{7}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{df}{dX} = \frac{\partial X}{\partial x}\frac{\partial}{\partial X}\frac{df}{dX} = \frac{d^2 f}{dX^2} \tag{8}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial X}{\partial t}\frac{df}{dX} = -v\frac{df}{dX} \tag{9}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -v\frac{\partial}{\partial t}\frac{df}{dX} = -v\frac{\partial X}{\partial t}\frac{\partial}{\partial X}\frac{df}{dX} = v^2\frac{d^2 f}{dX^2} \tag{10}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{11}$$

2　波動方程式の導入

uを，xおよびtで微分する。また，この時Xを以下の様に定義する。fは$f(X)$となる。

$$X \equiv x - vt, \quad f(x - vt) = f(X) \tag{6}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial x}\frac{df}{dX} = \frac{df}{dX} \tag{7}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{df}{dX} = \frac{\partial X}{\partial x}\frac{\partial}{\partial X}\frac{df}{dX} = \frac{d^2 f}{dX^2} \tag{8}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial X}{\partial t}\frac{df}{dX} = -v\frac{df}{dX} \tag{9}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -v\frac{\partial}{\partial t}\frac{df}{dX} = -v\frac{\partial X}{\partial t}\frac{\partial}{\partial X}\frac{df}{dX} = v^2\frac{d^2 f}{dX^2} \tag{10}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{11}$$

2　波動方程式の導入

uを，xおよびtで微分する。また，この時Xを以下の様に定義する。fは$f(X)$となる。

$$X \equiv x - vt, \quad f(x - vt) = f(X) \tag{6}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial x}\frac{df}{dX} = \frac{df}{dX} \tag{7}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{df}{dX} = \frac{\partial X}{\partial x}\frac{\partial}{\partial X}\frac{df}{dX} = \frac{d^2 f}{dX^2} \tag{8}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial X}{\partial t}\frac{df}{dX} = -v\frac{df}{dX} \tag{9}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -v\frac{\partial}{\partial t}\frac{df}{dX} = -v\frac{\partial X}{\partial t}\frac{\partial}{\partial X}\frac{df}{dX} = v^2\frac{d^2 f}{dX^2} \tag{10}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{11}$$

2　波動方程式の導入

uを，xおよびtで微分する。また，この時Xを以下の様に定義する。fは$f(X)$となる。

$$X \equiv x - vt, \quad f(x - vt) = f(X) \tag{6}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial x}\frac{df}{dX} = \frac{df}{dX} \tag{7}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{df}{dX} = \frac{\partial X}{\partial x}\frac{\partial}{\partial X}\frac{df}{dX} = \frac{d^2 f}{dX^2} \tag{8}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial X}{\partial t}\frac{df}{dX} = -v\frac{df}{dX} \tag{9}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -v\frac{\partial}{\partial t}\frac{df}{dX} = -v\frac{\partial X}{\partial t}\frac{\partial}{\partial X}\frac{df}{dX} = v^2\frac{d^2 f}{dX^2} \tag{10}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{11}$$

2　波動方程式の導入

uを，xおよびtで微分する。また，この時Xを以下の様に定義する。fは$f(X)$となる。

$$X \equiv x - vt, \quad f(x - vt) = f(X) \tag{6}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial x}\frac{df}{dX} = \frac{df}{dX} \tag{7}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{df}{dX} = \frac{\partial X}{\partial x}\frac{\partial}{\partial X}\frac{df}{dX} = \frac{d^2 f}{dX^2} \tag{8}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial X}{\partial t}\frac{df}{dX} = -v\frac{df}{dX} \tag{9}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = -v\frac{\partial}{\partial t}\frac{df}{dX} = -v\frac{\partial X}{\partial t}\frac{\partial}{\partial X}\frac{df}{dX} = v^2\frac{d^2 f}{dX^2} \tag{10}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = v^2\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{11}$$

$$\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2}$$

が得られる。$f(x+vt)$ あるいは $f_1(x-vt)+f_2(x+vt)$ についても同様な式が得られる。(宿題: $f(x+vt)$ あるいは $f_1(x-vt)+f_2(x+vt)$ についても同様な式が得られることを証明せよ。) 式(11)は，**波動方程式(wave equation)** とよばれ，時間および空間に関して2階の偏微分方程式となっている。また、それぞれの解の足し算もまた波動方程式の解になっていることは、線形性あるいは「重ね合わせの原理」が成り立つことを意味する。

$$\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2}$$

が得られる。$f(x+vt)$ あるいは $f_1(x-vt)+f_2(x+vt)$ についても同様な式が得られる。(宿題: $f(x+vt)$ あるいは $f_1(x-vt)+f_2(x+vt)$ についても同様な式が得られることを証明せよ。) 式(11)は，**波動方程式 (wave equation)** とよばれ，時間および空間に関して2階の偏微分方程式となっている。また、それぞれの解の足し算もまた波動方程式の解になっていることは、線形性あるいは「重ね合わせの原理」が成り立つことを意味する。

逆に，式(11)の方程式をみたす関数は，$f(x-vt), f(x+vt), f_1(x-vt)+f_2(x+vt)$ となることも示すことができる。以下のように定義しよう。

$$X \equiv x - vt, \quad Y \equiv x + vt \tag{12}$$

$\partial^2 u/\partial t^2$ と $\partial^2 u/\partial x^2$ を u の X, Y についての微分で表してみる。

$$x = \frac{X+Y}{2}, \quad t = \frac{-X+Y}{2v} \tag{13}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial X}{\partial t}\frac{\partial u}{\partial X} + \frac{\partial Y}{\partial t}\frac{\partial u}{\partial Y} = -v\frac{\partial u}{\partial X} + v\frac{\partial u}{\partial Y} \tag{14}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial u}{\partial t} = -v\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial u}{\partial X} + v\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial u}{\partial Y} = -v(\frac{\partial X}{\partial t}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial Y}{\partial t}\frac{\partial}{\partial Y})\frac{\partial u}{\partial X} + v(\frac{\partial X}{\partial t}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial Y}{\partial t}\frac{\partial}{\partial Y})\frac{\partial u}{\partial Y}$$

$$= v^2\frac{\partial^2 u}{\partial X^2} - 2v^2\frac{\partial^2 u}{\partial X \partial Y} + v^2\frac{\partial^2 u}{\partial Y^2} \tag{15}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial x}\frac{\partial u}{\partial X} + \frac{\partial Y}{\partial x}\frac{\partial u}{\partial Y} = \frac{\partial u}{\partial X} + \frac{\partial u}{\partial Y} \tag{16}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial u}{\partial X} + \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial u}{\partial Y} = (\frac{\partial X}{\partial x}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial Y}{\partial x}\frac{\partial}{\partial Y})\frac{\partial u}{\partial X} + (\frac{\partial X}{\partial x}\frac{\partial}{\partial X} + \frac{\partial Y}{\partial x}\frac{\partial}{\partial Y})\frac{\partial u}{\partial Y} \tag{17}$$

$$= \frac{\partial^2 u}{\partial X^2} + 2\frac{\partial^2 u}{\partial X \partial Y} + \frac{\partial^2 u}{\partial Y^2} \tag{18}$$

波動方程式が成立するには，

$$\frac{\partial^2 u}{\partial X \partial Y} = 0 \tag{19}$$

となる。

$u = f_1(X)+f_2(Y)$ ならこの式は成立する。従って，$u(x,t) = f_1(x-vt)+f_2(x+vt)$

この式 Y について積分すると，

$$\frac{\partial u}{\partial X} = f_1'(X) \tag{20}$$

$f_1'(X)$ は、Y に依存しない任意の X の関数の微分である。この式をさらに X で積分すると、

$$u = \int dX f_1'(X) + f_2(Y) = f_1(X) + f_2(Y) \tag{21}$$

ここで、$f_2(Y)$ は、X に依存しない Y の任意の関数である。以上の関係により、波動方程式を満たす関数 $u(x,t)$ は、$u(x,t) = f_1(x-vt) + f_2(x+vt)$ の関数によりあらわされることが示された。

以上では、波の一般的な性質から波動方程式を導いてきたが、実際には u がもつ物理的な性質から導かれるものである。ロープの張力やばねで連結された質点の例がよく使われる。

Fig.2,3では，fとして波束（波がある部分に集中している）の例を挙げたが，どのような関数形でもよい。詳細はフーリエ級数やフーリエ変換の解説等を参考にしてほしいが，波束やその他の一般の関数は，周期的な波の重ね合わせで表現できる。例えば，Fig.4にガウス波束の例を示した。ある波長を中心としてガウス分布の大きさで正弦波を重ね合わせるとガウス波束が再現できる。

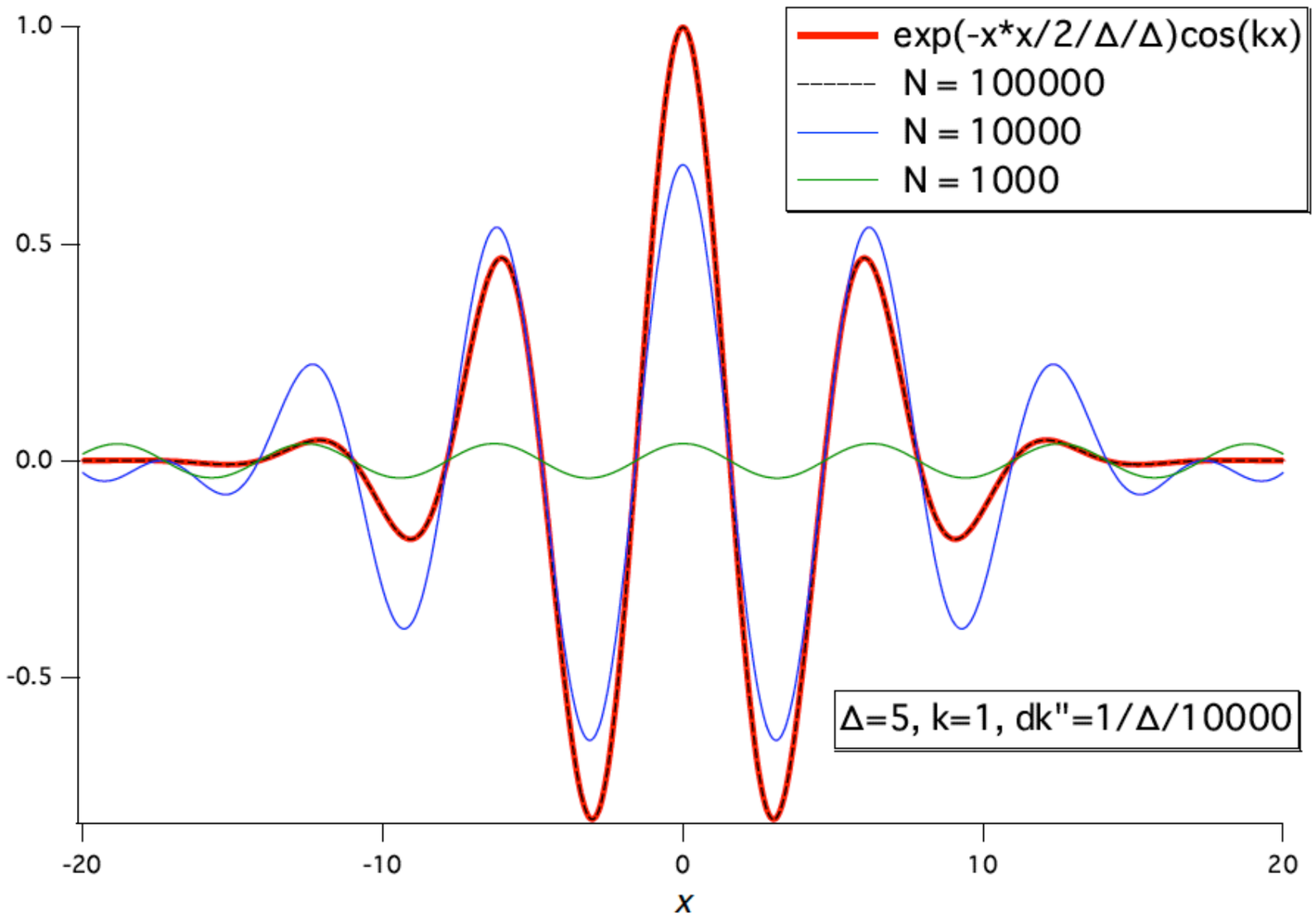


Figure 4: 波束はいろいろな波の重ね合わせである。$f(x) = A\exp(-x^2/2/\Delta^2)\exp(ikx)$ で表される Gaussian wavepacket（ガウス波束）は，$f(x) = \frac{A\Delta}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} dk' \exp[-\frac{\Delta^2}{2}(k-k')^2 + ik'x]$ と書ける。すなわち実数部だけ書くと，$\mathrm{Re}f(x) = A\exp(-x^2/2/\Delta^2)\cos(kx) = \frac{A\Delta}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} dk' \exp\left[-\frac{\Delta^2}{2}(k-k')^2\right]\cos(k'x)$ となる。積分ではなくと和の形に書くと，$\mathrm{Re}f(x) = \frac{A\Delta}{\sqrt{2\pi}}\sum_{k"}(\delta k")\exp\left[-\frac{\Delta^2}{2}k"^2\right]\cos[(k-k")x]$, $k" = k - k' = ndk"$, $(n = -N, -N+1, ..., -2, -1, 0, 1, 2, ..., N-1, N)$ となる。すなわち，ガウス波束は，いろいろな波長の波 $\cos[(k-k")x]$ を重み $\frac{\Delta}{\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{\Delta^2}{2}k"^2\right]$ をかけて和をとったもので表される。

問題

1)

今、波の進行方向をx方向とし、ある時間t場所xでの変位を$u(x,t)$とする。時間$t = t_0 = 0$での変位を$f(x)$とすれば、$f(x) = u(x,0)$である。今、この変位は**一定の形を保ったまま**一定の速度vで$+x$方向に伝播していくとする。(Fig.2) (波が弱まったり形が変化することもあるが短い時間の範囲では近似的に成立するとする。)

$$u(x, \delta t) = f(x - v\delta t) \tag{1}$$

$$u(x, -\delta t) = f(x + v\delta t) \tag{2}$$

δtをtで置き換えると

$$u(x,t) = f(x - vt), \qquad \text{propagate } +x \text{ direction} \qquad \longrightarrow \tag{3}$$

uをxおよびtで偏微分して

を導け。

$$\boxed{\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2}}$$

2) $e^{i(kx-\omega t)}$が上の波動方程式を満たすことを示せ.

また，vをkとωであらわせ。

従って，一般的な波の性質を調べるには，周期的な波についてその性質を調べておけば，一般の関数についても解析が可能になる。周期的な波は，一般に

$$Ae^{i(kx-\omega t)} = A\cos(kx-\omega t) + iA\sin(kx-\omega t) \tag{5}$$

と書ける。このEulerの式の証明はAppendixにある。cos, sinは周期2πの関数である。

$t=0$とき，$kx=0, 2\pi$で一周期となる。$x=0$から**波長**(wavelength)λで一周期となるので，$k\lambda=2\pi$, $k=2\pi/\lambda$となる。kは，**波数**(wavenumber)と呼ばれる。

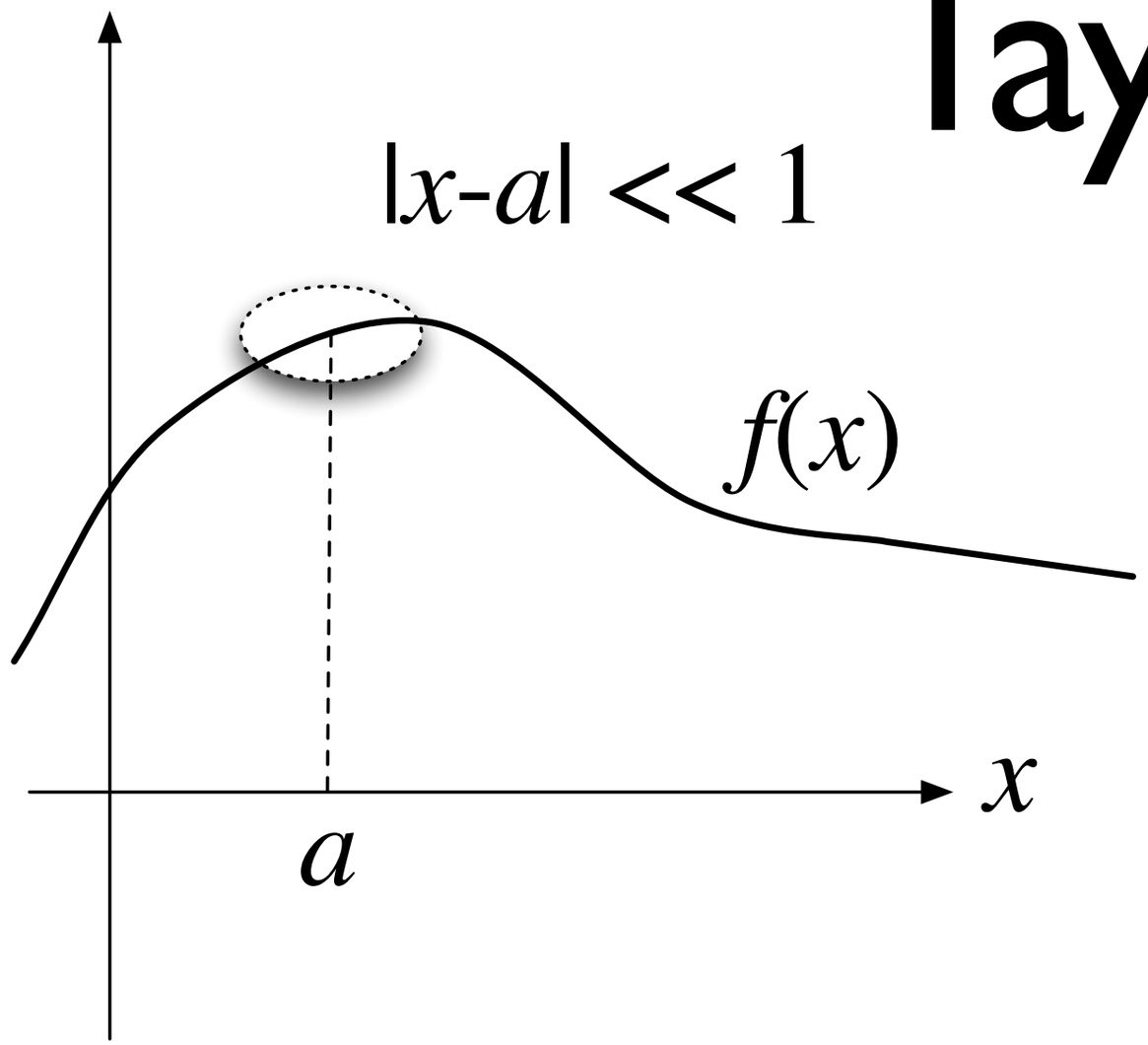
従って，一般的な波の性質を調べるには，周期的な波についてその性質を調べておけば，一般の関数についても解析が可能になる。周期的な波は，一般に

$$Ae^{i(kx-\omega t)} = A\cos(kx-\omega t) + iA\sin(kx-\omega t) \tag{5}$$

と書ける。このEulerの式の証明はAppendixにある。$\cos, \sin$は周期2πの関数である。

$t=0$とき，$kx = 0, 2\pi$で一周期となる。$x=0$から**波長(wavelength)**λで一周期となるので，$k\lambda = 2\pi$, $k = 2\pi/\lambda$となる。kは，**波数(wavenumber)**と呼ばれる。

Taylor展開



$$f(x) \simeq a_0 + a_1(x-a) + a_2(x-a)^2 + a_3(x-a)^3 + a_4(x-a)^4 + \ldots + a_n(x-a)^n$$

と書けるとする。何故？

$$|x\text{-}a| = 0.1 = 10^{-1}$$

$$|x\text{-}a|^2 = 0.1^2 = 10^{-2}$$

$$|x\text{-}a|^3 = 0.1^3 = 10^{-3}$$

$$|x\text{-}a|^4 = 0.1^4 = 10^{-4}$$

$$|x\text{-}a|^5 = 0.1^5 = 10^{-5}$$

$$|x\text{-}a|^6 = 0.1^6 = 10^{-6}$$

$$=0.000001$$

$$|x\text{-}a| = 0.1 = 10^{-1}$$

$$|x\text{-}a|^2 = 0.1^2 = 10^{-2}$$

$$|x\text{-}a|^3 = 0.1^3 = 10^{-3}$$

$$|x\text{-}a|^4 = 0.1^4 = 10^{-4}$$

$$|x\text{-}a|^5 = 0.1^5 = 10^{-5}$$

$$|x\text{-}a|^6 = 0.1^6 = 10^{-6}$$

$$=0.000001$$

.

.

.

$$|x\text{-}a| = 0.1 = 10^{-1}$$

$$|x\text{-}a|^2 = 0.1^2 = 10^{-2}$$

$$|x\text{-}a|^3 = 0.1^3 = 10^{-3}$$

$$|x\text{-}a|^4 = 0.1^4 = 10^{-4}$$

$$|x\text{-}a|^5 = 0.1^5 = 10^{-5}$$

$$|x\text{-}a|^6 = 0.1^6 = 10^{-6}$$

$$=0.000001$$

.

.

.

$$|x\text{-}a| = 0.1 = 10^{-1}$$

$$|x\text{-}a|^2 = 0.1^2 = 10^{-2}$$

$$|x\text{-}a|^3 = 0.1^3 = 10^{-3}$$

$$|x\text{-}a|^4 = 0.1^4 = 10^{-4}$$

$$|x\text{-}a|^5 = 0.1^5 = 10^{-5}$$

$$|x\text{-}a|^6 = 0.1^6 = 10^{-6}$$

$$=0.000001$$

.

.

.

$$|x\text{-}a| = 0.1 = 10^{-1}$$

$$|x\text{-}a|^2 = 0.1^2 = 10^{-2}$$

$$|x\text{-}a|^3 = 0.1^3 = 10^{-3}$$

$$|x\text{-}a|^4 = 0.1^4 = 10^{-4}$$

$$|x\text{-}a|^5 = 0.1^5 = 10^{-5}$$

$$|x\text{-}a|^6 = 0.1^6 = 10^{-6}$$

$$=0.000001$$

.

.

.

$$|x\text{-}a| = 0.1 = 10^{-1}$$

$$|x\text{-}a|^2 = 0.1^2 = 10^{-2}$$

$$|x\text{-}a|^3 = 0.1^3 = 10^{-3}$$

$$|x\text{-}a|^4 = 0.1^4 = 10^{-4}$$

$$|x\text{-}a|^5 = 0.1^5 = 10^{-5}$$

$$|x\text{-}a|^6 = 0.1^6 = 10^{-6}$$

$$=0.000001$$

.

.

.

$$f(x) \simeq a_0 + a_1(x-a) + a_2(x-a)^2 + a_3(x-a)^3 + a_4(x-a)^4 + \ldots + a_n(x-a)^n$$

$x = a$を代入する

$$f(a) = a_0 + a_1 \underbrace{(a-a)}_{=0} + a_2 \underbrace{(a-a)^2}_{=0} + a_3 \underbrace{(a-a)^3}_{=0} + \ldots$$

$$a_0 = f(a)$$

$f(x)$を微分する

$$f'(x) = a_1 + 2a_2(x-a) + 3a_3(x-a)^2 + 4a_4(x-a)^3 + \ldots + na_n(x-a)^{n-1}$$

$$f''(x) = 2a_2 + 3 \times 2a_3(x-a) + 4 \times 3a_4(x-a)^2 + \ldots + n(n-1)a_n(x-a)^{n-2}$$

$$f'''(x) = 3 \times 2a_3 + 4 \times 3 \times 2a_4(x-a) + \ldots + n(n-1)(n-1)a_n(x-a)^{n-3}$$

$$f''''(x) = 4 \times 3 \times 2a_4 + \ldots + n(n-1)(n-2)(n-3)a_n(x-a)^{n-4}$$

$$f^{(n)}(x) = n!a_n$$

$x = a$を入れる

$$a_1 = f'(a), \quad a_2 = \frac{1}{2!}f''(a), \quad a_3 = \frac{1}{3!}f'''(a), \quad a_4 = \frac{1}{4!}f''''(a), \quad a_n = \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)$$

$$f(x) \simeq f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{1}{2!}f''(a)(x-a)^2 + \frac{1}{3!}f'''(a)(x-a)^3 + \ldots + \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)(x-a)^n$$

$f(x)$を微分する

$$f'(x) = a_1 + 2a_2(x-a) + 3a_3(x-a)^2 + 4a_4(x-a)^3 + ... + na_n(x-a)^{n-1}$$

$$f''(x) = 2a_2 + 3 \times 2a_3(x-a) + 4 \times 3a_4(x-a)^2 + ... + n(n-1)a_n(x-a)^{n-2}$$

$$f'''(x) = 3 \times 2a_3 + 4 \times 3 \times 2a_4(x-a) + ... + n(n-1)(n-1)a_n(x-a)^{n-3}$$

$$f''''(x) = 4 \times 3 \times 2a_4 + ... + n(n-1)(n-2)(n-3)a_n(x-a)^{n-4}$$

$$f^{(n)}(x) = n!a_n$$

$x = a$を入れる

$$a_1 = f'(a), \quad a_2 = \frac{1}{2!}f''(a), \quad a_3 = \frac{1}{3!}f'''(a), \quad a_4 = \frac{1}{4!}f''''(a), \quad a_n = \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)$$

$$f(x) \simeq f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{1}{2!}f''(a)(x-a)^2 + \frac{1}{3!}f'''(a)(x-a)^3 + ... + \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)(x-a)^n$$

$f(x)$を微分する

$$f'(x) = a_1 + 2a_2(x-a) + 3a_3(x-a)^2 + 4a_4(x-a)^3 + ... + na_n(x-a)^{n-1}$$

$$f''(x) = 2a_2 + 3 \times 2a_3(x-a) + 4 \times 3a_4(x-a)^2 + ... + n(n-1)a_n(x-a)^{n-2}$$

$$f'''(x) = 3 \times 2a_3 + 4 \times 3 \times 2a_4(x-a) + ... + n(n-1)(n-1)a_n(x-a)^{n-3}$$

$$f''''(x) = 4 \times 3 \times 2a_4 + ... + n(n-1)(n-2)(n-3)a_n(x-a)^{n-4}$$

$$f^{(n)}(x) = n!a_n$$

$x = a$を入れる

$$a_1 = f'(a), \quad a_2 = \frac{1}{2!}f''(a), \quad a_3 = \frac{1}{3!}f'''(a), \quad a_4 = \frac{1}{4!}f''''(a), \quad a_n = \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)$$

$$f(x) \simeq f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{1}{2!}f''(a)(x-a)^2 + \frac{1}{3!}f'''(a)(x-a)^3 + ... + \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)(x-a)^n$$

$f(x)$を微分する

$$
\begin{aligned}
f'(x) &= a_1 + 2a_2(x-a) + 3a_3(x-a)^2 + 4a_4(x-a)^3 + \ldots + na_n(x-a)^{n-1} \\
f''(x) &= 2a_2 + 3\times 2a_3(x-a) + 4\times 3a_4(x-a)^2 + \ldots + n(n-1)a_n(x-a)^{n-2} \\
f'''(x) &= 3\times 2a_3 + 4\times 3\times 2a_4(x-a) + \ldots + n(n-1)(n-1)a_n(x-a)^{n-3} \\
f''''(x) &= 4\times 3\times 2a_4 + \ldots + n(n-1)(n-2)(n-3)a_n(x-a)^{n-4}
\end{aligned}
$$

$$
f^{(n)}(x) = n!a_n
$$

$x=a$を入れる

$$
a_1 = f'(a),\quad a_2 = \frac{1}{2!}f''(a),\quad a_3 = \frac{1}{3!}f'''(a),\quad a_4 = \frac{1}{4!}f''''(a),\quad a_n = \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)
$$

$$
f(x) \simeq f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{1}{2!}f''(a)(x-a)^2 + \frac{1}{3!}f'''(a)(x-a)^3 + \ldots + \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)(x-a)^n
$$

$f(x)$を微分する

$$
\begin{aligned}
f'(x) &= a_1 + 2a_2(x-a) + 3a_3(x-a)^2 + 4a_4(x-a)^3 + \ldots + na_n(x-a)^{n-1} \\
f''(x) &= 2a_2 + 3\times 2a_3(x-a) + 4\times 3a_4(x-a)^2 + \ldots + n(n-1)a_n(x-a)^{n-2} \\
f'''(x) &= 3\times 2a_3 + 4\times 3\times 2a_4(x-a) + \ldots + n(n-1)(n-1)a_n(x-a)^{n-3} \\
f''''(x) &= 4\times 3\times 2a_4 + \ldots + n(n-1)(n-2)(n-3)a_n(x-a)^{n-4} \\
f^{(n)}(x) &= n!a_n
\end{aligned}
$$

$x=a$を入れる

$$
a_1 = f'(a),\quad a_2 = \frac{1}{2!}f''(a),\quad a_3 = \frac{1}{3!}f'''(a),\quad a_4 = \frac{1}{4!}f''''(a),\quad a_n = \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)
$$

$$
f(x) \simeq f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{1}{2!}f''(a)(x-a)^2 + \frac{1}{3!}f'''(a)(x-a)^3 + \ldots + \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)(x-a)^n
$$

$f(x)$を微分する

$$
\begin{aligned}
f'(x) &= a_1 + 2a_2(x-a) + 3a_3(x-a)^2 + 4a_4(x-a)^3 + \ldots + na_n(x-a)^{n-1} \\
f''(x) &= 2a_2 + 3 \times 2a_3(x-a) + 4 \times 3a_4(x-a)^2 + \ldots + n(n-1)a_n(x-a)^{n-2} \\
f'''(x) &= 3 \times 2a_3 + 4 \times 3 \times 2a_4(x-a) + \ldots + n(n-1)(n-1)a_n(x-a)^{n-3} \\
f''''(x) &= 4 \times 3 \times 2a_4 + \ldots + n(n-1)(n-2)(n-3)a_n(x-a)^{n-4} \\
f^{(n)}(x) &= n!a_n
\end{aligned}
$$

$x = a$を入れる

$$a_1 = f'(a), \quad a_2 = \frac{1}{2!}f''(a), \quad a_3 = \frac{1}{3!}f'''(a), \quad a_4 = \frac{1}{4!}f''''(a), \quad a_n = \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)$$

$$f(x) \simeq f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{1}{2!}f''(a)(x-a)^2 + \frac{1}{3!}f'''(a)(x-a)^3 + \ldots + \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)(x-a)^n$$

$f(x)$を微分する

$$
\begin{aligned}
f'(x) &= a_1 + 2a_2(x-a) + 3a_3(x-a)^2 + 4a_4(x-a)^3 + \ldots + na_n(x-a)^{n-1} \\
f''(x) &= 2a_2 + 3\times 2a_3(x-a) + 4\times 3a_4(x-a)^2 + \ldots + n(n-1)a_n(x-a)^{n-2} \\
f'''(x) &= 3\times 2a_3 + 4\times 3\times 2a_4(x-a) + \ldots + n(n-1)(n-1)a_n(x-a)^{n-3} \\
f''''(x) &= 4\times 3\times 2a_4 + \ldots + n(n-1)(n-2)(n-3)a_n(x-a)^{n-4} \\
f^{(n)}(x) &= n!a_n
\end{aligned}
$$

$x=a$を入れる

$$
a_1 = f'(a),\quad a_2 = \frac{1}{2!}f''(a),\quad a_3 = \frac{1}{3!}f'''(a),\quad a_4 = \frac{1}{4!}f''''(a),\quad a_n = \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)
$$

$$
f(x) \simeq f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{1}{2!}f''(a)(x-a)^2 + \frac{1}{3!}f'''(a)(x-a)^3 + \ldots + \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)(x-a)^n
$$

$f(x)$を微分する

$$
\begin{aligned}
f'(x) &= a_1 + 2a_2(x-a) + 3a_3(x-a)^2 + 4a_4(x-a)^3 + \ldots + na_n(x-a)^{n-1} \\
f''(x) &= 2a_2 + 3\times 2a_3(x-a) + 4\times 3a_4(x-a)^2 + \ldots + n(n-1)a_n(x-a)^{n-2} \\
f'''(x) &= 3\times 2a_3 + 4\times 3\times 2a_4(x-a) + \ldots + n(n-1)(n-1)a_n(x-a)^{n-3} \\
f''''(x) &= 4\times 3\times 2a_4 + \ldots + n(n-1)(n-2)(n-3)a_n(x-a)^{n-4} \\
f^{(n)}(x) &= n!a_n
\end{aligned}
$$

$x=a$を入れる

$$
\begin{aligned}
a_1 &= f'(a), \quad a_2 = \frac{1}{2!}f''(a), \quad a_3 = \frac{1}{3!}f'''(a), \quad a_4 = \frac{1}{4!}f''''(a), \quad a_n = \frac{1}{n!}f^{(n)}(a) \\
f(x) &\simeq f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{1}{2!}f''(a)(x-a)^2 + \frac{1}{3!}f'''(a)(x-a)^3 + \ldots + \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)(x-a)^n
\end{aligned}
$$

In the case that $a = 0$ we get Maclaurin expansion

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 ... + \frac{1}{(n-1)!}f^{(n-1)}(0)x^{n-1} + R_n$$

examples: around $x = 0$

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 ... + \frac{1}{n!}x^n + ...$$

$$e^{ix} = 1 + ix - \frac{1}{2!}x^2 - \frac{1}{3!}ix^3 + \frac{1}{4!}x^4 + \frac{1}{5!}ix^5 ...$$

$\cos(x) = 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 ..., \quad \sin(x) = x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 ..., \quad$ then we have $\quad e^{ix} = \cos x + i \sin x$

$$(e^x)' = e^x$$

$$(e^{ax})' = ae^{ax}, (e^{ax})'' = a^2e^{ax}, ... (e^{ax})^{(n)} = a^n e^{ax}$$

$$(\cos x)' = -\sin x, (\cos x)'' = -\cos x, (\cos x)''' = \sin x, (\cos x)'''' = \cos x$$

$$(\sin x)' = \cos x, (\sin x)'' = -\sin x, (\cos x)''' = -\cos x, (\sin x)'''' = \sin x$$

In the case that $a = 0$ we get Maclaurin expansion

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 ... + \frac{1}{(n-1)!}f^{(n-1)}(0)x^{n-1} + R_n$$

examples: around $x = 0$

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 ... + \frac{1}{n!}x^n + ...$$

$$e^{ix} = 1 + ix - \frac{1}{2!}x^2 - \frac{1}{3!}ix^3 + \frac{1}{4!}x^4 + \frac{1}{5!}ix^5 ...$$

$$\cos(x) = 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 ..., \quad \sin(x) = x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 ..., \quad \text{then we have} \quad e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

$$(e^x)' = e^x$$

$$(e^{ax})' = ae^{ax}, (e^{ax})'' = a^2e^{ax}, ... (e^{ax})^{(n)} = a^n e^{ax}$$

$$(\cos x)' = -\sin x, (\cos x)'' = -\cos x, (\cos x)''' = \sin x, (\cos x)'''' = \cos x$$

$$(\sin x)' = \cos x, (\sin x)'' = -\sin x, (\cos x)''' = -\cos x, (\sin x)'''' = \sin x$$

In the case that $a = 0$ we get Maclaurin expansion

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 ... + \frac{1}{(n-1)!}f^{(n-1)}(0)x^{n-1} + R_n$$

examples: around $x = 0$

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 ... + \frac{1}{n!}x^n + ...$$

$$e^{ix} = 1 + ix - \frac{1}{2!}x^2 - \frac{1}{3!}ix^3 + \frac{1}{4!}x^4 + \frac{1}{5!}ix^5 ...$$

$$\cos(x) = 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 ..., \quad \sin(x) = x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 ..., \quad \text{then we have} \quad e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

$$(e^x)' = e^x$$

$$(e^{ax})' = ae^{ax}, (e^{ax})'' = a^2 e^{ax}, ... (e^{ax})^{(n)} = a^n e^{ax}$$

$$(\cos x)' = -\sin x, (\cos x)'' = -\cos x, (\cos x)''' = \sin x, (\cos x)'''' = \cos x$$

$$(\sin x)' = \cos x, (\sin x)'' = -\sin x, (\cos x)''' = -\cos x, (\sin x)'''' = \sin x$$

In the case that $a = 0$ we get Maclaurin expansion

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 ... + \frac{1}{(n-1)!}f^{(n-1)}(0)x^{n-1} + R_n$$

examples: around $x = 0$

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 ... + \frac{1}{n!}x^n + ...$$

$$e^{ix} = 1 + ix - \frac{1}{2!}x^2 - \frac{1}{3!}ix^3 + \frac{1}{4!}x^4 + \frac{1}{5!}ix^5 ...$$

$$\cos(x) = 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 ..., \quad \sin(x) = x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 ..., \quad \text{then we have} \quad e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

$$(e^x)' = e^x$$

$$(e^{ax})' = ae^{ax}, (e^{ax})'' = a^2e^{ax}, ... (e^{ax})^{(n)} = a^n e^{ax}$$

$$(\cos x)' = -\sin x, (\cos x)'' = -\cos x, (\cos x)''' = \sin x, (\cos x)'''' = \cos x$$

$$(\sin x)' = \cos x, (\sin x)'' = -\sin x, (\cos x)''' = -\cos x, (\sin x)'''' = \sin x$$

In the case that $a = 0$ we get Maclaurin expansion

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 ... + \frac{1}{(n-1)!}f^{(n-1)}(0)x^{n-1} + R_n$$

examples: around $x = 0$

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 ... + \frac{1}{n!}x^n + ...$$

$$e^{ix} = 1 + ix - \frac{1}{2!}x^2 - \frac{1}{3!}ix^3 + \frac{1}{4!}x^4 + \frac{1}{5!}ix^5 ...$$

$$\cos(x) = 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 ..., \quad \sin(x) = x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 ..., \quad \text{then we have} \quad e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

$$(e^x)' = e^x$$

$$(e^{ax})' = ae^{ax}, (e^{ax})'' = a^2e^{ax}, ... (e^{ax})^{(n)} = a^ne^{ax}$$

$$(\cos x)' = -\sin x, (\cos x)'' = -\cos x, (\cos x)''' = \sin x, (\cos x)'''' = \cos x$$

$$(\sin x)' = \cos x, (\sin x)'' = -\sin x, (\cos x)''' = -\cos x, (\sin x)'''' = \sin x$$

In the case that $a = 0$ we get Maclaurin expansion

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 ... + \frac{1}{(n-1)!}f^{(n-1)}(0)x^{n-1} + R_n$$

examples: around $x = 0$

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 ... + \frac{1}{n!}x^n + ...$$

$$e^{ix} = 1 + ix - \frac{1}{2!}x^2 - \frac{1}{3!}ix^3 + \frac{1}{4!}x^4 + \frac{1}{5!}ix^5 ...$$

$\cos(x) = 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 ..., \quad \sin(x) = x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 ..., \quad$ then we have $\quad e^{ix} = \cos x + i \sin x$

$$(e^x)' = e^x$$

$$(e^{ax})' = ae^{ax}, (e^{ax})'' = a^2e^{ax}, ... \ (e^{ax})^{(n)} = a^ne^{ax}$$

$$(\cos x)' = -\sin x, (\cos x)'' = -\cos x, (\cos x)''' = \sin x, (\cos x)'''' = \cos x$$

$$(\sin x)' = \cos x, (\sin x)'' = -\sin x, (\cos x)''' = -\cos x, (\sin x)'''' = \sin x$$

In the case that $a = 0$ we get Maclaurin expansion

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 ... + \frac{1}{(n-1)!}f^{(n-1)}(0)x^{n-1} + R_n$$

examples: around $x = 0$

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 ... + \frac{1}{n!}x^n + ...$$

$$e^{ix} = 1 + ix - \frac{1}{2!}x^2 - \frac{1}{3!}ix^3 + \frac{1}{4!}x^4 + \frac{1}{5!}ix^5 ...$$

$$\cos(x) = 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 ..., \quad \sin(x) = x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 ..., \quad \text{then we have} \quad e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

$$(e^x)' = e^x$$

$$(e^{ax})' = ae^{ax}, (e^{ax})'' = a^2e^{ax}, ... \ (e^{ax})^{(n)} = a^ne^{ax}$$

$$(\cos x)' = -\sin x, (\cos x)'' = -\cos x, (\cos x)''' = \sin x, (\cos x)'''' = \cos x$$

$$(\sin x)' = \cos x, (\sin x)'' = -\sin x, (\cos x)''' = -\cos x, (\sin x)'''' = \sin x$$

In the case that $a = 0$ we get Maclaurin expansion

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 ... + \frac{1}{(n-1)!}f^{(n-1)}(0)x^{n-1} + R_n$$

examples: around $x = 0$

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 ... + \frac{1}{n!}x^n + ...$$

$$e^{ix} = 1 + ix - \frac{1}{2!}x^2 - \frac{1}{3!}ix^3 + \frac{1}{4!}x^4 + \frac{1}{5!}ix^5 ...$$

$$\cos(x) = 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 ..., \quad \sin(x) = x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 ..., \quad \text{then we have} \quad e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

$$(e^x)' = e^x$$

$$(e^{ax})' = ae^{ax}, (e^{ax})'' = a^2e^{ax}, ... \ (e^{ax})^{(n)} = a^ne^{ax}$$

$$(\cos x)' = -\sin x, (\cos x)'' = -\cos x, (\cos x)''' = \sin x, (\cos x)'''' = \cos x$$

$$(\sin x)' = \cos x, (\sin x)'' = -\sin x, (\cos x)''' = -\cos x, (\sin x)'''' = \sin x$$

$$e^{ax} = e^0 + ae^0x + \frac{1}{2!}a^2e^0x^2 + ... = 1 + ax + \frac{1}{2}a^2x^2 + ...$$

$$\frac{1}{1+ax} = \frac{1}{1+0} + (-1)\frac{a}{(1+0)^2}x + \frac{1}{2!}(-1)(-2)\frac{a^2}{(1+0)^3}x^2 + ...$$

$$= 1 - ax + a^2x^2 + ...$$

$$\ln(1+ax) = \ln(1+0) + \frac{a}{1+0}x + \frac{1}{2!}(-1)\frac{a^2}{(1+0)^2}x^2 + ...$$

$$= ax - \frac{a^2x^2}{2} + ...$$

$$\ln(1 \pm x) \simeq \ln(1+0) + \frac{\pm x}{1 \pm 0} - \frac{1}{2!}\frac{(\pm x)^2}{(1 \pm 0)^2} + \frac{2}{3!}\frac{(\pm x)^2}{(1 \pm 0)^3} - \frac{2 \times 3}{4!}\frac{(\pm x)^4}{(1 \pm 0)^4}$$

$$= \pm x - \frac{1}{2}(\pm x)^2 + \frac{1}{3}(\pm x)^3 - \frac{1}{4}(\pm x)^4$$

上の e^{ix} の展開では，$x << 1$ のところで展開した。より一般に $x = x_0$ の回りでの展開ではどうなるのであろうか？$x_0 = x_1 + dx, \quad dx << 1$ とする。

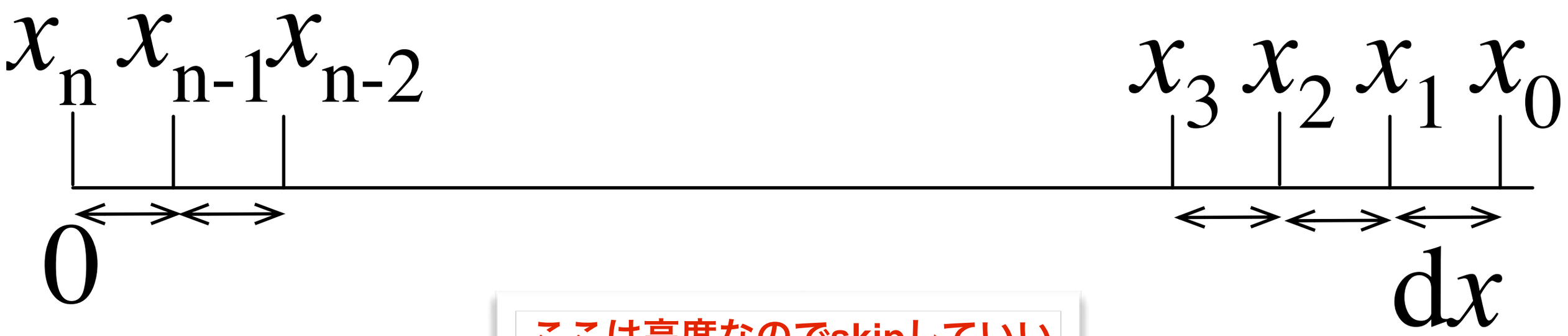
$$e^{ix_0} \quad = \quad e^{i(x_1+dx)} = e^{ix_1}e^{idx} = e^{ix_1}[1 + idx - \frac{1}{2!}(dx)^2 - ...] = e^{ix_1}[\cos(dx) + i\sin(dx)]$$

となる。同様に，$x_1 = x_2 + dx, x_2 = x_3 + dx, ..., \ x_{n-1} = x_n + dx, \ 0 = x_n = x_0 - ndx, \quad x_0 = ndx$

$$e^{ix_1} \quad = \quad e^{ix_2}[\cos(dx) + i\sin(dx)], \quad e^{ix_0} = e^{ix_2}[\cos(dx) + i\sin(dx)]^2$$

$$...$$

$$e^{ix_{n-1}} \quad = \quad e^{ix_n}[\cos(dx) + i\sin(dx)], \quad e^{ix_0} = e^{ix_n}[\cos(dx) + i\sin(dx)]^n = [\cos(dx) + i\sin(dx)]^n$$



ここは高度なのでskipしていい

$$[\cos(dx) + i\sin(dx)]^2 = \cos^2(dx) - \sin^2(dx) + 2i\cos(dx)\sin(dx) = \cos(2dx) + i\sin(2dx)$$

$$[\cos(dx) + i\sin(dx)]^3 = [\cos(2dx) + i\sin(2dx)][\cos(dx) + i\sin(dx)]$$

$$= \cos(2dx)\cos(dx) - \sin(2dx)\sin(dx) + i[\sin(2dx)\cos(dx) + \sin(dx)\cos(2dx)]$$

$$= \cos(3dx) + i\sin(3dx)$$

$$[\cos(\mathrm{d}x) + i\sin(\mathrm{d}x)]^n = (e^{i\mathrm{d}x})^n = e^{in\mathrm{d}x} = \cos(n\mathrm{d}x) + i\sin(n\mathrm{d}x)$$

$$[\cos(dx) + i\sin(dx)]^n = \cos(ndx) + i\sin(ndx) = \cos(x_0) + i\sin(x_0)$$

$$e^{ix_0} = \cos(x_0) + i\sin(x_0)$$

ここは高度なのでskipしていい

また，$x = 0$ のとき，$\omega t = 0, 2\pi$ で一周期となる。$t = 0$ から**周期(period)**T で 1 周期となるので，$T = 2\pi/\omega$ となる。$\omega = 2\pi\nu$ で**振動数(frequency)**ν を定義すれば，$\nu = 1/T$ となる。ω は**角振動数(angular frequency)** とよばれる。

$\exp(i\theta)$ の θ に相当する $kx - \omega t$ を**位相 phase** とよぶ。cos の波において一番振幅が正方向に大きいのは位相がゼロ $kx - \omega t = 0$ のところである。その位置は，$x = (\omega/k)t$ となり，$+x$ 方向に進行する波となる。また，この時の波の移動速度を**位相速度 phase velocity** といい，$v = \omega/k$ となる。$-x$ 方向に進行する波はしたがって，$Ae^{i(kx+\omega t)}$ となる。(Fig. 5, 6, 7)

また，$x = 0$ のとき，$\omega t = 0, 2\pi$ で一周期となる。$t = 0$ から**周期(period)**T で 1 周期となるので，$T = 2\pi/\omega$ となる。$\omega = 2\pi\nu$ で**振動数(frequency)**ν を定義すれば，$\nu = 1/T$ となる。ω は**角振動数(angular frequency)** とよばれる。

$\exp(i\theta)$ の θ に相当する $kx - \omega t$ を**位相 phase** とよぶ。$\cos$ の波において一番振幅が正方向に大きいのは位相がゼロ $kx - \omega t = 0$ のところである。その位置は，$x = (\omega/k)t$ となり，$+x$ 方向に進行する波となる。また，この時の波の移動速度を**位相速度 phase velocity** といい，$v = \omega/k$ となる。$-x$ 方向に進行する波はしたがって，$Ae^{i(kx+\omega t)}$ となる。 (Fig. 5, 6, 7)

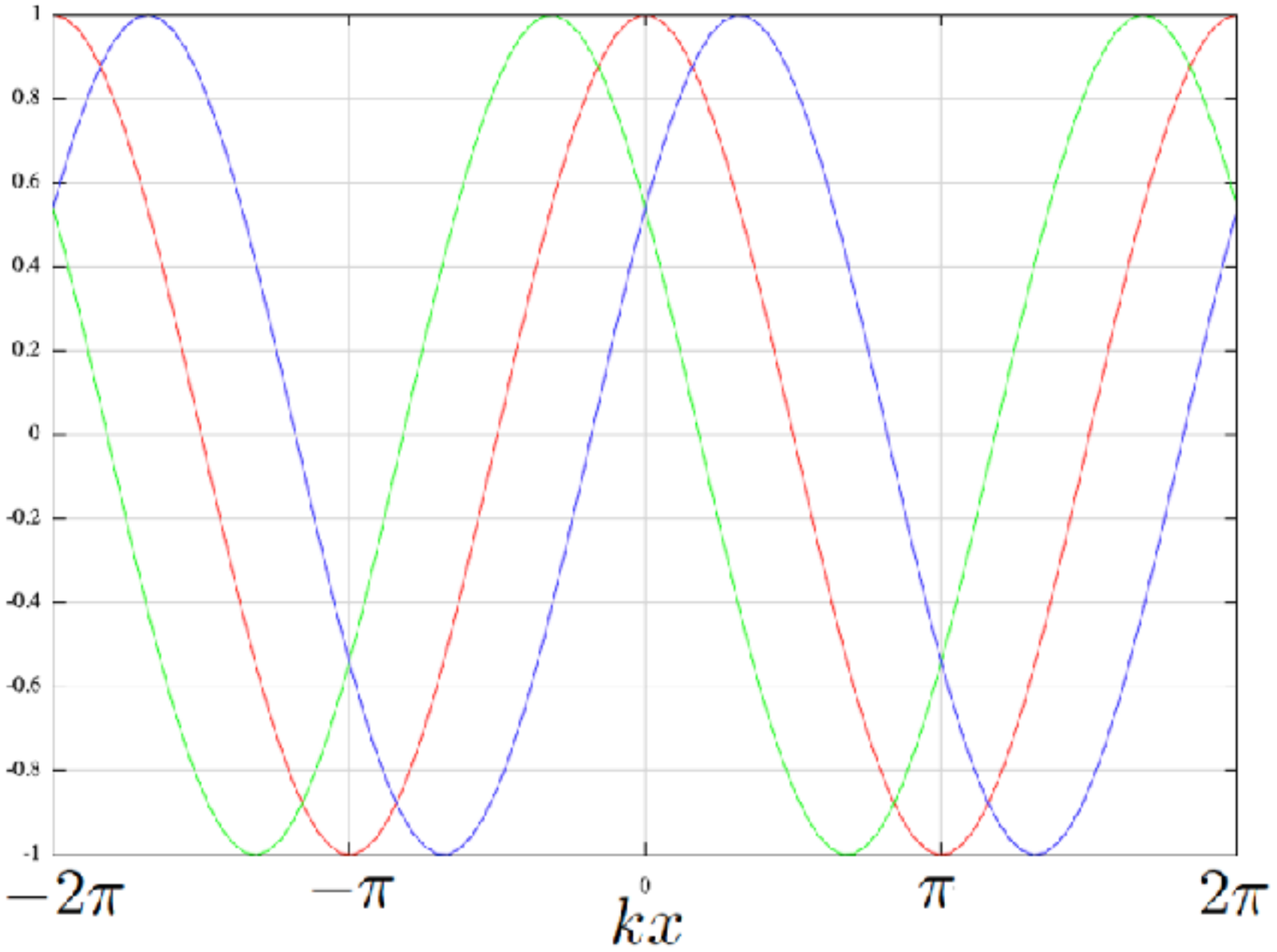
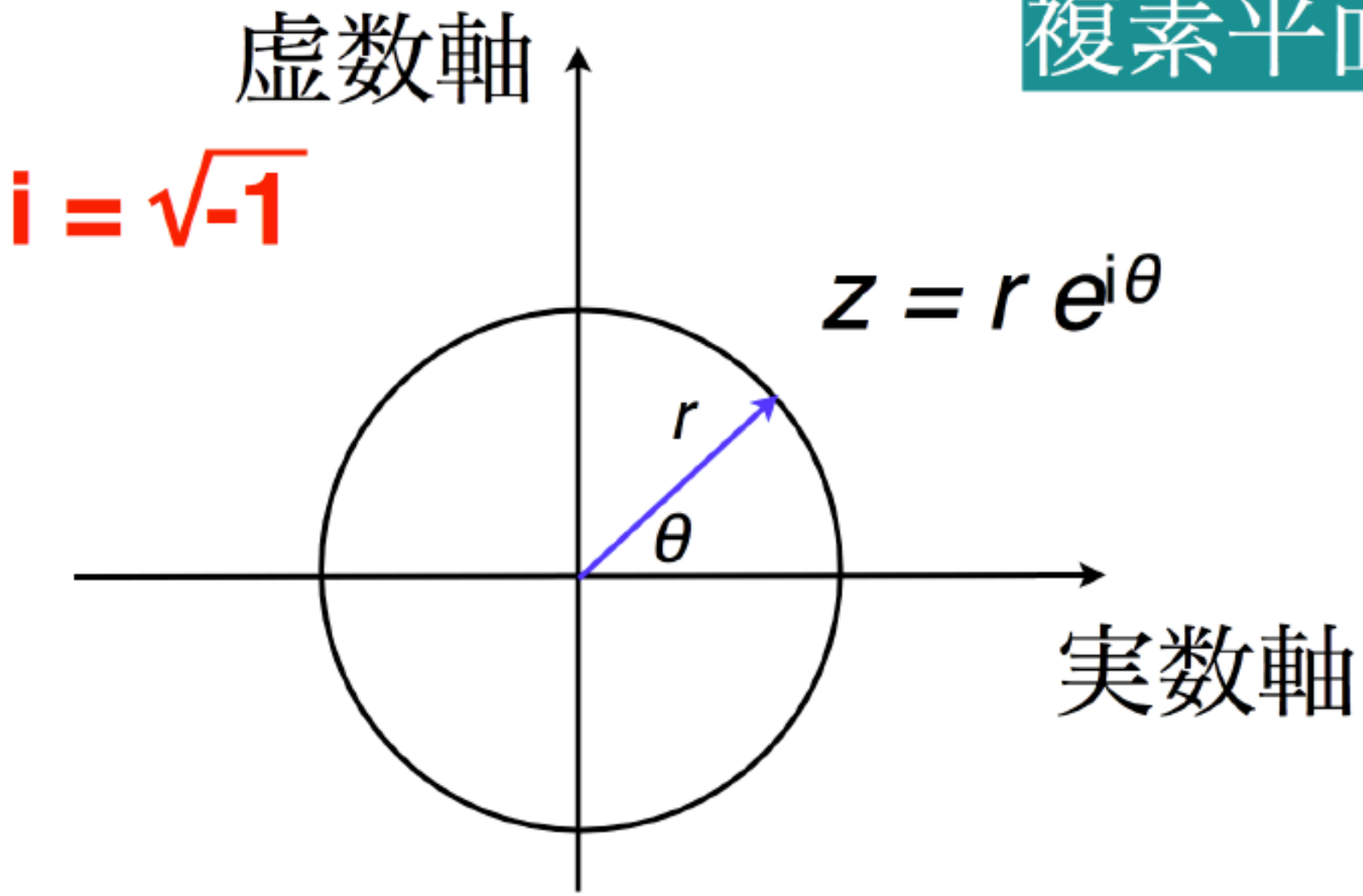


Figure 5: 波の伝播。赤線は $\cos(kx)$ である。$\delta > 0$ とすると，青線は $\cos(kx-\delta)$, 緑線は $\cos(kx+\delta)$ である。2つの山の間隔から $k\lambda = 2\pi$ がわかる。ある時間後に $+x$ 方向に伝播する場合は $\cos(kx-\delta)$,$-x$ 方向に伝播する場合は，$\cos(kx+\delta)$ となる。

複素平面



→：長さrで実軸となす角θ

$$z = r\,e^{i\theta} = r\,(\cos\theta + i\sin\theta)$$

$z = \mathrm{Re}(z) + i\,\mathrm{Im}(z)$,

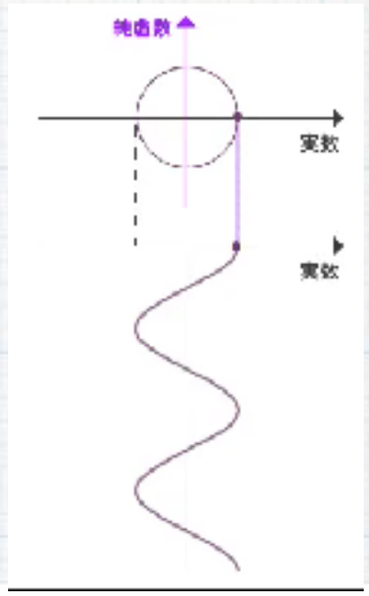
$\mathrm{Re}(z) = r\cos\theta$,　$\mathrm{Im}(z) = r\sin\theta$

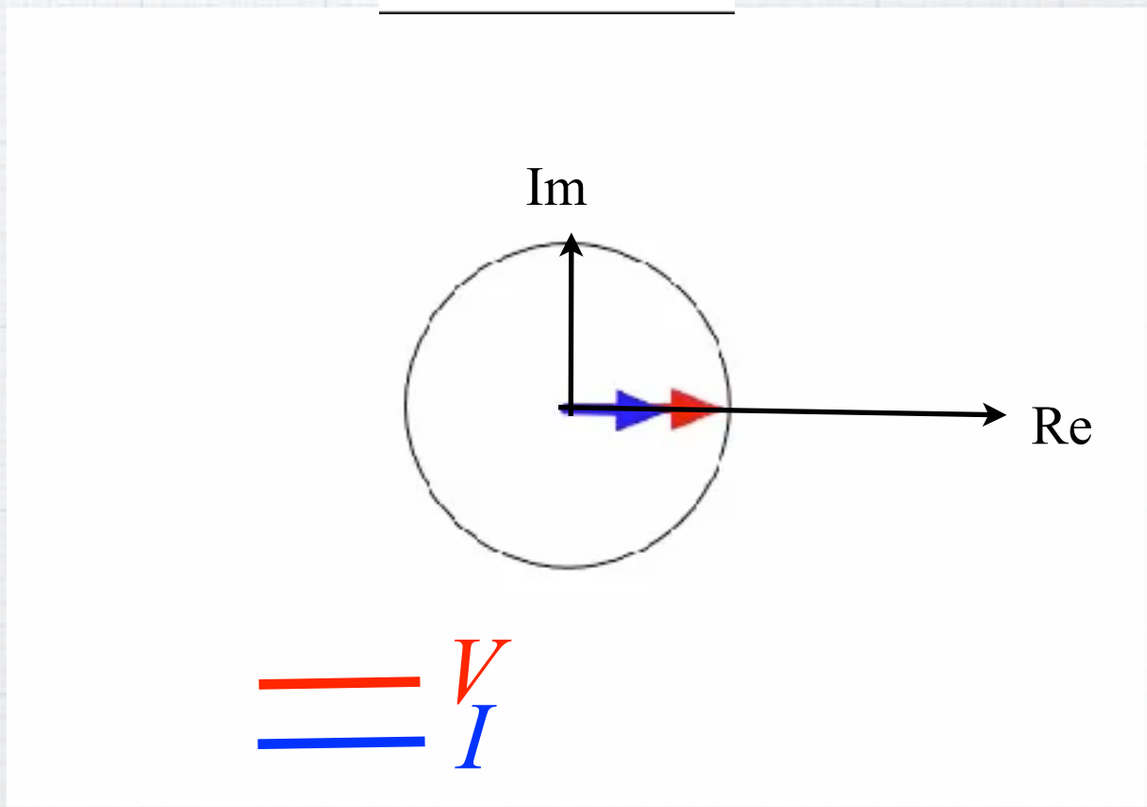
$$e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i\sin(\omega t)$$

$$\begin{aligned} V &= RI \\ V &= V_0 e^{i\omega t} \\ I &= \frac{V_0}{R} e^{i\omega t} \\ Z &= \frac{V}{I} = R \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V &= \mathrm{Re}(V_0 e^{i\omega t}) = V_0 \cos(\omega t) \\ I &= \mathrm{Re}(\frac{V_0}{R} e^{i\omega t}) = \frac{V_0}{R} \cos(\omega t) \end{aligned}$$

http://www.sf-fantasy.com/magazine/column/quantum/200403.shtml



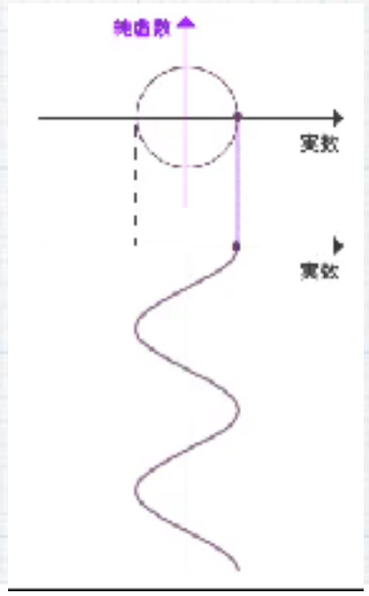


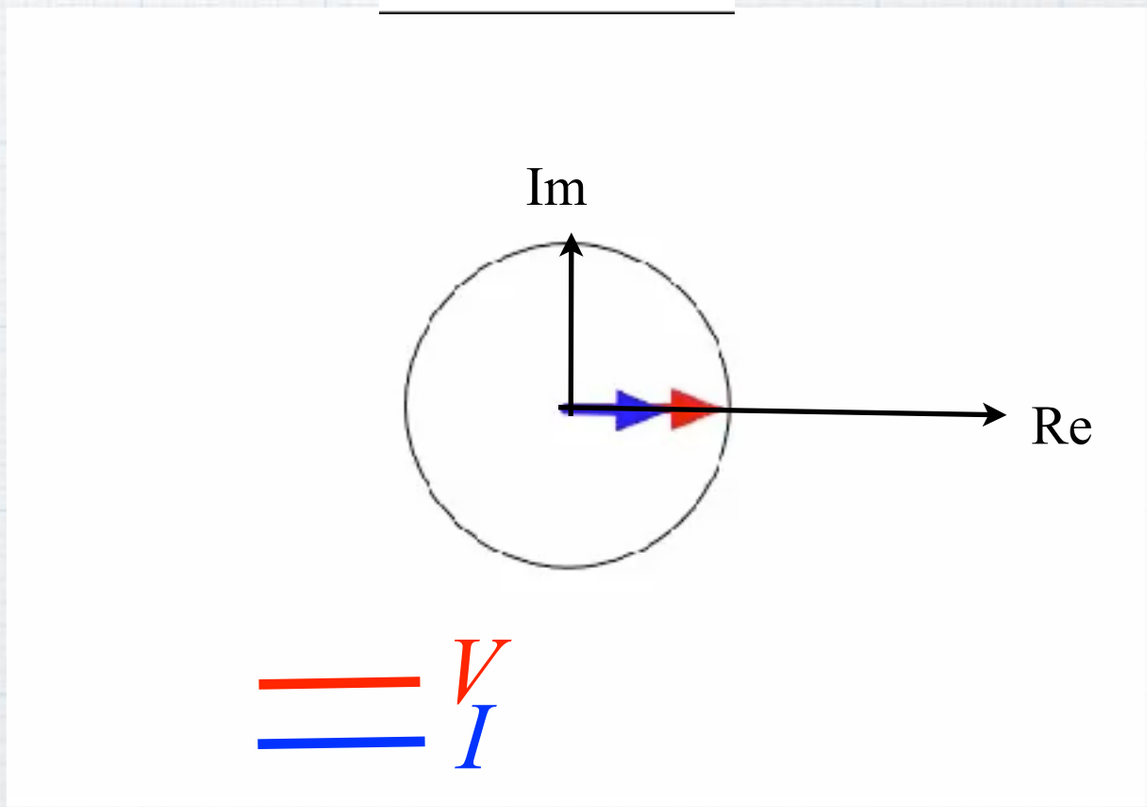
$$e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i\sin(\omega t)$$

$$\begin{aligned} V &= RI \\ V &= V_0 e^{i\omega t} \\ I &= \frac{V_0}{R} e^{i\omega t} \\ Z &= \frac{V}{I} = R \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V &= \mathrm{Re}(V_0 e^{i\omega t}) = V_0 \cos(\omega t) \\ I &= \mathrm{Re}(\frac{V_0}{R} e^{i\omega t}) = \frac{V_0}{R} \cos(\omega t) \end{aligned}$$

http://www.sf-fantasy.com/magazine/column/quantum/200403.shtml



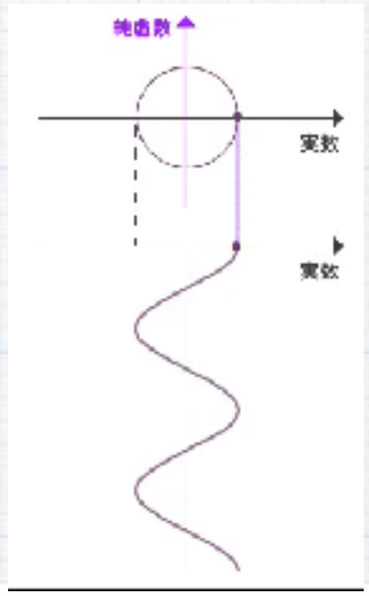


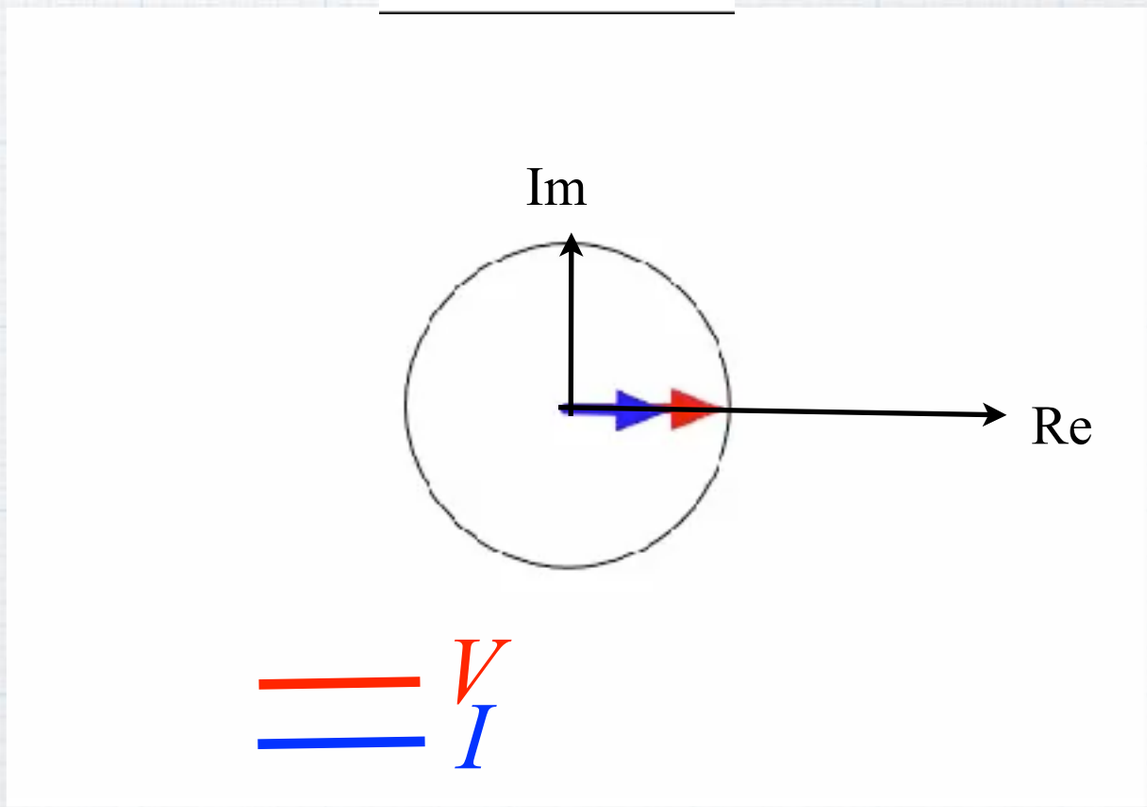
$$e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i\sin(\omega t)$$

$$\begin{aligned} V &= RI \\ V &= V_0 e^{i\omega t} \\ I &= \frac{V_0}{R} e^{i\omega t} \\ Z &= \frac{V}{I} = R \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V &= \mathrm{Re}(V_0 e^{i\omega t}) = V_0 \cos(\omega t) \\ I &= \mathrm{Re}(\frac{V_0}{R} e^{i\omega t}) = \frac{V_0}{R} \cos(\omega t) \end{aligned}$$

http://www.sf-fantasy.com/magazine/column/quantum/200403.shtml



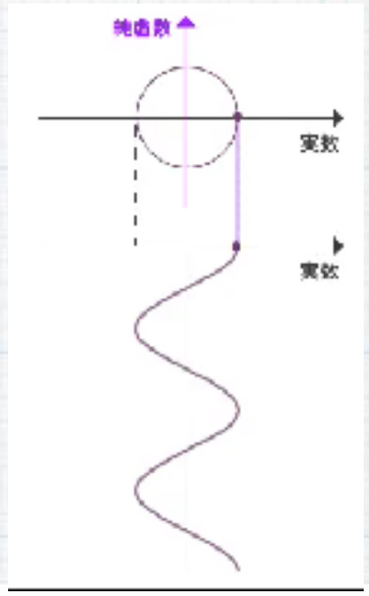


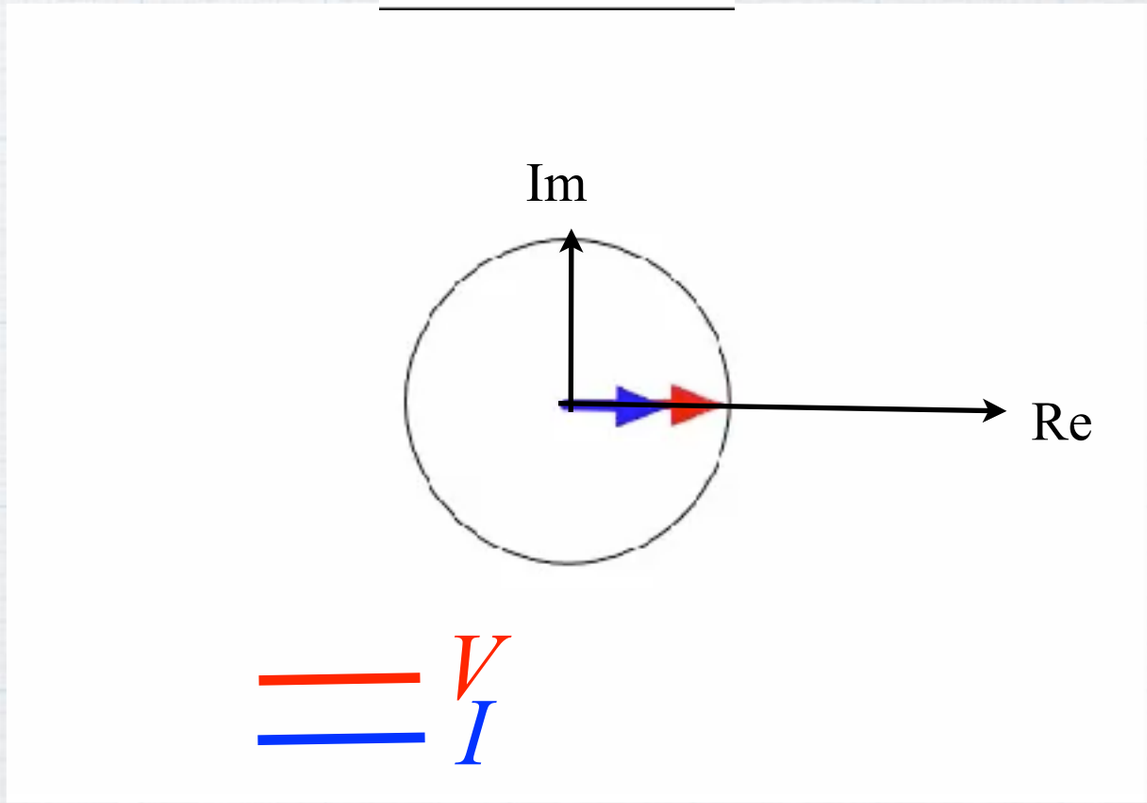
$$e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i\sin(\omega t)$$

$$\begin{aligned} V &= RI \\ V &= V_0 e^{i\omega t} \\ I &= \frac{V_0}{R} e^{i\omega t} \\ Z &= \frac{V}{I} = R \end{aligned}$$

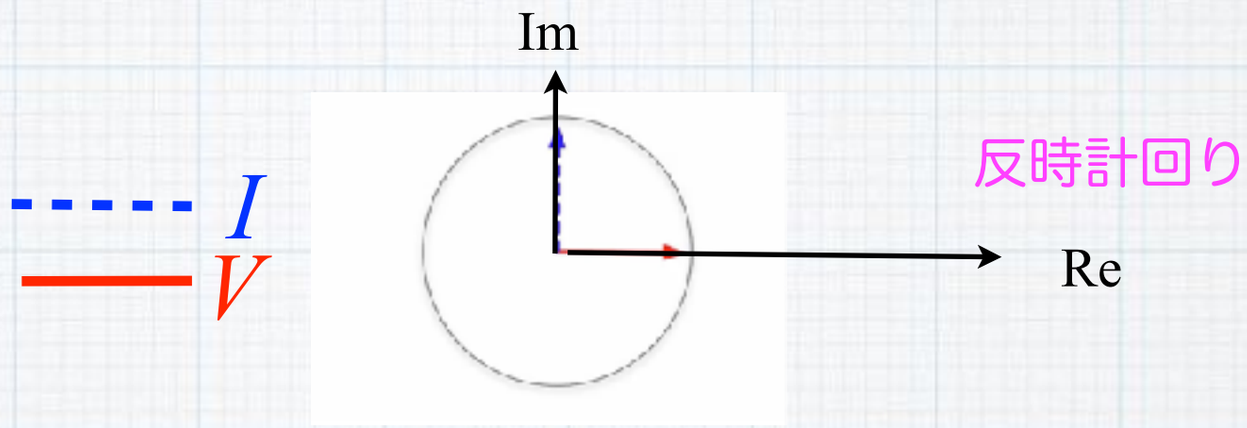
$$\begin{aligned} V &= \mathrm{Re}(V_0 e^{i\omega t}) = V_0 \cos(\omega t) \\ I &= \mathrm{Re}(\frac{V_0}{R} e^{i\omega t}) = \frac{V_0}{R} \cos(\omega t) \end{aligned}$$

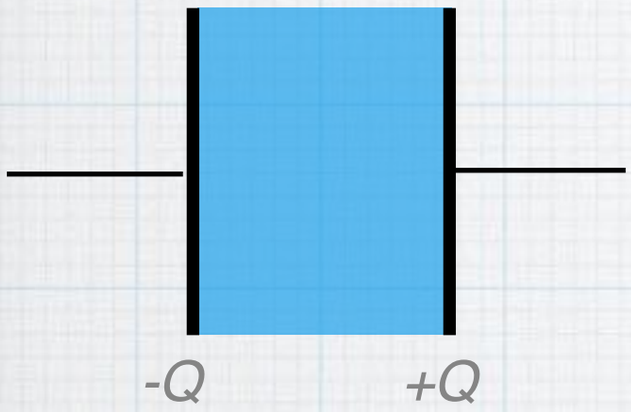
http://www.sf-fantasy.com/magazine/column/quantum/200403.shtml

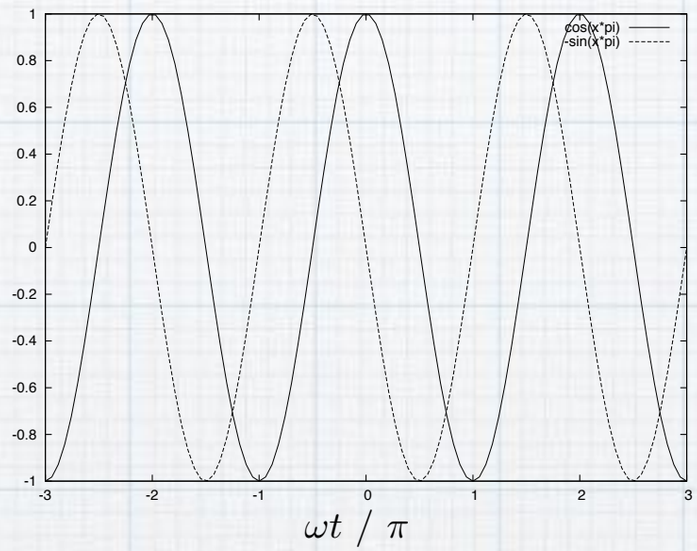




実に徹する

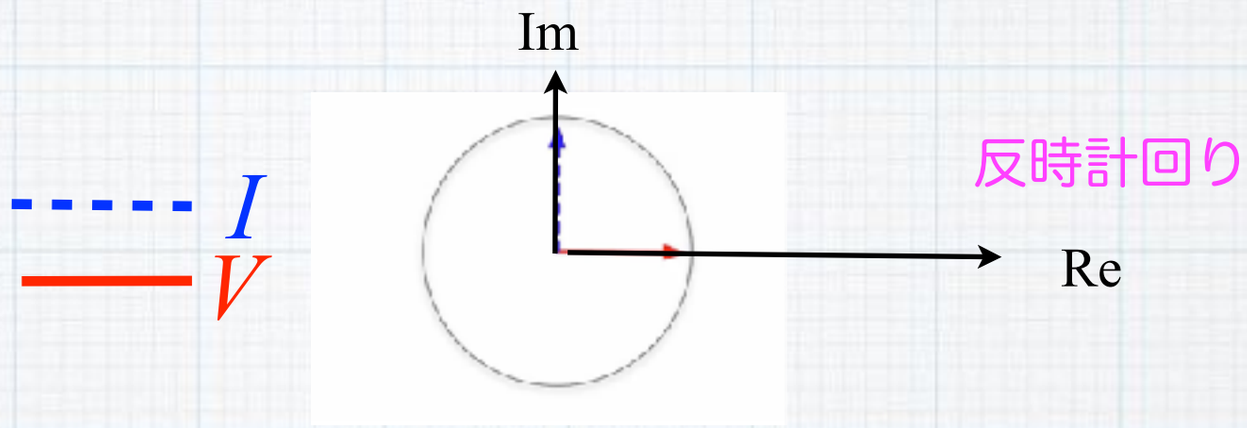


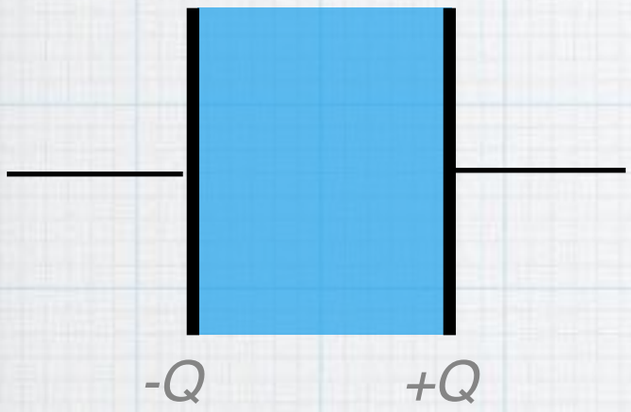


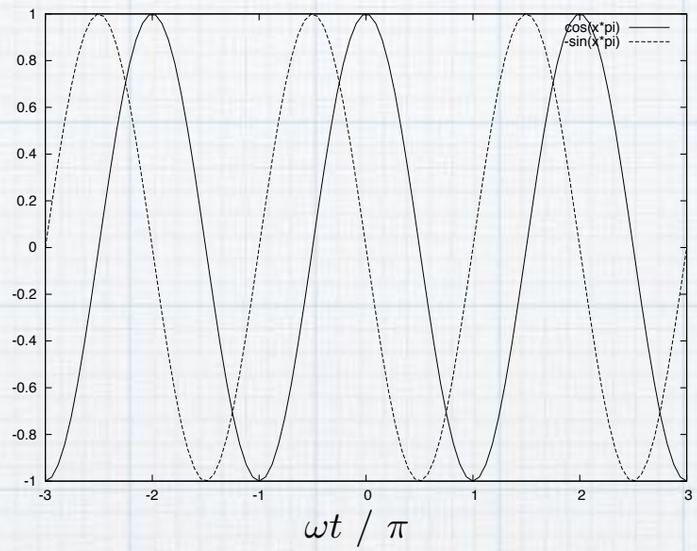


$$
\begin{aligned}
Q &= CV \\
V &= V_0 e^{i\omega t} \\
I &= \frac{dQ}{dt} = i\omega C V_0 e^{i\omega t} = \omega C V_0 e^{i(\omega t + \pi/2)} \\
Z &= \frac{V}{I} = \frac{1}{i\omega C}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
V &= \mathrm{Re}(V_0 e^{i\omega t}) = V_0 \cos(\omega t) \\
I &= \mathrm{Re}(i\omega C V_0 e^{i\omega t}) = -\omega C V_0 \sin(\omega t) = \omega C V_0 \cos(\omega t + \pi/2)
\end{aligned}
$$

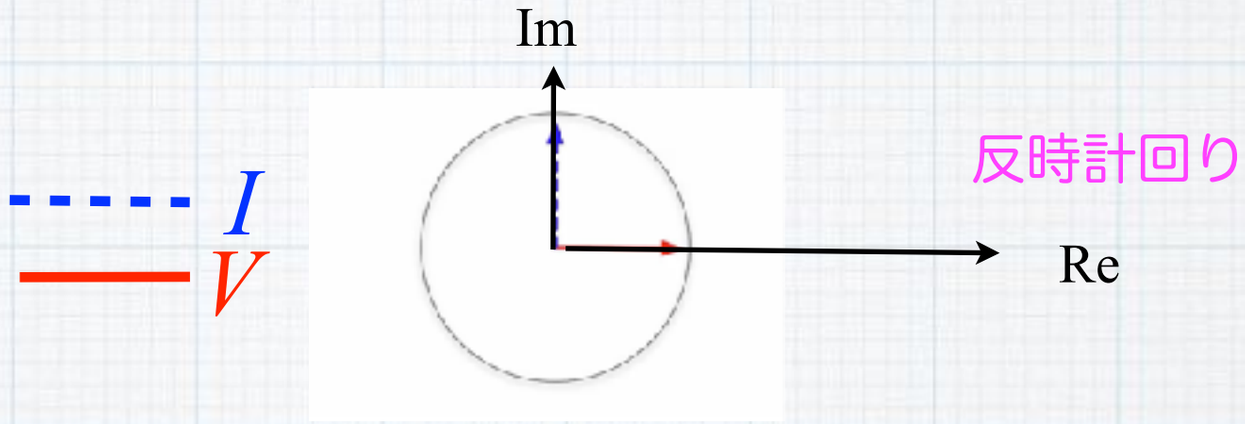


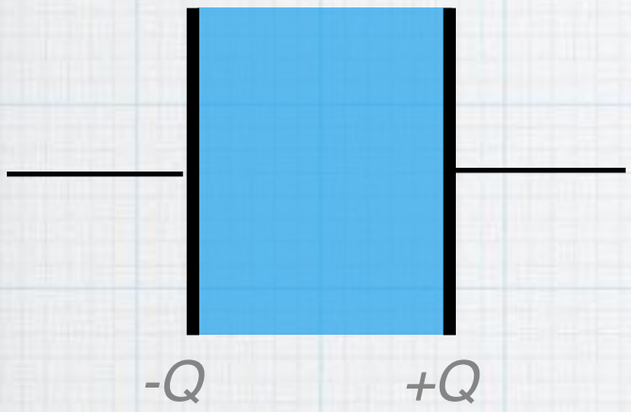


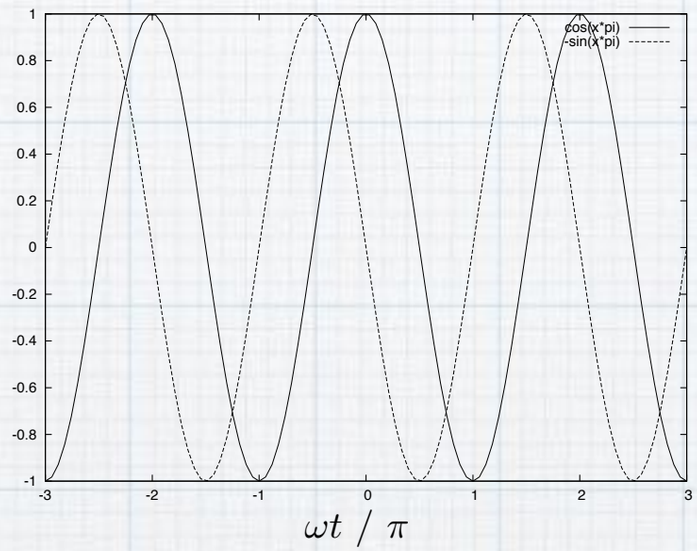


$$
\begin{aligned}
Q &= CV \\
V &= V_0 e^{i\omega t} \\
I &= \frac{dQ}{dt} = i\omega C V_0 e^{i\omega t} = \omega C V_0 e^{i(\omega t + \pi/2)} \\
Z &= \frac{V}{I} = \frac{1}{i\omega C}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
V &= \mathrm{Re}(V_0 e^{i\omega t}) = V_0 \cos(\omega t) \\
I &= \mathrm{Re}(i\omega C V_0 e^{i\omega t}) = -\omega C V_0 \sin(\omega t) = \omega C V_0 \cos(\omega t + \pi/2)
\end{aligned}
$$







$$
\begin{aligned}
Q &= CV \\
V &= V_0 e^{i\omega t} \\
I &= \frac{dQ}{dt} = i\omega C V_0 e^{i\omega t} = \omega C V_0 e^{i(\omega t + \pi/2)} \\
Z &= \frac{V}{I} = \frac{1}{i\omega C}
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
V &= \mathrm{Re}(V_0 e^{i\omega t}) = V_0 \cos(\omega t) \\
I &= \mathrm{Re}(i\omega C V_0 e^{i\omega t}) = -\omega C V_0 \sin(\omega t) = \omega C V_0 \cos(\omega t + \pi/2)
\end{aligned}
$$

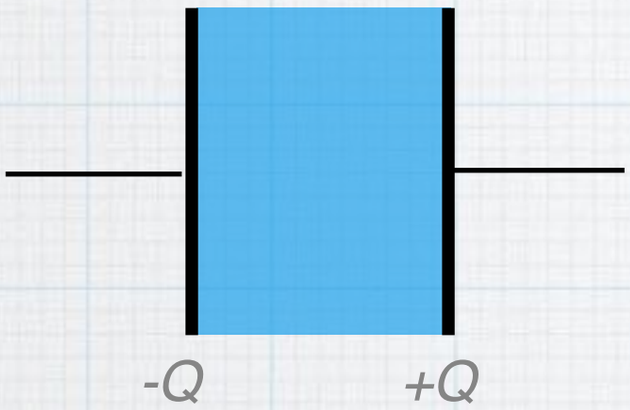
実に徹する

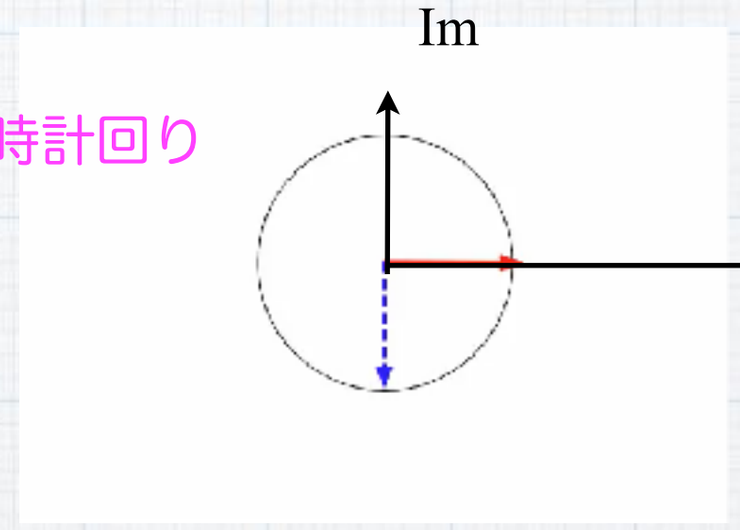
$$e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i\sin(\omega t)$$

or

$$e^{-i\omega t} = \cos(\omega t) - i\sin(\omega t) \quad \leftarrow \text{I like this}$$

$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t}$ **c.f.**





---- I

—— V

$$\begin{aligned}
Q &= CV \\
V &= V_0 e^{-i\omega t} \\
I &= \frac{dQ}{dt} = -i\omega C V_0 e^{-i\omega t} = \omega C V_0 e^{-i(\omega t+\pi/2)} \\
Z &= \frac{V}{I} = \frac{1}{-i\omega C} = \frac{i}{\omega C}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V &= \mathrm{Re}(V_0 e^{i\omega t}) = V_0\cos(\omega t) \\
I &= \mathrm{Re}(-i\omega C V_0 e^{-i\omega t}) = -\omega C V_0 \sin(\omega t) = \omega C V_0 \cos(\omega t + \pi/2)
\end{aligned}$$

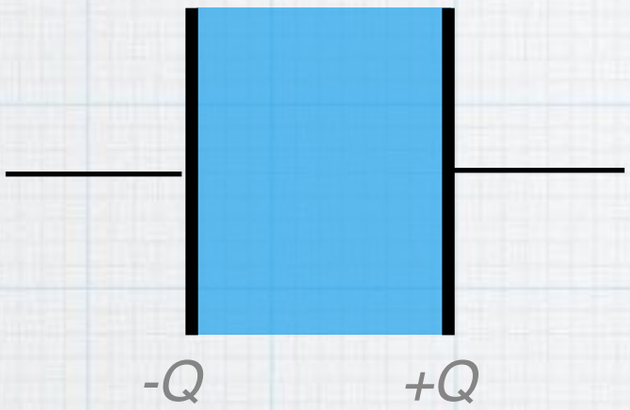
インピーダンスの
符号がかわる

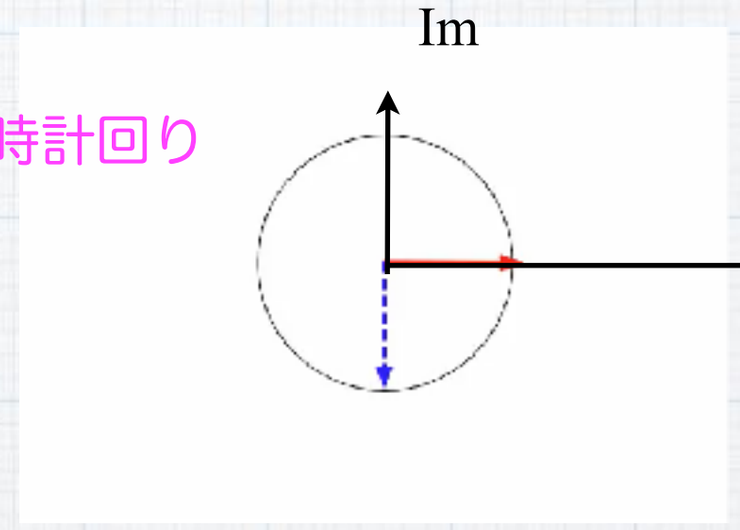
$$e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i\sin(\omega t)$$

or

$$e^{-i\omega t} = \cos(\omega t) - i\sin(\omega t) \quad \leftarrow \text{I like this}$$

$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t}$ **c.f.**





---- I

—— V

$$\begin{aligned}
Q &= CV \\
V &= V_0 e^{-i\omega t} \\
I &= \frac{dQ}{dt} = -i\omega C V_0 e^{-i\omega t} = \omega C V_0 e^{-i(\omega t+\pi/2)} \\
Z &= \frac{V}{I} = \frac{1}{-i\omega C} = \frac{i}{\omega C}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
V &= \mathrm{Re}(V_0 e^{i\omega t}) = V_0\cos(\omega t) \\
I &= \mathrm{Re}(-i\omega C V_0 e^{-i\omega t}) = -\omega C V_0 \sin(\omega t) = \omega C V_0 \cos(\omega t + \pi/2)
\end{aligned}$$

インピーダンスの
符号がかわる

波　$A\exp[i(kx-\omega t)]$

A:振幅

$(\cdots) = kx-\omega t$:位相

通常は計算の便宜のためcos(x)⇒exp(ix)と複素数の表現をとるが，量子力学の波動関数ではより本質的な意味で複素数の表現を使う。すなわち，存在確率が均一で状態を記述するために$\psi^*\psi=|A|^2$=constとする必要がある。$\cos^2(x)$では，存在確率が一定にならない。

Figure 6: 波の位相

波　$A\exp[i(kx-\omega t)]$

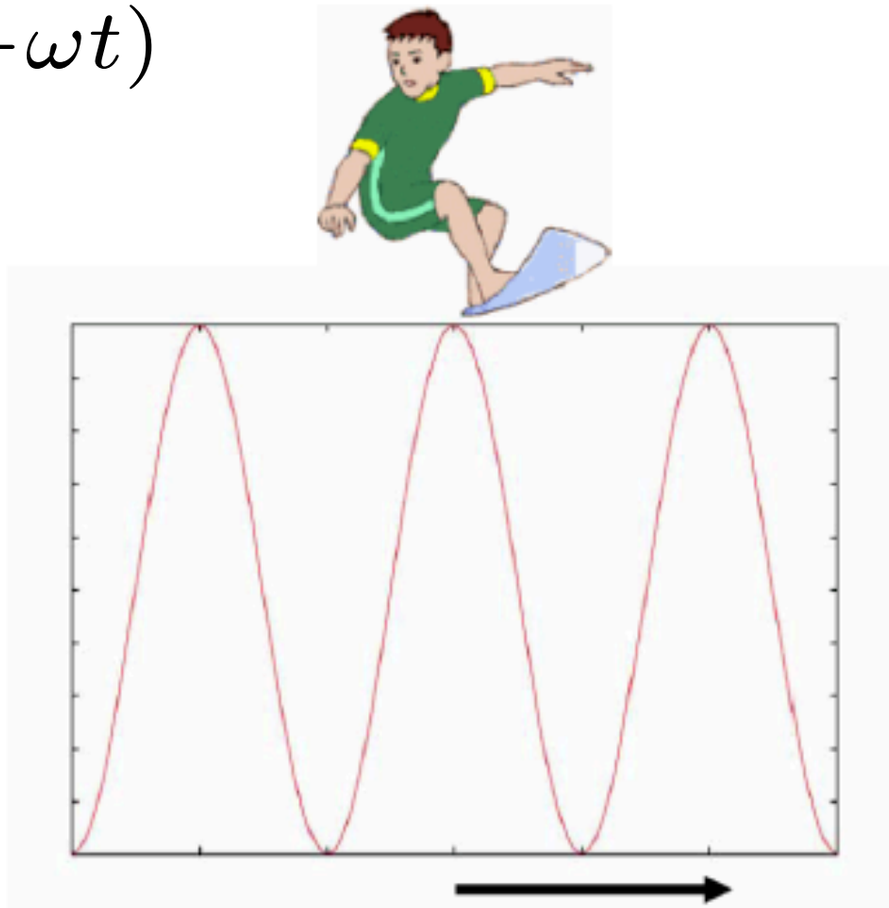
A:振幅

$(\cdots) = kx-\omega t$:位相

通常は計算の便宜のためcos(x)⇒exp(ix)と複素数の表現をとるが，量子力学の波動関数ではより本質的な意味で複素数の表現を使う。すなわち，存在確率が均一で状態を記述するために$\psi^*\psi$=|A|^2=constとする必要がある。cos^2(x)では，存在確率が一定にならない。

Figure 6: 波の位相

$e^{i(kx-\omega t)}$



波が最も高い位置にある
$\cos(kx-\omega t)$
の位相がゼロの位置がどの
ように移動するのか調べよう。

$$kx - \omega t = 0$$

$$x = \frac{\omega}{k} t$$

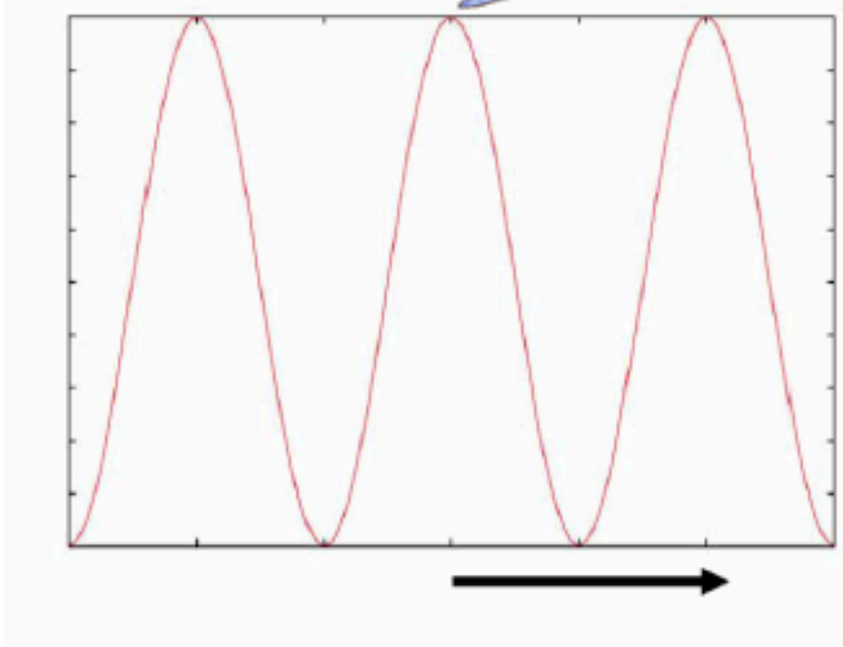
すなわち…波はω / kの速度で
$x>0$の方向に進行する。

$t=0$で$\cos(kx)$
波の一番高い位置: $kx = 0, \pm 2\pi, \ldots$
となるので,
波の波長は, $k\lambda = 2\pi$,
$k = 2\pi / \lambda$

$x<0$に進行する波は,
$e^{i(kx+\omega t)}$

Figure 7: $+x$ 方向への進行波の頂点に乗ってサーフィンする。頂点は，波の位相がゼロである。この条件から位相速度 $v = \omega/k$ が得られる。波の最高到達地点の間隔は，波長 λ である。

$e^{i(kx-\omega t)}$



波が最も高い位置にある
$\cos(kx-\omega t)$
の位相がゼロの位置がどの
ように移動するのか調べよう。

$$kx - \omega t = 0$$

$$x = \frac{\omega}{k} t$$

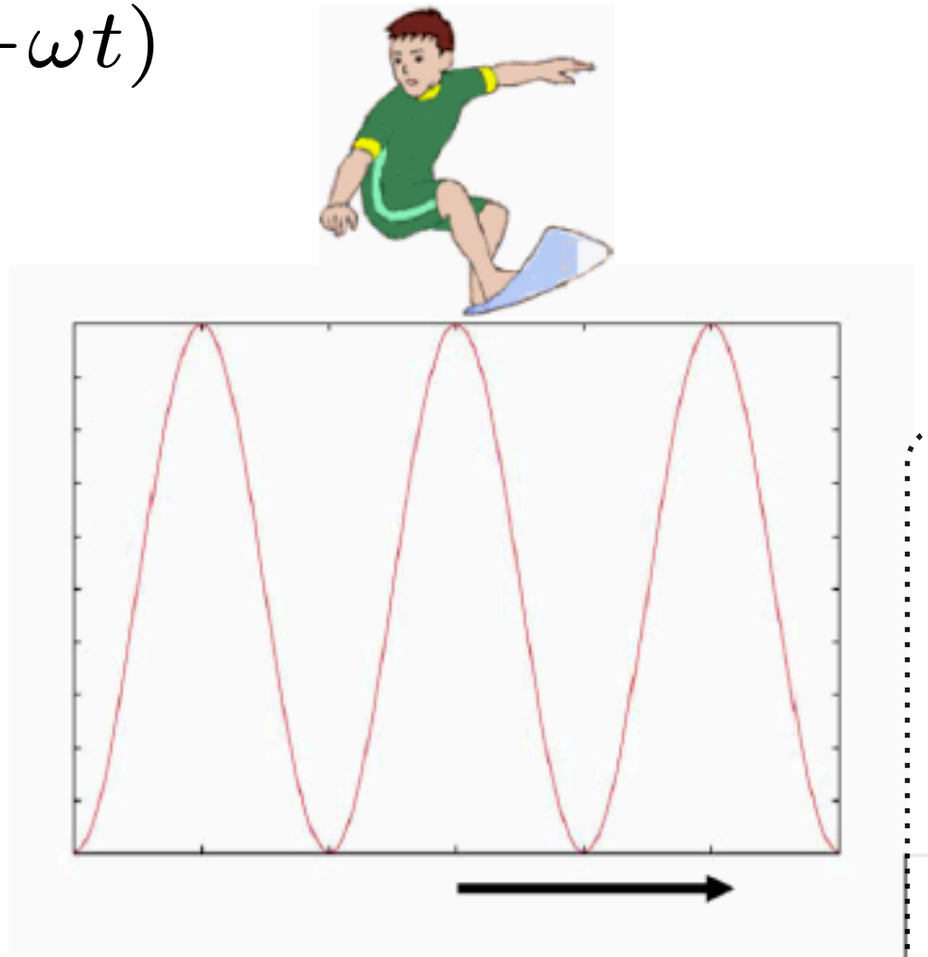
すなわち，波はω / kの速度で
$x > 0$の方向に進行する。

t = 0 で$\cos(kx)$
波の一番高い位置: $k x = 0,\ \pm 2\pi,\ \ldots$
となるので，
波の波長は，$k\lambda = 2\pi$，
$k = 2\pi / \lambda$

x < 0に進行する波は，
$e^{i(kx+\omega t)}$

Figure 7: $+x$ 方向への進行波の頂点に乗ってサーフィンする。頂点は，波の位相がゼロである。この条件から位相速度 $v = \omega/k$ が得られる。波の最高到達地点の間隔は，波長 λ である。

$e^{i(kx-\omega t)}$



波が最も高い位置にある

$\cos(kx-\omega t)$

の位相がゼロの位置がどのように移動するのか調べよう。

$$kx-\omega t = 0$$

$$x = \frac{\omega}{k}t$$

すなわち，波はω/kの速度で$x>0$の方向に進行する。

$x<0$に進行する波は，

$e^{i(kx+\omega t)}$

t = 0 で$\cos(kx)$

波の一番高い位置: $kx = 0,\ \pm 2\pi,\ \ldots$

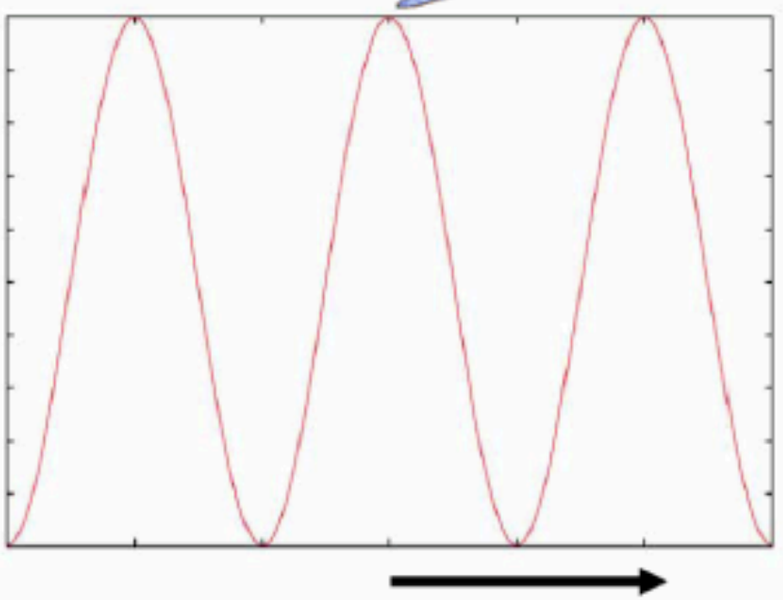
となるので，

波の波長は，$k\lambda = 2\pi$，

$k = 2\pi/\lambda$

Figure 7: $+x$ 方向への進行波の頂点に乗ってサーフィンする。頂点は，波の位相がゼロである。この条件から位相速度 $v = \omega/k$ が得られる。波の最高到達地点の間隔は，波長 λ である。

$e^{i(kx-\omega t)}$



波が最も高い位置にある

$\cos(kx-\omega t)$

の位相がゼロの位置がどのように移動するのか調べよう。

$$kx - \omega t = 0$$

$$x = \frac{\omega}{k}t$$

すなわち，波はω / kの速度で
x > 0の方向に進行する。

t = 0 で$\cos(kx)$

波の一番高い位置: $kx = 0,\ \pm 2\pi,\ \ldots$

となるので，

波の波長は，$k\lambda = 2\pi$，

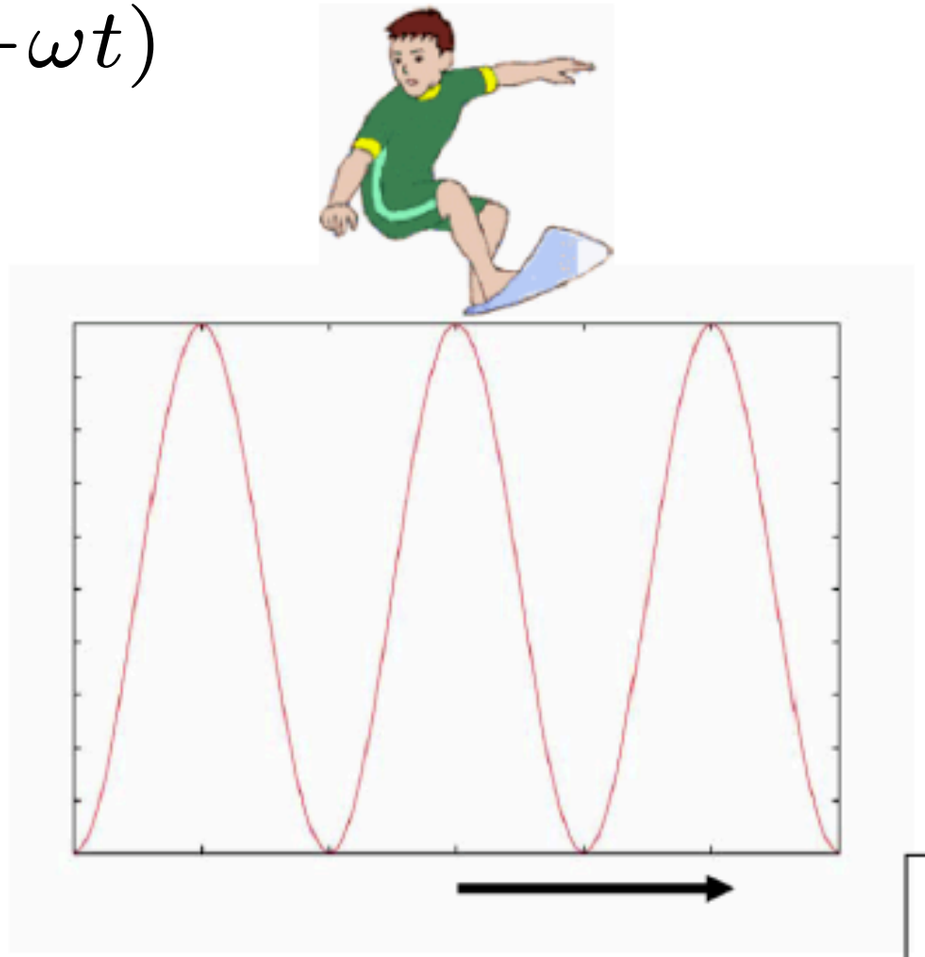
$k = 2\pi / \lambda$

x < 0に進行する波は，

$e^{i(kx+\omega t)}$

Figure 7: $+x$ 方向への進行波の頂点に乗ってサーフィンする。頂点は，波の位相がゼロである。この条件から位相速度 $v = \omega/k$ が得られる。波の最高到達地点の間隔は，波長 λ である。

$e^{i(kx-\omega t)}$



波が最も高い位置にある

$\cos(kx-\omega t)$

の位相がゼロの位置がどのように移動するのか調べよう。

$$kx - \omega t = 0$$

$$x = \frac{\omega}{k}t$$

すなわち，波はω / kの速度で
x > 0の方向に進行する。

t = 0 で$\cos(kx)$

波の一番高い位置: $kx = 0,\ \pm 2\pi,\ \ldots$

となるので，

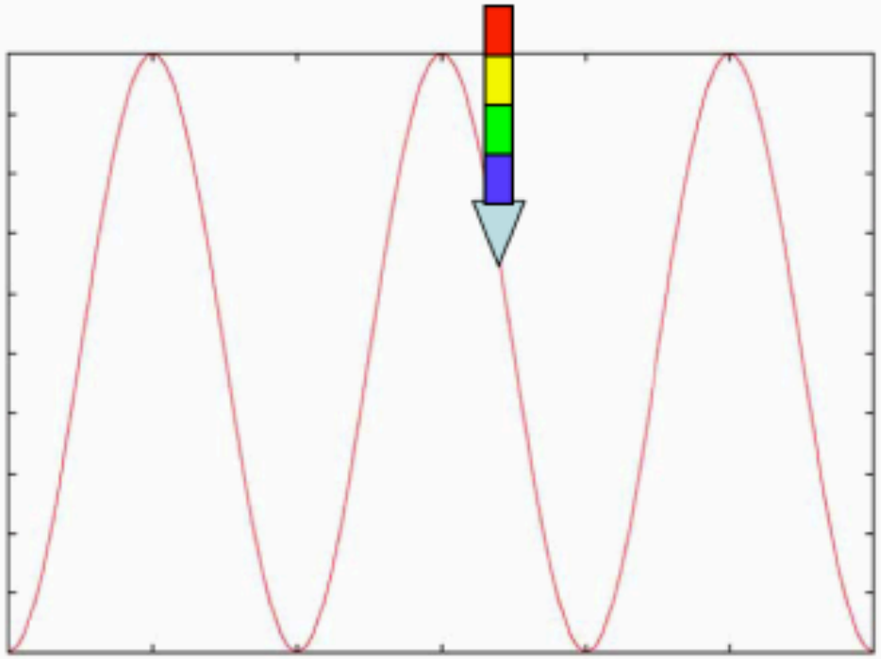
波の波長は，$k\lambda = 2\pi$，

$k = 2\pi / \lambda$

x < 0に進行する波は，

$e^{i(kx+\omega t)}$

Figure 7: $+x$ 方向への進行波の頂点に乗ってサーフィンする。頂点は，波の位相がゼロである。この条件から位相速度 $v = \omega/k$ が得られる。波の最高到達地点の間隔は，波長 λ である。



ある特定の場所にウキを浮かべて
その振動の時間変化を見よう。

$x = 0$ の点で

$$\cos(\omega t)$$

波が最大の高さになる時間は，

$$\omega t = 0, \pm 2\pi, \ldots$$

周期 $T = 2\pi/\omega$

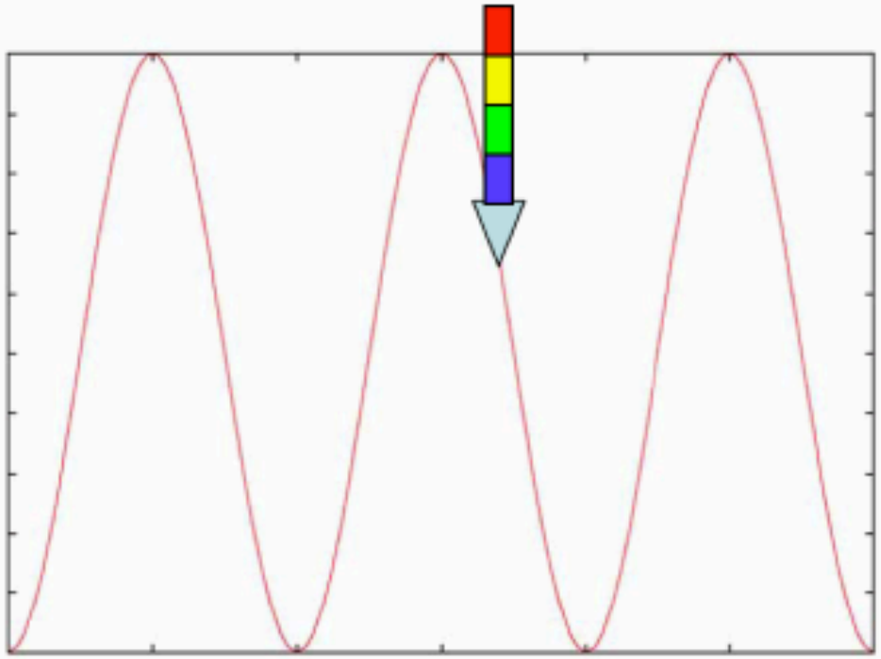
角振動数と振動数は $\omega = 2\pi\nu$

$$T = 2\pi/\omega = 1/\nu$$

波の速度（位相速度）は，$v = \omega/k = 2\pi\nu/(2\pi/\lambda) = \lambda\nu$

光の場合 $c = \omega/k = \lambda\nu$ となる。

Figure 8: ある場所における波の振動，周期，振動数，角振動数



ある特定の場所にウキを浮かべて
その振動の時間変化を見よう。
$x = 0$ の点で

$$\cos(\omega t)$$

波が最大の高さになる時間は,

$$\omega t = 0, \pm 2\pi, \ldots$$

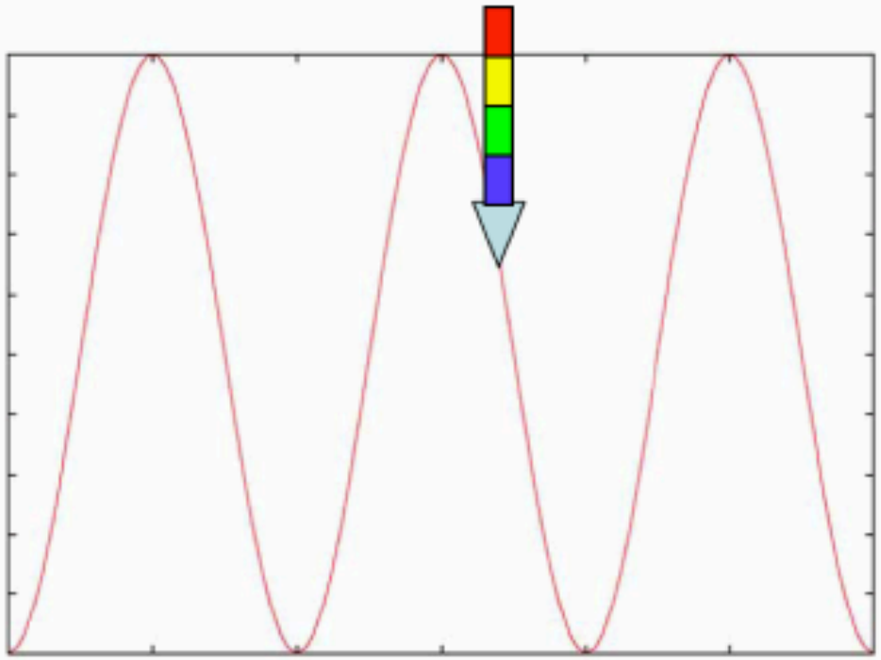
周期 $T = 2\pi/\omega$
角振動数と振動数は $\omega = 2\pi\nu$

$$T = 2\pi/\omega = 1/\nu$$

波の速度(位相速度)は, $v = \omega/k = 2\pi\nu/(2\pi/\lambda) = \lambda\nu$

光の場合 $c = \omega/k = \lambda\nu$ となる。

Figure 8: ある場所における波の振動，周期，振動数，角振動数



ある特定の場所にウキを浮かべて
その振動の時間変化を見よう。
$x = 0$ の点で

$$\cos(\omega t)$$

波が最大の高さになる時間は,

$$\omega t = 0, \pm 2\pi, \ldots$$

周期 $T = 2\pi/\omega$

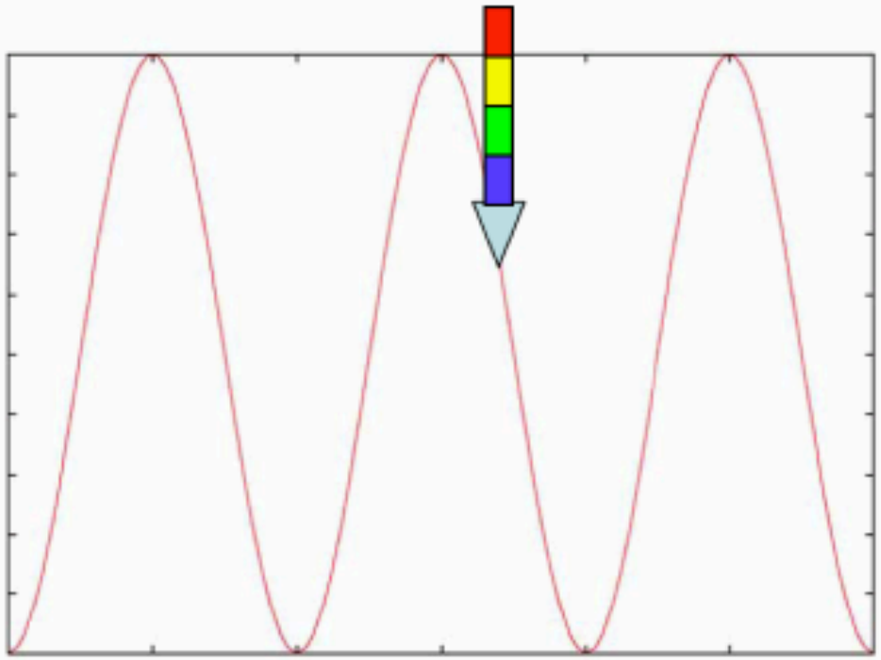
角振動数と振動数は $\omega = 2\pi\nu$

$$T = 2\pi/\omega = 1/\nu$$

波の速度(位相速度)は, $v = \omega/k = 2\pi\nu/(2\pi/\lambda) = \lambda\nu$

光の場合 $c = \omega/k = \lambda\nu$ となる。

Figure 8: ある場所における波の振動，周期，振動数，角振動数



ある特定の場所にウキを浮かべて
その振動の時間変化を見よう。
$x = 0$ の点で

$$\cos(\omega t)$$

波が最大の高さになる時間は,

$$\omega t = 0, \pm 2\pi, \ldots$$

周期 $T = 2\pi/\omega$

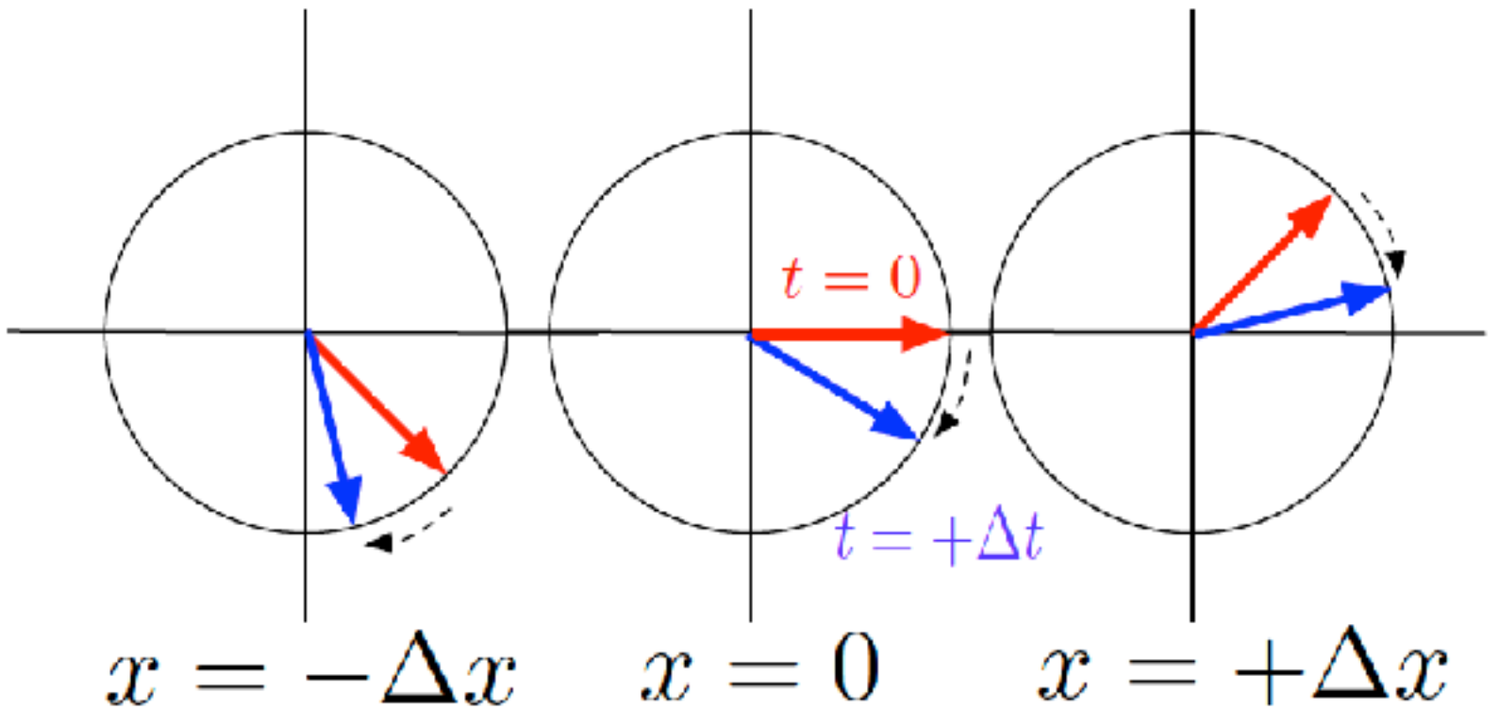
角振動数と振動数は $\omega = 2\pi\nu$

$$T = 2\pi/\omega = 1/\nu$$

波の速度(位相速度)は, $v = \omega/k = 2\pi\nu/(2\pi/\lambda) = \lambda\nu$

光の場合 $c = \omega/k = \lambda\nu$ となる。

Figure 8: ある場所における波の振動，周期，振動数，角振動数



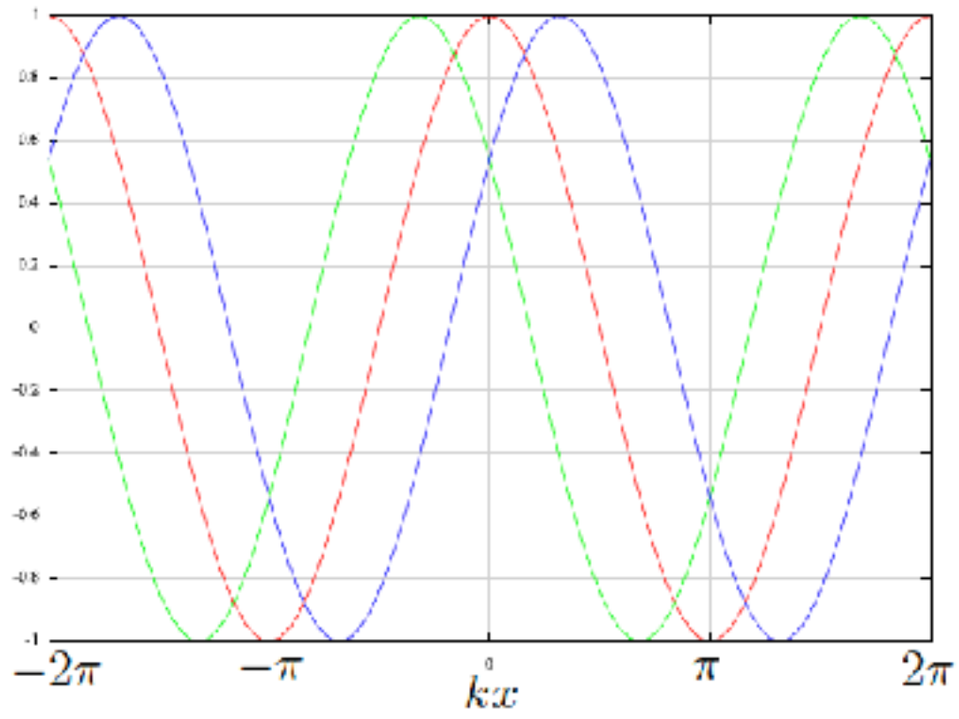
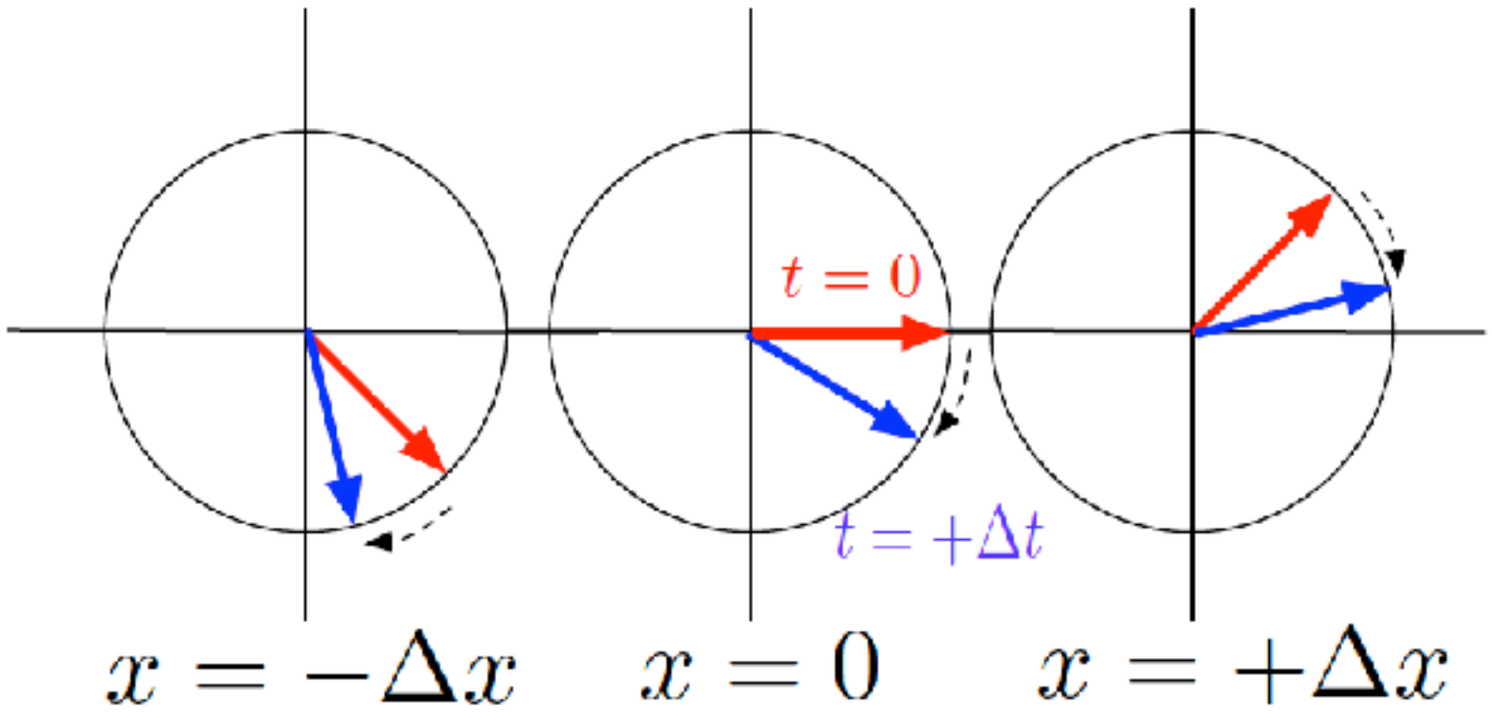


Figure 12: $+x$ 方向への進行波 $e^{i(kx-\omega t)}$. $x=0$(中央の図) および $t=0$ で, $e^0=1$ すなわち赤の矢印の位置にあったものが, $t=+\Delta t$ 後には, $e^{-i\omega\Delta t}=\cos(\omega\Delta t)-i\sin(\omega\Delta t)$ すなわち青の矢印の位置にある。この波は, 複素平面上を半径 1 で時計回りに角速度 ω で回転しているものと考えることができる。矢印の実軸上への射影を右図の赤線と青線で示した。青線は, 赤線から見て $+x$ 方向への進行波となっている。



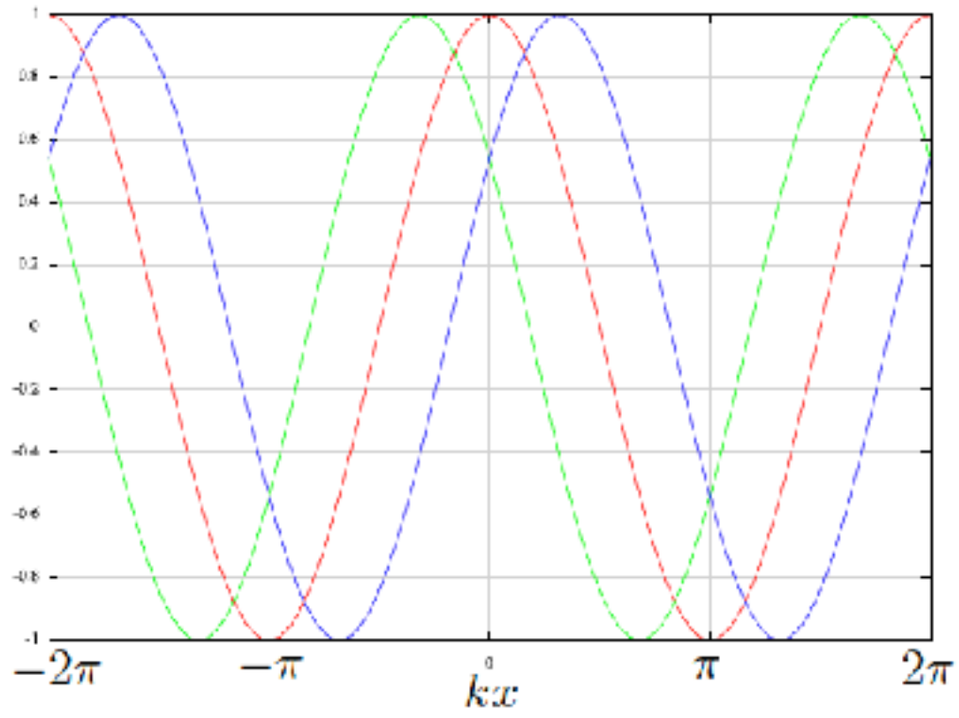
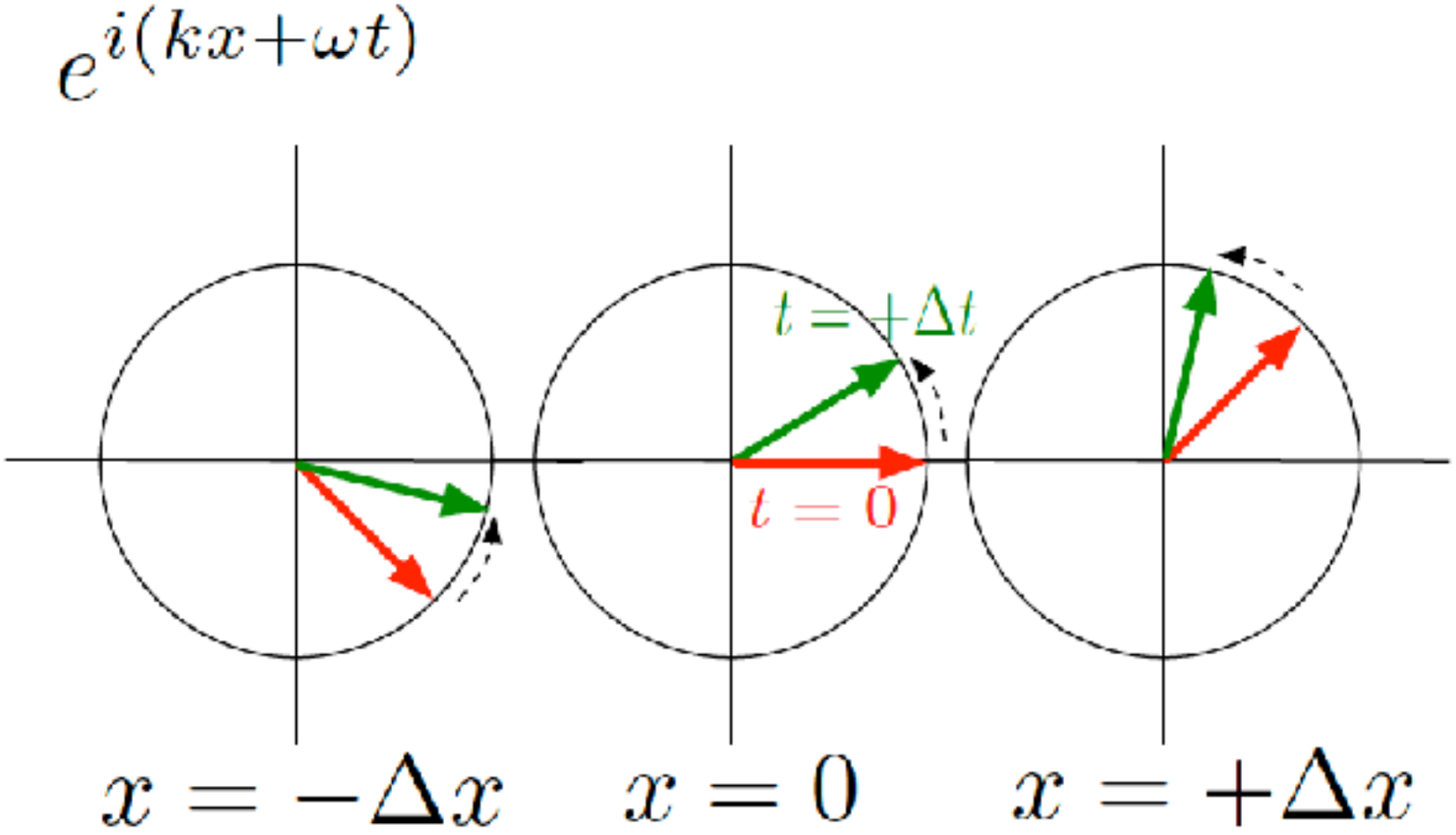


Figure 12: $+x$ 方向への進行波 $e^{i(kx-\omega l)}$. $x=0$(中央の図) および $l=0$ で, $e^0=1$ すなわち赤の矢印の位置にあったものが, $l=+\Delta l$ 後には, $e^{-i\omega\Delta l}=\cos(\omega\Delta l)-i\sin(\omega\Delta l)$ すなわち青の矢印の位置にある。この波は, 複素平面上を半径 1 で時計回りに角速度 ω で回転しているものと考えることができる。矢印の実軸上への射影を右図の赤線と青線で示した。青線は, 赤線から見て $+x$ 方向への進行波となっている。



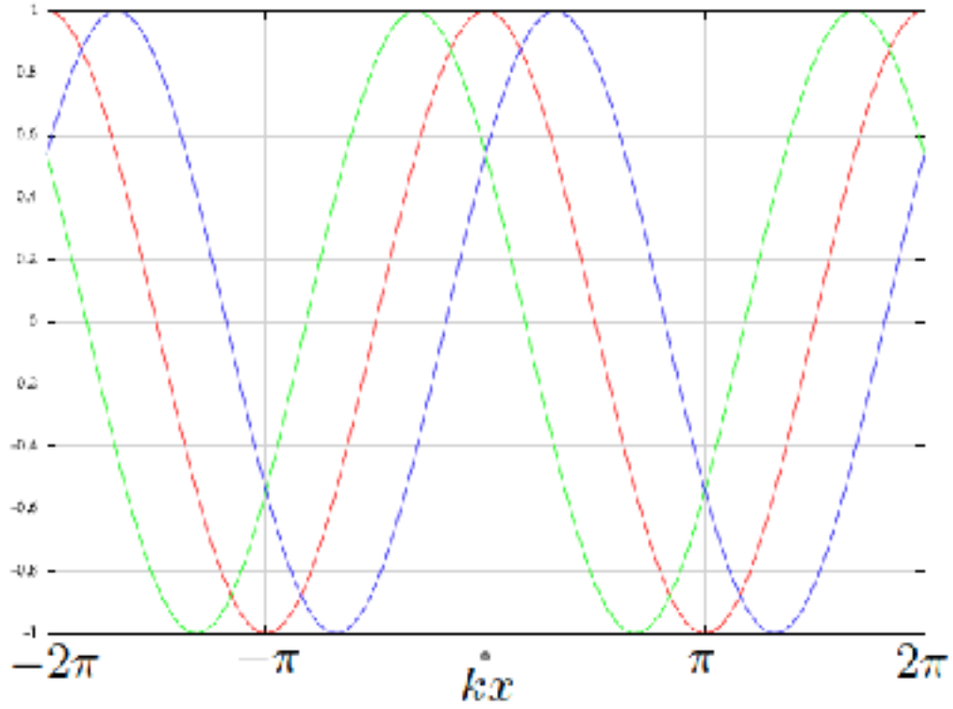


Figure 13: $-x$ 方向への進行波 $e^{i(kx+\omega t)}$ $x = 0$(中央の図) および $t = 0$ で, $e^0 = 1$ すなわち赤の矢印の位置にあったものが，$t = +\Delta t$ 後には，$e^{i\omega\Delta t} = \cos(\omega\Delta t) + i\sin(\omega\Delta t)$ すなわち緑の矢印の位置にある。この波は，複素平面上を半径 1 で反時計回りに角速度 ω で回転しているものと考えることができる。矢印の実軸上への射影を右図の赤線と緑線で示した。緑線は，赤線から見て $-x$ 方向への進行波となっている。

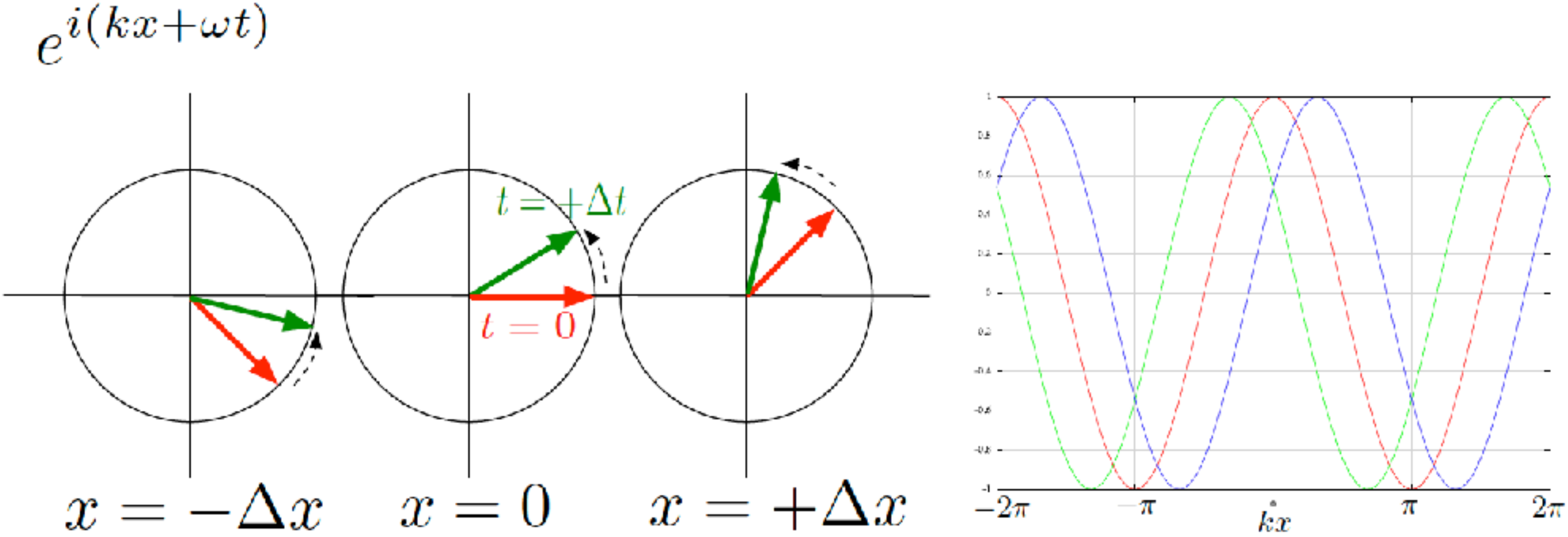


Figure 13: $-x$ 方向への進行波 $e^{i(kx+\omega t)}x = 0$(中央の図) および $t = 0$ で, $e^0 = 1$ すなわち赤の矢印の位置にあったものが，$t = +\Delta t$ 後には，$e^{i\omega\Delta t} = \cos(\omega\Delta t) + i\sin(\omega\Delta t)$ すなわち緑の矢印の位置にある。この波は，複素平面上を半径 1 で反時計回りに角速度 ω で回転しているものと考えることができる。矢印の実軸上への射影を右図の赤線と緑線で示した。緑線は，赤線から見て $-x$ 方向への進行波となっている。

3　$e^{\pm i(kx-\omega t)}$ は波動方程式の解となるのか？

$e^{\pm i(kx-\omega t)}$ を t で二階微分すると $-\omega^2 e^{\pm i(kx-\omega t)}$ に，$e^{\pm i(kx-\omega t)}$ を x で二階微分すると $-k^2 e^{\pm i(kx-\omega t)}$ になる。波動方程式は，$-\omega^2 = -v^2 k^2$ となり，$v = \omega/k$ が得られる。これは，前節での考察と一致する。

3　$e^{\pm i(kx-\omega t)}$ は波動方程式の解となるのか？

$e^{\pm i(kx-\omega t)}$ を t で二階微分すると $-\omega^2 e^{\pm i(kx-\omega t)}$ に，$e^{\pm i(kx-\omega t)}$ を x で二階微分すると $-k^2 e^{\pm i(kx-\omega t)}$ になる。波動方程式は，$-\omega^2 = -v^2k^2$ となり，$v = \omega/k$ が得られる。これは，前節での考察と一致する。

4　波動方程式の変数分離解

教科書2.2

波動方程式を，x と t が変数分離可能であるとする。

$$u(x,t) \;=\; X(x)T(t) \tag{22}$$

この解を波動方程式に代入すると

$$X(x)\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \;=\; v^2 T(t)\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \tag{23}$$

$$\frac{1}{X}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \;=\; \frac{1}{v^2 T}\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \tag{24}$$

左辺は t のみの関数，右辺は x のみの関数であるのでそれぞれはある定数 K に等しい。すなわち，以下のようになる。

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \;=\; KX \tag{25}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \;=\; Kv^2 T \tag{26}$$

4　波動方程式の変数分離解

教科書2.2

波動方程式を，x と t が変数分離可能であるとする。

$$u(x,t) = X(x)T(t) \tag{22}$$

この解を波動方程式に代入すると

$$X(x)\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = v^2 T(t)\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \tag{23}$$

$$\frac{1}{X}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2 T}\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \tag{24}$$

左辺は t のみの関数，右辺は x のみの関数であるのでそれぞれはある定数 K に等しい。すなわち，以下のようになる。

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = KX \tag{25}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = Kv^2 T \tag{26}$$

4　波動方程式の変数分離解

教科書2.2

波動方程式を，x と t が変数分離可能であるとする。

$$u(x,t) = X(x)T(t) \tag{22}$$

この解を波動方程式に代入すると

$$X(x)\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = v^2 T(t)\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \tag{23}$$

$$\frac{1}{X}\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2 T}\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} \tag{24}$$

左辺は t のみの関数，右辺は x のみの関数であるのでそれぞれはある定数 K に等しい。すなわち，以下のようになる。

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = KX \tag{25}$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = Kv^2 T \tag{26}$$

今，ある長さLの弦を考えその波動方程式を解く。$x=0,L$で

$$u(x=0,t)=0, \quad u(x=L,t)=0 \tag{27}$$

$T(t)$は常にゼロということはないので，

$$X(x=0)=0, \quad X(x=L)=0 \tag{28}$$

となる。これは弦の境界の条件なので，**境界条件**という。

今，ある長さLの弦を考えその波動方程式を解く。$x = 0, L$で

$$u(x = 0, t) = 0, \quad u(x = L, t) = 0 \tag{27}$$

$T(t)$は常にゼロということはないので，

$$X(x = 0) = 0, \quad X(x = L) = 0 \tag{28}$$

となる。これは弦の境界の条件なので，**境界条件**という。

4.1 $K = 0$ の場合

$X' = A, X = Ax + B$ となる。境界条件を満たすのは，$A = B = 0$ のみであり，自明な (trivial) 解となる。

4.2 $K > 0$ の場合

$K = \beta^2$ であるとしよう。

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = \beta^2 X \tag{29}$$

この方程式の一般解は，

$$X(x) = c_1 e^{\beta x} + c_2 e^{-\beta x} \tag{30}$$

である。この場合においても，境界条件を満たすのは $c_1 = c_2 = 0$ の自明な解となる。なぜなら，

$$X(0) = c_1 + c_2 = 0 \tag{31}$$

$$X(L) = c_1 e^{\beta L} + c_2 e^{-\beta L} = 0 \tag{32}$$

$$c_1 (e^{\beta L} - e^{-\beta L}) \neq 0 \tag{33}$$

となるからである。

4.2 $K > 0$ の場合

$K = \beta^2$ であるとしよう。

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = \beta^2 X \tag{29}$$

この方程式の一般解は,

$$X(x) = c_1 e^{\beta x} + c_2 e^{-\beta x} \tag{30}$$

である。この場合においても，境界条件を満たすのは $c_1 = c_2 = 0$ の自明な解となる。なぜなら,

$$X(0) = c_1 + c_2 = 0 \tag{31}$$

$$X(L) = c_1 e^{\beta L} + c_2 e^{-\beta L} = 0 \tag{32}$$

$$c_1(e^{\beta L} - e^{-\beta L}) \neq 0 \tag{33}$$

となるからである。

4.2 $K > 0$ の場合

$K = \beta^2$ であるとしよう。

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = \beta^2 X \tag{29}$$

この方程式の一般解は,

$$X(x) = c_1 e^{\beta x} + c_2 e^{-\beta x} \tag{30}$$

である。この場合においても，境界条件を満たすのは $c_1 = c_2 = 0$ の自明な解となる。なぜなら,

$$X(0) = c_1 + c_2 = 0 \tag{31}$$

$$X(L) = c_1 e^{\beta L} + c_2 e^{-\beta L} = 0 \tag{32}$$

$$c_1(e^{\beta L} - e^{-\beta L}) \neq 0 \tag{33}$$

となるからである。

4.3 $K < 0$ の場合

$K = -\beta^2$ であるとしよう。

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\beta^2 X \tag{34}$$

この方程式の一般解は,

$$X(x) = c_1 e^{i\beta x} + c_2 e^{-i\beta x} \tag{35}$$

である。この場合においても，境界条件は,

$$X(0) = c_1 + c_2 = 0 \tag{36}$$

$$X(L) = c_1 e^{i\beta L} + c_2 e^{-i\beta L} = 0 \tag{37}$$

$$c_1(e^{i\beta L} - e^{-i\beta L}) = c_1[2i\sin(\beta L)] = 0 \tag{38}$$

$$\beta = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, ... \tag{39}$$

4.3 $K < 0$ の場合

$K = -\beta^2$ であるとしよう。

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\beta^2 X \tag{34}$$

この方程式の一般解は,

$$X(x) = c_1 e^{i\beta x} + c_2 e^{-i\beta x} \tag{35}$$

である。この場合においても，境界条件は,

$$X(0) = c_1 + c_2 = 0 \tag{36}$$

$$X(L) = c_1 e^{i\beta L} + c_2 e^{-i\beta L} = 0 \tag{37}$$

$$c_1(e^{i\beta L} - e^{-i\beta L}) = c_1[2i\sin(\beta L)] = 0 \tag{38}$$

$$\beta = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, ... \tag{39}$$

4.3 $K < 0$ の場合

$K = -\beta^2$ であるとしよう。

$$\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = -\beta^2 X \tag{34}$$

この方程式の一般解は,

$$X(x) = c_1 e^{i\beta x} + c_2 e^{-i\beta x} \tag{35}$$

である。この場合においても，境界条件は,

$$X(0) = c_1 + c_2 = 0 \tag{36}$$

$$X(L) = c_1 e^{i\beta L} + c_2 e^{-i\beta L} = 0 \tag{37}$$

$$c_1(e^{i\beta L} - e^{-i\beta L}) = c_1[2i\sin(\beta L)] = 0 \tag{38}$$

$$\beta = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, ... \tag{39}$$

$n = 0$の場合は，自明な解となるので

$$X(x) = c_1[e^{n\pi ix/L} - e^{-n\pi ix/L}], \quad n = \pm 1, \pm 2, ... \tag{40}$$

$$= 2ic_1 \sin(\frac{n\pi}{L}x) = C\sin(\frac{n\pi}{L}x), \quad n = 1, 2, 3, ... \tag{41}$$

$$X_n(x) = C_n \sin(\frac{n\pi}{L}x), \quad n = 1, 2, 3, ... \tag{42}$$

最後の式で，X は実数であることを用いた[1]。

nはいわゆる**モード**を表し，X_nのいくつかを図示する。モードの重ねあわせもまた波動方程式の解になる。

[1]すなわち，c_1 は純虚数である

$n = 0$の場合は，自明な解となるので

$$X(x) = c_1[e^{n\pi ix/L} - e^{-n\pi ix/L}], \quad n = \pm 1, \pm 2, ... \tag{40}$$

$$= 2ic_1 \sin(\frac{n\pi}{L}x) = C \sin(\frac{n\pi}{L}x), \quad n = 1, 2, 3, ... \tag{41}$$

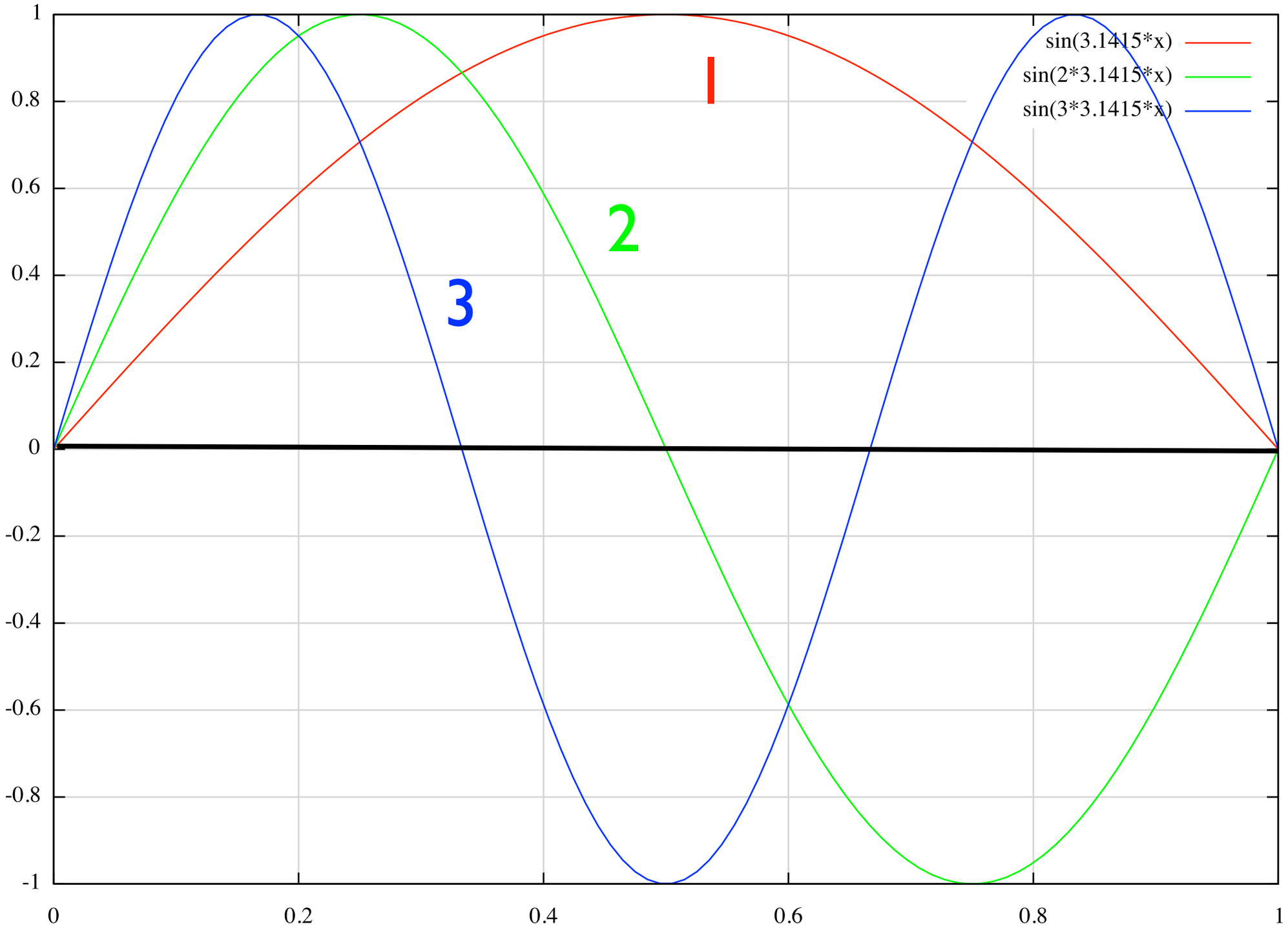
$$X_n(x) = C_n \sin(\frac{n\pi}{L}x), \quad n = 1, 2, 3, ... \tag{42}$$

最後の式で，Xは実数であることを用いた[1]。

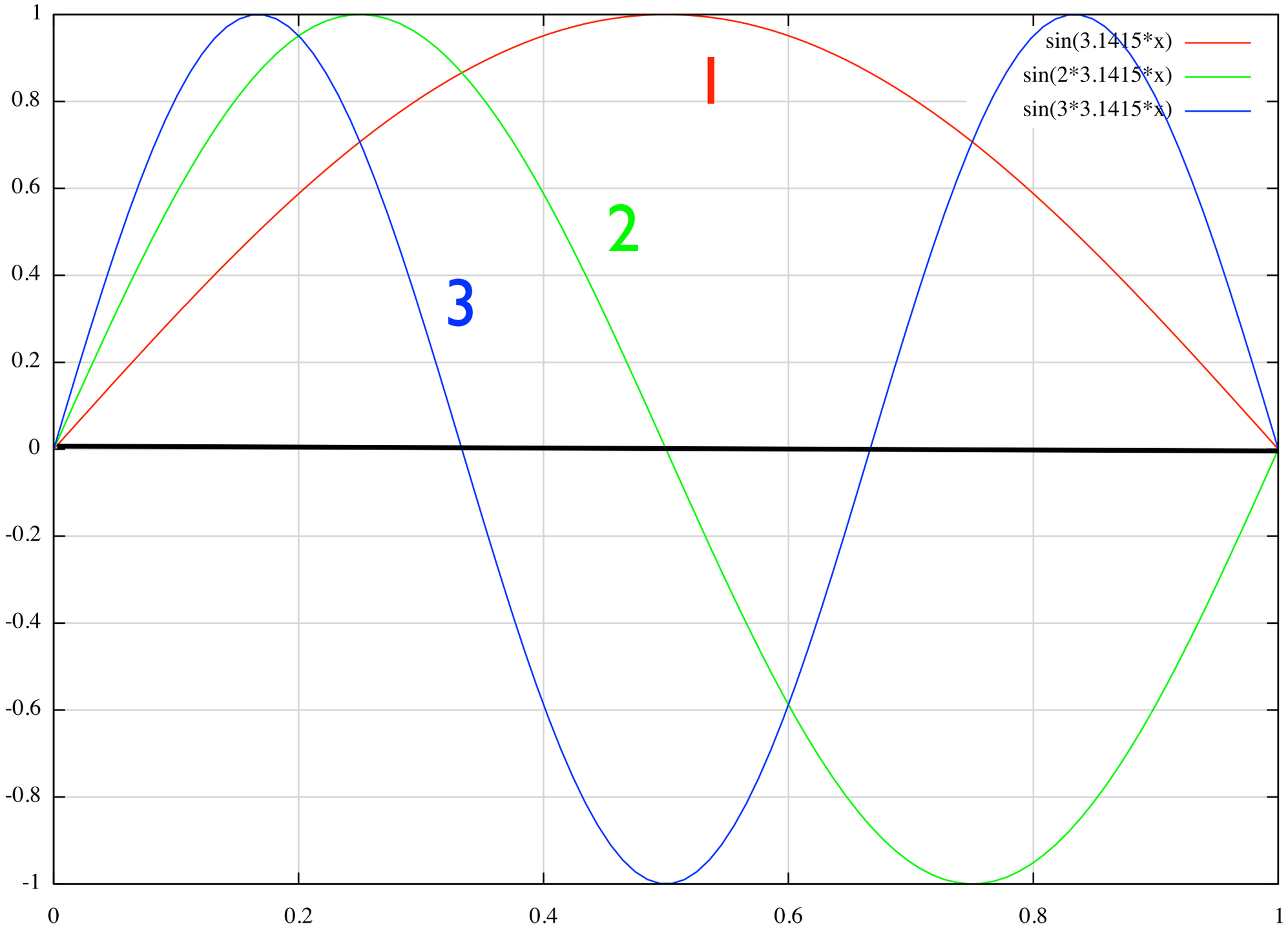
nはいわゆる**モード**を表し，X_nのいくつかを図示する。モードの重ねあわせもまた波動方程式の解になる。

---

[1]すなわち，c_1は純虚数である


sin(3.1415*x)
sin(2*3.1415*x)
sin(3*3.1415*x)
1
2
3
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1

節の数＝n-1


sin(3.1415*x)
sin(2*3.1415*x)
sin(3*3.1415*x)
1
2
3
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1

Tについては，境界条件がない。

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = -(\beta v)^2 T = -\frac{(n\pi v)^2}{L^2} T = -\omega_n^2 T \tag{43}$$

$$\omega_n = \frac{n\pi v}{L} \tag{44}$$

この方程式の一般解は，

$$T_n(l) = D_n e^{i\omega_n t} + G_n e^{-i\omega_n t} \tag{45}$$

$t = 0$の条件:

$$T_n(t=0) = D_n + G_n = B_n \cos\delta = \frac{B_n}{2}(e^{i\delta} + e^{-i\delta}) \tag{46}$$

Tについては，境界条件がない。

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = -(\beta v)^2 T = -\frac{(n\pi v)^2}{L^2} T = -\omega_n^2 T \tag{43}$$

$$\omega_n = \frac{n\pi v}{L} \tag{44}$$

この方程式の一般解は，

$$T_n(l) = D_n e^{i\omega_n t} + G_n e^{-i\omega_n t} \tag{45}$$

$t = 0$の条件:

$$T_n(t=0) = D_n + G_n = B_n \cos\delta = \frac{B_n}{2}(e^{i\delta} + e^{-i\delta}) \tag{46}$$

Tについては，境界条件がない。

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = -(\beta v)^2 T = -\frac{(n\pi v)^2}{L^2} T = -\omega_n^2 T \tag{43}$$

$$\omega_n = \frac{n\pi v}{L} \tag{44}$$

この方程式の一般解は，

$$T_n(t) = D_n e^{i\omega_n t} + G_n e^{-i\omega_n t} \tag{45}$$

$t = 0$の条件:

$$T_n(t=0) = D_n + G_n = B_n \cos\delta = \frac{B_n}{2}(e^{i\delta} + e^{-i\delta}) \tag{46}$$

Tについては，境界条件がない。

$$\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} = -(\beta v)^2 T = -\frac{(n\pi v)^2}{L^2} T = -\omega_n^2 T \tag{43}$$

$$\omega_n = \frac{n\pi v}{L} \tag{44}$$

この方程式の一般解は，

$$T_n(t) = D_n e^{i\omega_n t} + G_n e^{-i\omega_n t} \tag{45}$$

$t = 0$の条件:

$$T_n(t=0) = D_n + G_n = B_n \cos\delta = \frac{B_n}{2}(e^{i\delta} + e^{-i\delta}) \tag{46}$$

If we set

$$D_n = \frac{B_n}{2} e^{i\delta}, \quad G_n = \frac{B_n}{2} e^{-i\delta} \tag{47}$$

$$\tag{48}$$

we can get the same phase,

$$T_n(t) = \frac{B_n}{2}[e^{i(\omega_n t+\delta)} + e^{-i(\omega_n t+\delta)}] = B_n \cos(\omega_n t + \delta) \tag{49}$$

$$\tag{50}$$

従って，$u_n(x,t)$は，

$$u_n(x,t) = X_n(x)T_n(t) = C_n \sin(\frac{n\pi}{L}x) B_n \cos(\omega_n t) = A_n \sin(\frac{n\pi}{L}x)\cos(\omega_n t),$$
$$n = 1, 2, 3, ... \tag{51}$$

各$u_n(x,t)$が波動方程式の解であるので，その重ね合わせ(superposition)もまた解となる。従って波動方程式の解$u(x,t)$は

$$u(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} u_n(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(\frac{n\pi}{L}x)\cos(\omega_n t) \tag{52}$$

となる。

If we set (47)

$$D_n = \frac{B_n}{2}e^{i\delta}, \quad G_n = \frac{B_n}{2}e^{-i\delta} \tag{48}$$

we can get the same phase, (49)

$$T_n(t) = \frac{B_n}{2}[e^{i(\omega_n t+\delta)} + e^{-i(\omega_n t+\delta)}] = B_n \cos(\omega_n t + \delta) \tag{50}$$

従って，$u_n(x,t)$ は，

$$u_n(x,t) = X_n(x)T_n(t) = C_n \sin(\frac{n\pi}{L}x)B_n \cos(\omega_n t) = A_n \sin(\frac{n\pi}{L}x)\cos(\omega_n t),$$
$$n = 1, 2, 3, ... \tag{51}$$

各 $u_n(x,t)$ が波動方程式の解であるので，その重ね合わせ (superposition) もまた解となる。従って波動方程式の解 $u(x,t)$ は

$$u(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} u_n(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(\frac{n\pi}{L}x)\cos(\omega_n t) \tag{52}$$

となる。

If we set (47)

$$D_n = \frac{B_n}{2} e^{i\delta}, \quad G_n = \frac{B_n}{2} e^{-i\delta} \tag{48}$$

we can get the same phase, (49)

$$T_n(t) = \frac{B_n}{2}[e^{i(\omega_n t+\delta)} + e^{-i(\omega_n t+\delta)}] = B_n \cos(\omega_n t + \delta) \tag{50}$$

従って，$u_n(x,t)$ は，

$$u_n(x,t) = X_n(x)T_n(t) = C_n \sin(\frac{n\pi}{L}x) B_n \cos(\omega_n t) = A_n \sin(\frac{n\pi}{L}x) \cos(\omega_n t),$$
$$n = 1, 2, 3, ... \tag{51}$$

各 $u_n(x,t)$ が波動方程式の解であるので，その重ね合わせ (superposition) もまた解となる。従って波動方程式の解 $u(x,t)$ は

$$u(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} u_n(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(\frac{n\pi}{L}x) \cos(\omega_n t) \tag{52}$$

となる。

If we set (47)

$$D_n = \frac{B_n}{2}e^{i\delta}, \quad G_n = \frac{B_n}{2}e^{-i\delta} \tag{48}$$

we can get the same phase, (49)

$$T_n(t) = \frac{B_n}{2}[e^{i(\omega_n t+\delta)} + e^{-i(\omega_n t+\delta)}] = B_n \cos(\omega_n t + \delta) \tag{50}$$

従って，$u_n(x,t)$ は，

$$u_n(x,t) = X_n(x)T_n(t) = C_n \sin(\frac{n\pi}{L}x)B_n \cos(\omega_n t) = A_n \sin(\frac{n\pi}{L}x)\cos(\omega_n t),$$
$$n = 1, 2, 3, ... \tag{51}$$

各 $u_n(x,t)$ が波動方程式の解であるので，その重ね合わせ (superposition) もまた解となる。従って波動方程式の解 $u(x,t)$ は

$$u(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} u_n(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(\frac{n\pi}{L}x)\cos(\omega_n t) \tag{52}$$

となる。

If we set (47)

$$D_n = \frac{B_n}{2}e^{i\delta}, \quad G_n = \frac{B_n}{2}e^{-i\delta} \tag{48}$$

we can get the same phase, (49)

$$T_n(t) = \frac{B_n}{2}[e^{i(\omega_n t+\delta)} + e^{-i(\omega_n t+\delta)}] = B_n \cos(\omega_n t + \delta) \tag{50}$$

従って，$u_n(x,t)$ は，

$$u_n(x,t) = X_n(x)T_n(t) = C_n \sin(\frac{n\pi}{L}x)B_n \cos(\omega_n t) = A_n \sin(\frac{n\pi}{L}x)\cos(\omega_n t), \quad n = 1,2,3,... \tag{51}$$

各 $u_n(x,t)$ が波動方程式の解であるので，その重ね合わせ (superposition) もまた解となる。従って波動方程式の解 $u(x,t)$ は

$$u(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} u_n(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(\frac{n\pi}{L}x)\cos(\omega_n t) \tag{52}$$

となる。

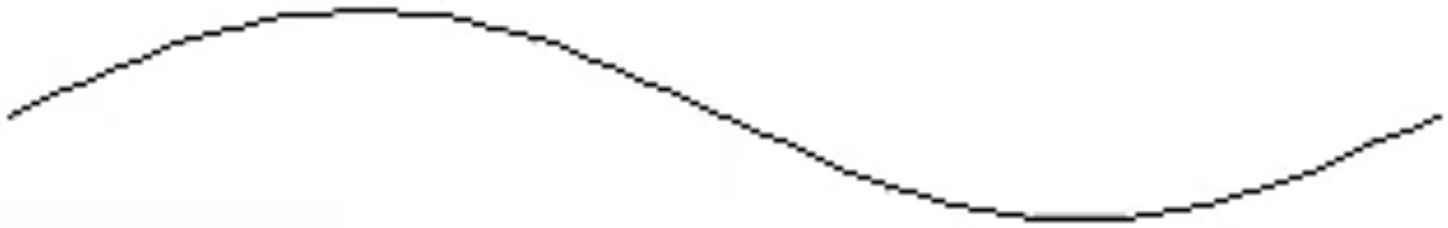
弦の振動　アニメーション

$$X_n(x) = C_n \sin(n\pi x/L)$$

$n = 1$

Fundamental: frequency f, tuned note of string

$n = 2$



Second harmonic: frequency 2 f, one octave higher

$n = 3$

Third harmonic: frequency 3 f, one octave and a fifth higher

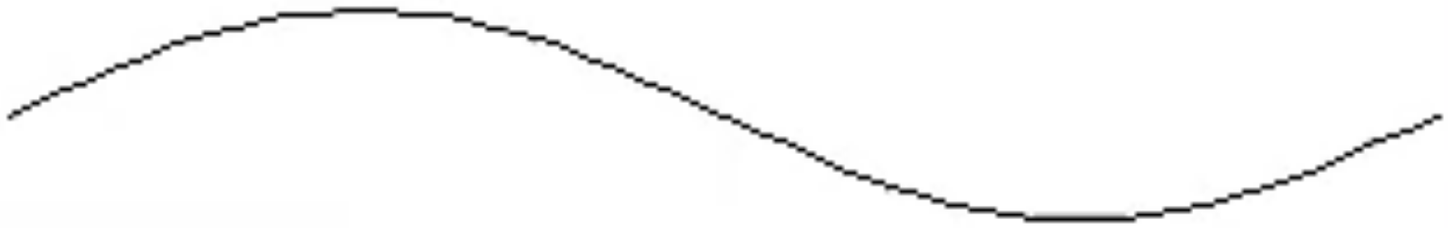
弦の振動　アニメーション

$$X_n(x) = C_n \sin(n\pi x/L)$$

$n = 1$

Fundamental: frequency f, tuned note of string

$n = 2$



Second harmonic: frequency 2 f, one octave higher

$n = 3$

Third harmonic: frequency 3 f, one octave and a fifth higher

弦の振動　アニメーション

$$T_n(t) = B_n \cos(\omega_n t + \delta)$$

$$X_n(x) = C_n \sin(n\pi x/L)$$

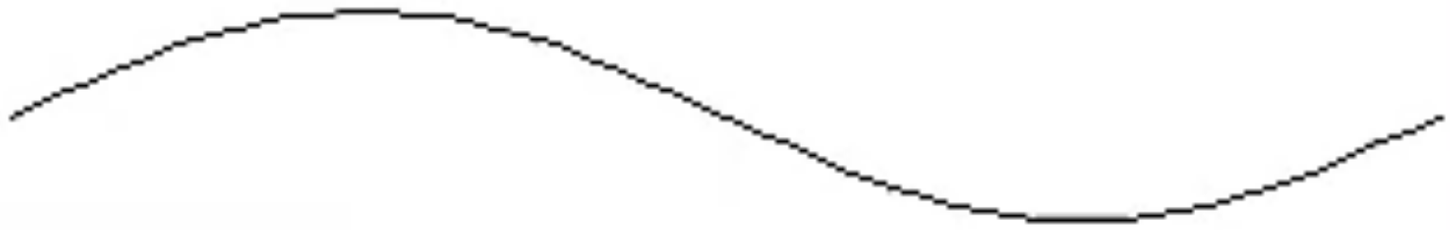
$$\omega_n = n\frac{\pi v}{L} = n\omega_0$$

$n = 1$

ω_0

Fundamental: frequency f, tuned note of string

$n = 2$



$2\omega_0$

Second harmonic: frequency 2 f, one octave higher

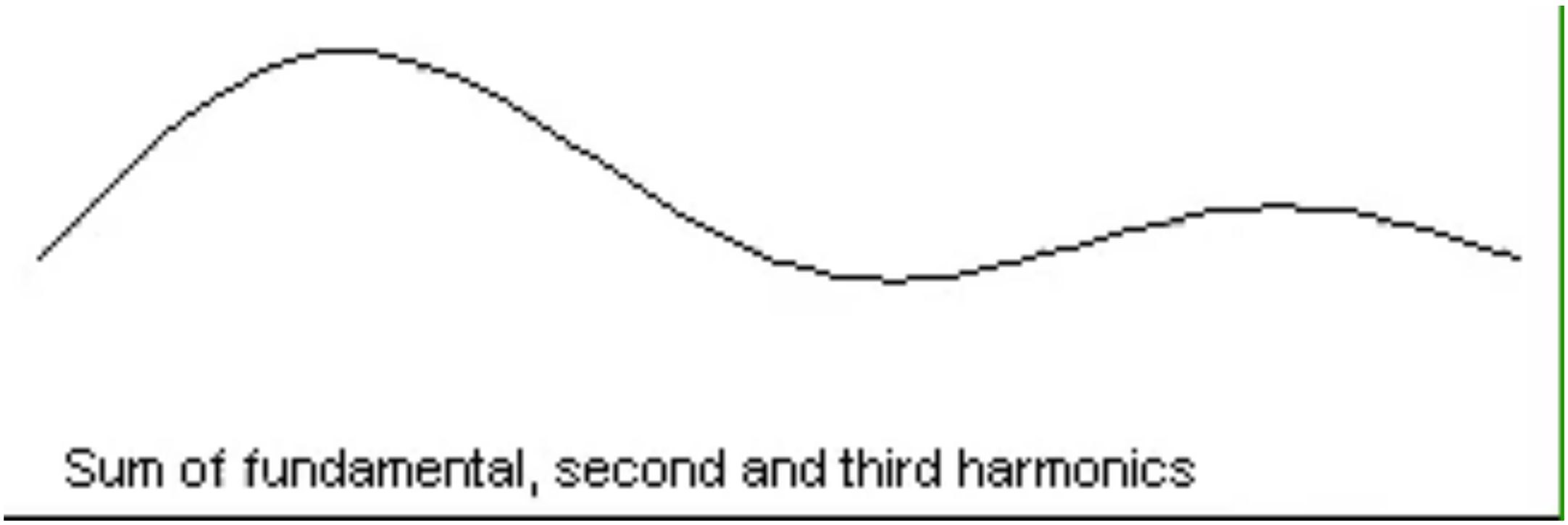
$n = 3$

$3\omega_0$

Third harmonic: frequency 3 f, one octave and a fifth higher

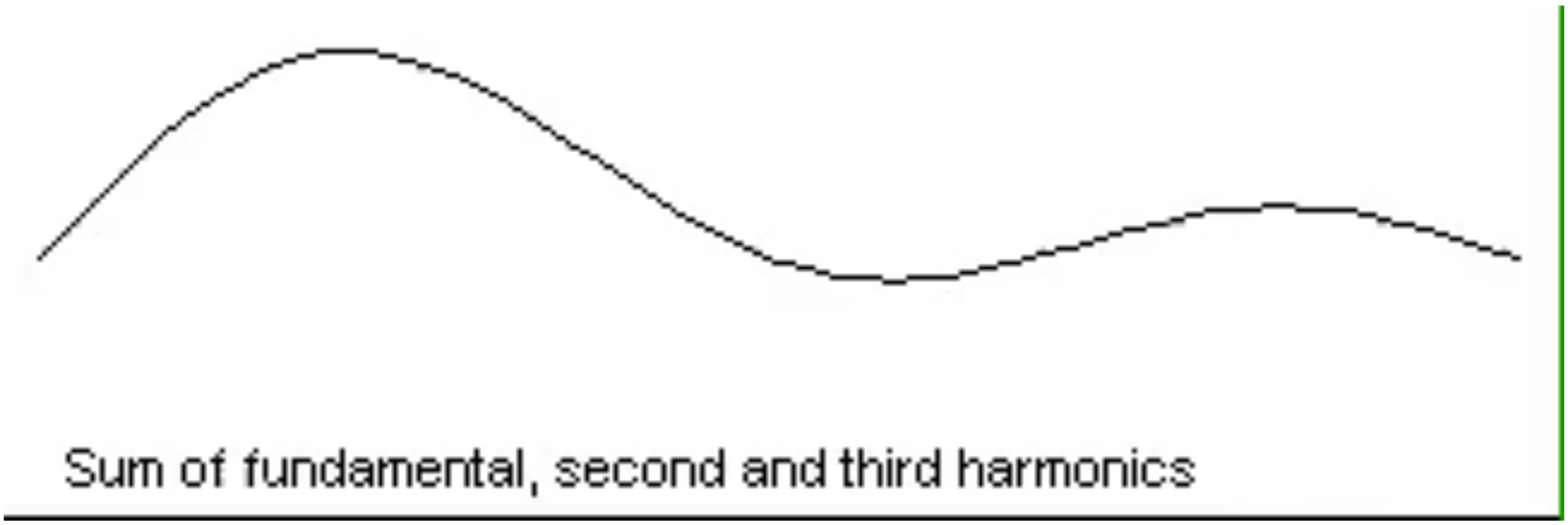
$$u(x,t) \quad = \quad \sum_{n=1}^{\infty} u_n(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(\frac{n\pi}{L}x)\cos(\omega_n t)$$

n =1, 2, 3



$$u(x,t) \quad = \quad \sum_{n=1}^{\infty} u_n(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(\frac{n\pi}{L}x)\cos(\omega_n t)$$

n =1, 2, 3



5　３次元の波

5.1　平面波 (plane wave)

波の進む方向に向きをもち大きさ$2\pi/\lambda$のベクトルを**波数ベクトル**$\mathbf{k}$としよう。１次元の波$\cos(kx-\omega t)$で波の最大振幅は位相がゼロである線が$\pm x$方向に進行するとみなせたように、３次元では位相がゼロである面が$\pm\mathbf{k}$方向に進行すると見なせる。この波を**平面波**という。波数ベクトルに垂直な面内のベクトル$\mathbf{r}$を表す方程式は、

$$\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}=0 \tag{53}$$

$$k_x x+k_y y+k_z z=0 \tag{54}$$

である。したがって、３次元の平面波は

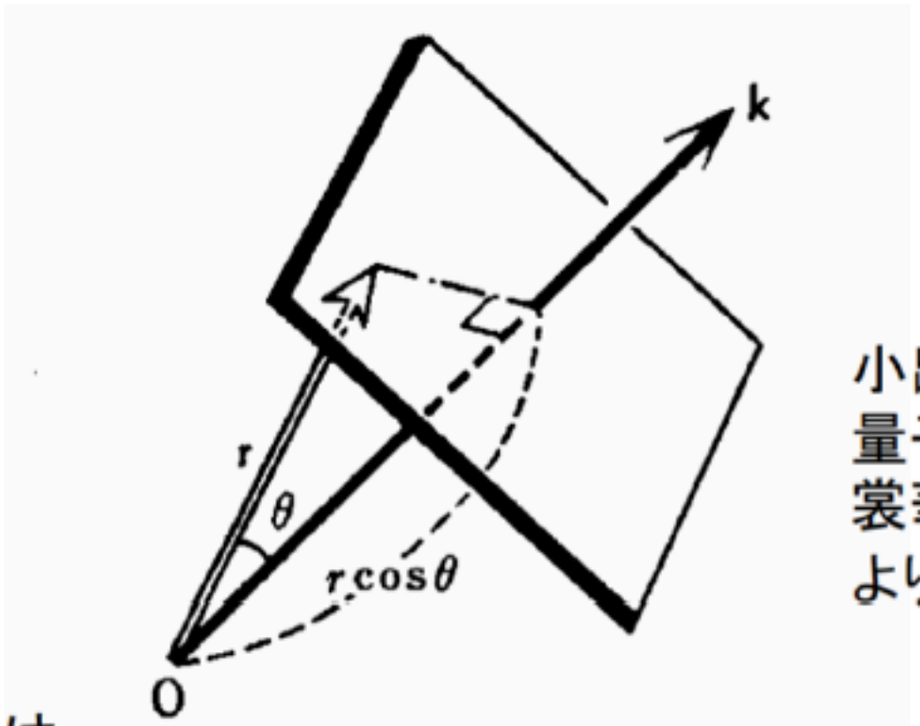
$$u(\mathbf{r},t) \;=\; A\exp[i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}\mp\omega t)] \tag{55}$$

とあらわされる。

位相Xと波束$u=f(X)$より波動方程式を導こう。

$$X \;=\; k_x x+k_y y+k_z z\mp\omega t \tag{56}$$

平面波：Plane wave　$\exp[i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)]$



小出昭一郎
量子論
裳華房
より

波の位相が一定であるのは

$$k_x x + k_y y + k_z z - \omega t = \text{const}$$

$$kr\cos\theta = \text{const}$$

⇒ 平面の方程式 $ax+by+cz+d=0$

位相一定の$\boldsymbol{r}$は$\boldsymbol{k}$に垂直　位相=0, t=0,　$\boldsymbol{r}\cdot\boldsymbol{k}=0$ ⇒　波の進行方向は$\boldsymbol{k}$

Figure 9: 平面波

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial X}{\partial t}\frac{\partial f}{\partial X} = \mp\omega\frac{\partial f}{\partial X} \tag{57}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\partial u}{\partial t} = \mp\omega\frac{\partial X}{\partial t}\frac{\partial}{\partial X}\frac{\partial f}{\partial X} = \omega^2\frac{\partial^2 f}{\partial X^2} \tag{58}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial X} = k_x\frac{\partial f}{\partial X} \tag{59}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial u}{\partial x} = k_x\frac{\partial X}{\partial x}\frac{\partial}{\partial X}\frac{\partial f}{\partial X} = k_x^2\frac{\partial^2 f}{\partial X^2} \tag{60}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = k_y^2\frac{\partial^2 f}{\partial X^2}, \quad \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = k_z^2\frac{\partial^2}{\partial X^2} \tag{61}$$

$$\nabla^2 u = k^2\frac{\partial^2 f}{\partial X^2}, \quad \nabla^2 = (\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2) + (\partial^2/\partial z^2) \tag{62}$$

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2 \tag{63}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial X^2} = \frac{1}{\omega^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{1}{k^2}\nabla^2 u \tag{64}$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \left(\frac{\omega}{k}\right)^2\nabla^2 = v^2\nabla^2 u \tag{65}$$

この式が3次元での波動方程式となる。ここで、$v = \omega/k$である。

5.2　球面波

3次元の波動方程式は，平面波だけではなく，点を波源としてあらゆる方向に伝播する球面波（例：X線の原子により散乱）も解としてもつ。球座標系で，Laplacian は

$$\nabla_{\mathrm{q}}^2 u = \frac{2}{r}\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 u}{\partial \theta^2} + \frac{\cos\theta}{r^2 \sin\theta}\frac{\partial u}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}\frac{\partial^2 u}{\partial \phi^2} \tag{66}$$

u に θ と ϕ の依存性がないとし，$ru(r,t) = U(r,t)$ とおけば，

$$\nabla_{\mathrm{q}}^2 u = \frac{2}{r}\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \tag{67}$$

$$\frac{1}{r}\frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = v^2\left(\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\frac{U}{r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2}\frac{U}{r}\right) = v^2\frac{1}{r}\frac{\partial^2 U}{\partial r^2}, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial t^2} = v^2\frac{\partial^2 U}{\partial r^2} \tag{68}$$

となり，１次元の波動方程式と同じ形になる。１次元の時と同じ考え方で，$U(r,t) = f_1(r - vt) + f_2(r + vt)$ とすることができるので，

$$u(r,t) = \frac{U(r,t)}{r} = \frac{f_1(r - vt) + f_2(r + vt)}{r} \tag{69}$$

と書くことができる。図に，球面波 (spherical wave) の典型例を示す。

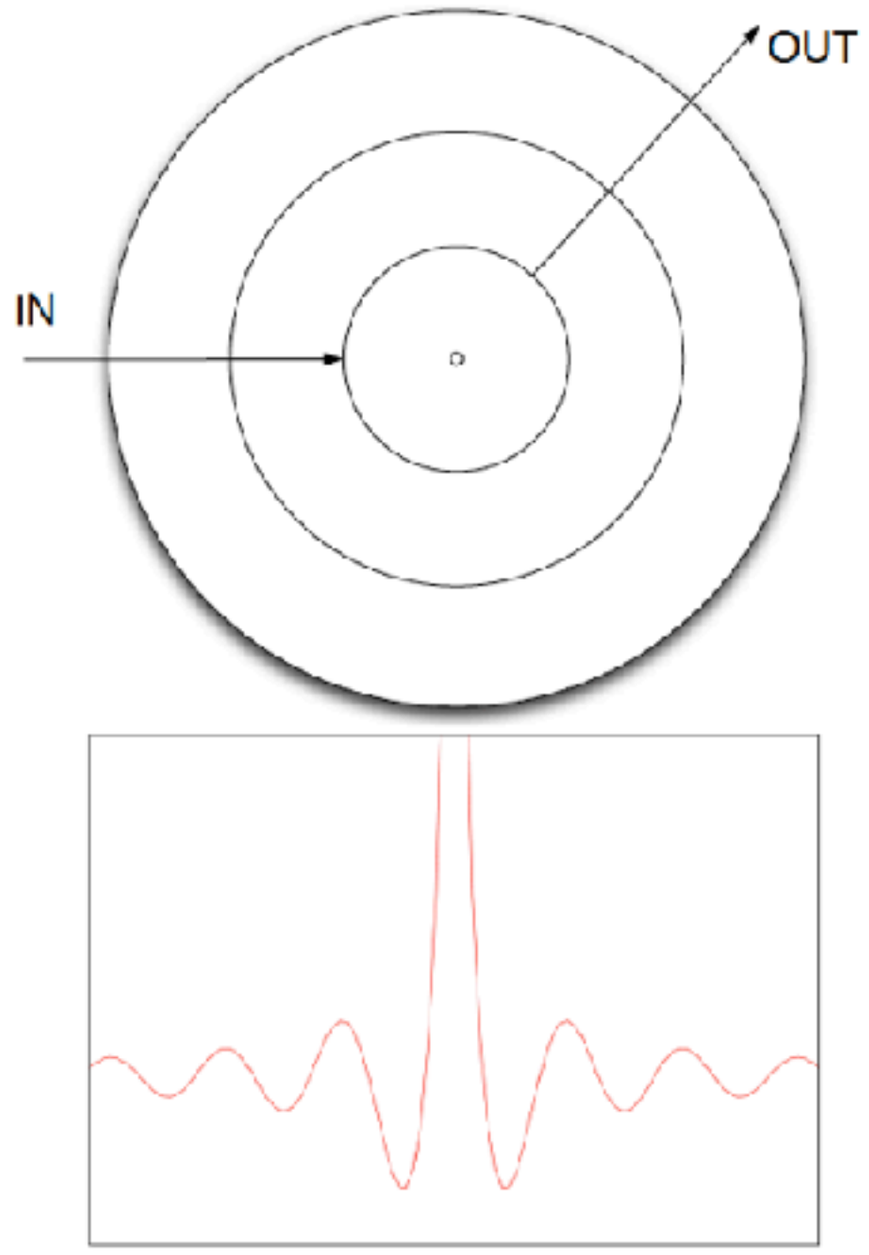


Figure 10: 球面波。波はIN方向に球の中心に向かって進行し $f_2(r+vt)$，OUT方向に向かって球の中心から外側に進行する $f_1(r-vt)$。

オイラーの関係式を使って以下の式を求めよ！

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$$

1) $\cos\theta = ?, \quad \sin\theta = ?$

2) $\cos(\theta_1+\theta_2) = ?, \quad \sin(\theta_1- \theta_2) = ?$

3) $\mathrm{d}\cos\theta/\mathrm{d}\theta = ?, \quad \int\sin\theta\, \mathrm{d}\theta = ?$

$$n, m \geq 1$$

4) $$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta)\cos(m\theta)d\theta = ?$$

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$$
$$e^{-i\theta} = \cos\theta - i\sin\theta$$

1) $\cos\theta = (e^{i\theta} + e^{-i\theta})/2 \quad \sin\theta = (e^{i\theta} - e^{-i\theta})/(2i)$

2) $\cos(\theta_1+\theta_2) = (1/2)\,(e^{i\theta 1}\, e^{i\theta 2} + e^{-i\theta 1}\, e^{-i\theta 2})$

$= (1/2)\,[(\cos\theta_1 + i\sin\theta_1)(\cos\theta_2 + i\sin\theta_2) +$
$(\cos\theta_1 - i\sin\theta_1)(\cos\theta_2 - i\sin\theta_2)]$
$= (1/2)\,[(2\cos\theta_1\cos\theta_2 - 2\sin\theta_1\sin\theta_2 +$
$+i\,(\sin\theta_1\cos\theta_2 + \cos\theta_1\sin\theta_2 - \sin\theta_1\cos\theta_2 - \cos\theta_1\sin\theta_2)]$
$= \cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2$

$\sin(\theta_1 - \theta_2) = (1/2i)\,(e^{i\theta 1}e^{-i\theta 2} - e^{-i\theta 1}e^{i\theta 2})$

$= (1/2i)\,[(\cos\theta_1 + i\sin\theta_1)(\cos\theta_2 - i\sin\theta_2) +$

$-(\cos\theta_1 - i\sin\theta_1)(\cos\theta_2 + i\sin\theta_2)]$

$= (1/2i)\,[(\cos\theta_1\cos\theta_2 + \sin\theta_1\sin\theta_2 - \cos\theta_1\cos\theta_2 -$

$\sin\theta_1\sin\theta_2$

$+i\,(2\sin\theta_1\cos\theta_2 - 2\cos\theta_1\sin\theta_2)]$

$= \sin\theta_1\cos\theta_2 - \cos\theta_1\sin\theta_2$

3) $d\cos\theta/d\theta = (1/2)d(e^{i\theta} + e^{-i\theta}V/d\theta = (i/2)(e^{i\theta} - e^{-i\theta})$

$-(1/2i)\,(e^{i\theta} - e^{-i\theta}) = -\sin\theta$

$\int \sin\theta\, d\theta = \int (1/2i)\,(e^{i\theta} - e^{-i\theta})\, d\theta = (1/2i)\,[e^{i\theta}/i - e^{-i\theta}\ /(-i)]$

$= (1/2)(-e^{i\theta} - e^{-i\theta}) = -\cos\theta$

$$n, m \geq 1$$

$$\begin{aligned}
\int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta)\cos(m\theta)d\theta &= \frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi}(e^{in\theta}+e^{-in\theta})(e^{im\theta}+e^{-im\theta})d\theta \\
&= \frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi}[e^{i(n+m)\theta}+e^{i(n-m)\theta} \\
&\qquad + e^{-i(n-m)\theta}+e^{-i(n+m)\theta}]d\theta \\
&= \frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi} 2[\cos\{(n+m)\theta\}+\cos\{(n-m)\theta\}]d\theta \\
&= 0 \quad (n-m \neq 0)
\end{aligned}$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta)\cos(m\theta)d\theta = \pi \quad (n-m=0)$$

物理化学演習１

化学とフーリエ変換（山本）

- 山本５回　村上５回　木本５回　計１５回
- 成績判定　各教員　小テスト＋レポート等で判定　期末試験無し
- 山本：毎回小テスト，　後ろの席に座っているものから質問・演習の指名をします
  （ウナギの寝床教室なので前に座りましょう）

- 岩月先生はNZへ１年間留学
- 化学反応速度論
- 山本は今年限りのリリーフ登板

教科書

高校数学でわかるフーリエ変換―フーリエ級数からラプラス変換まで (ブルーバックス) [新書]

竹内 淳 (著)

新書: 240ページ

出版社: 講談社 (2009/11/20)

言語 日本語

ISBN-10: 4062576570
ISBN-13: 978-4062576574
発売日： 2009/11/20

価格：￥ 924

５−６冊関連の書籍を読んだが

これがベスト！！

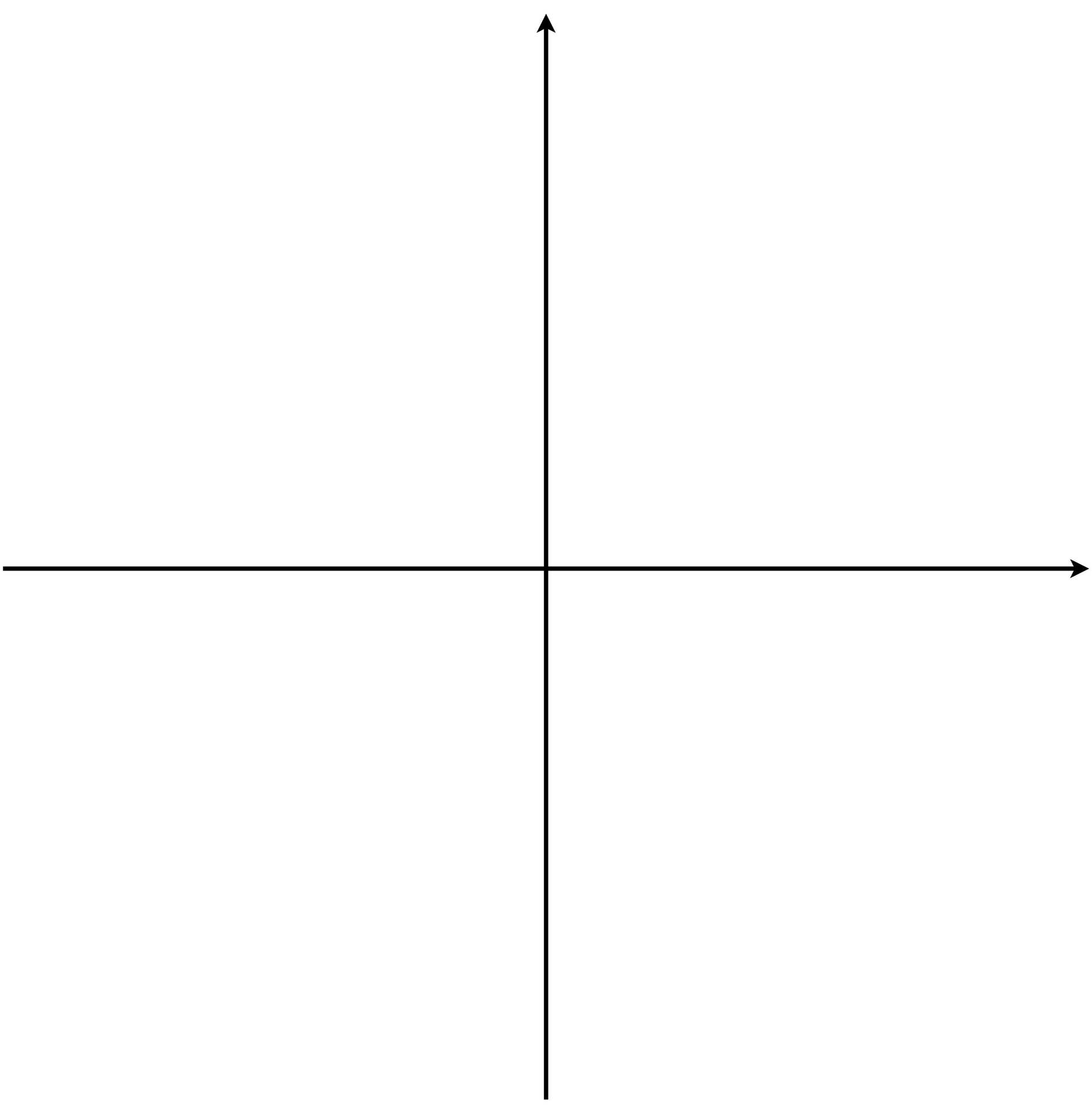
本は買いましょう

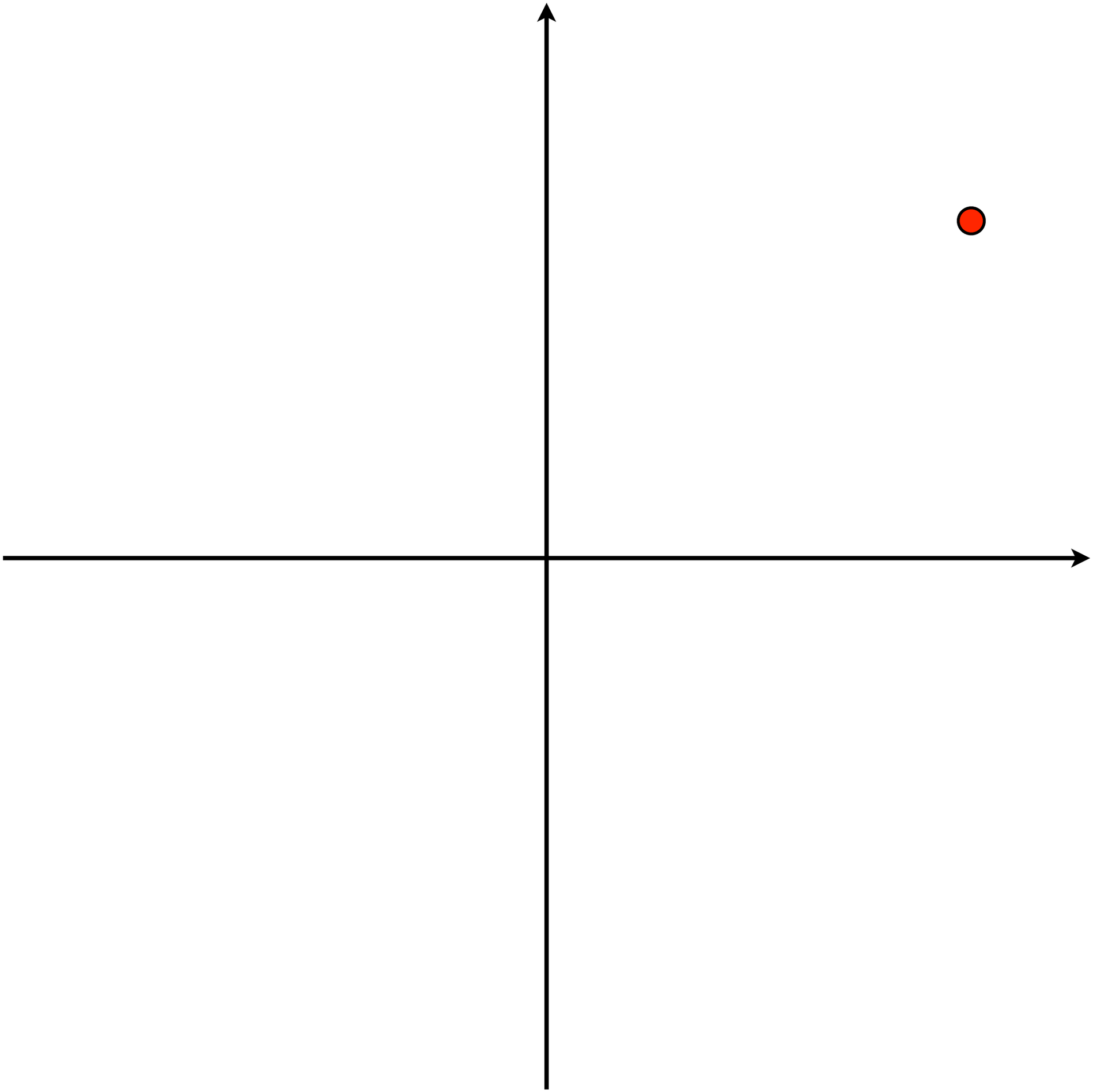
- 身銭を切らないと，身につかない！！
- 図書館（返却）・コピー（直ぐ捨てる）
- 飲み屋の生ビール２杯分（＜３０分）で”人類の叡智”が手に入る

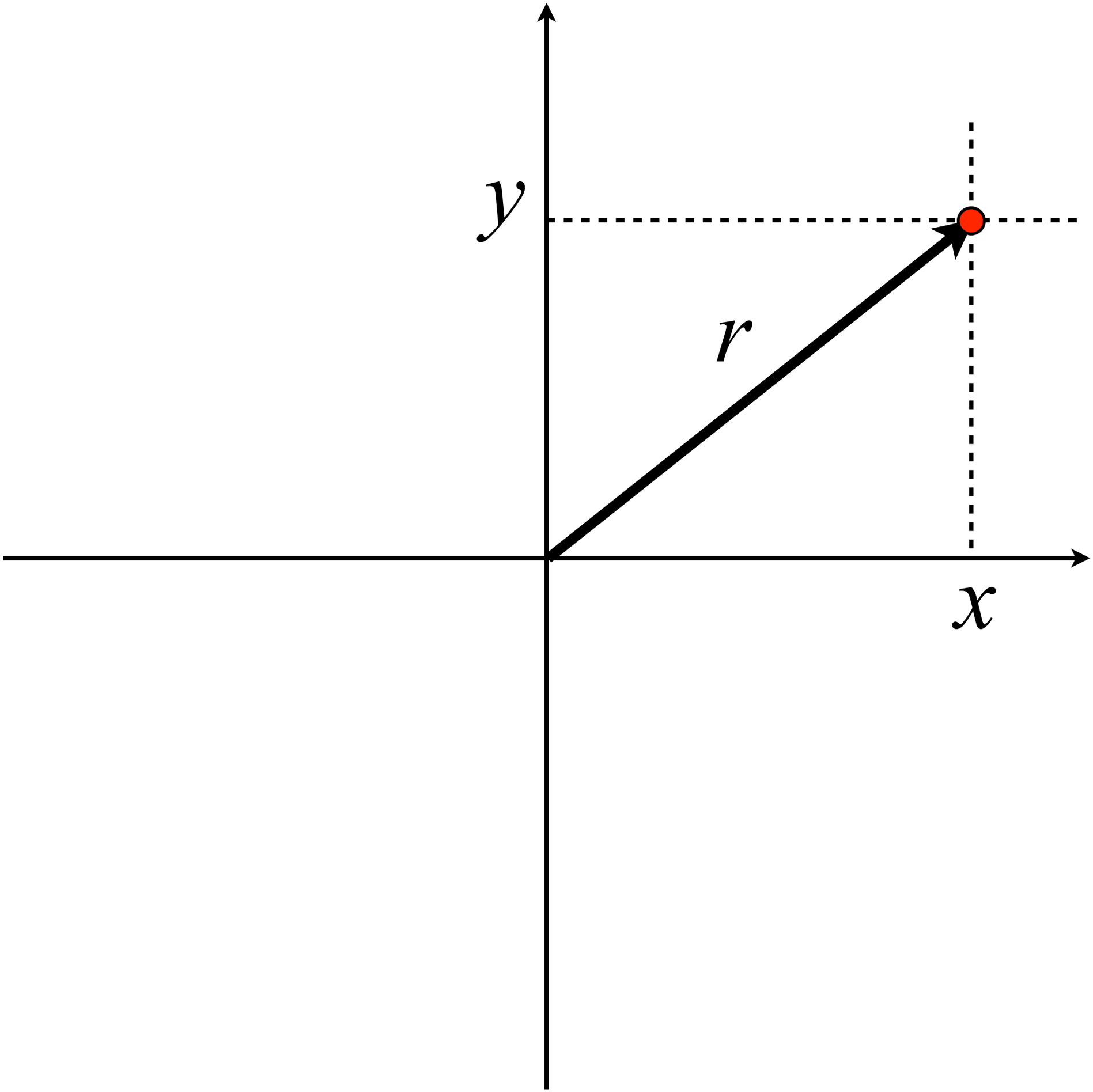
Why should we learn FT?

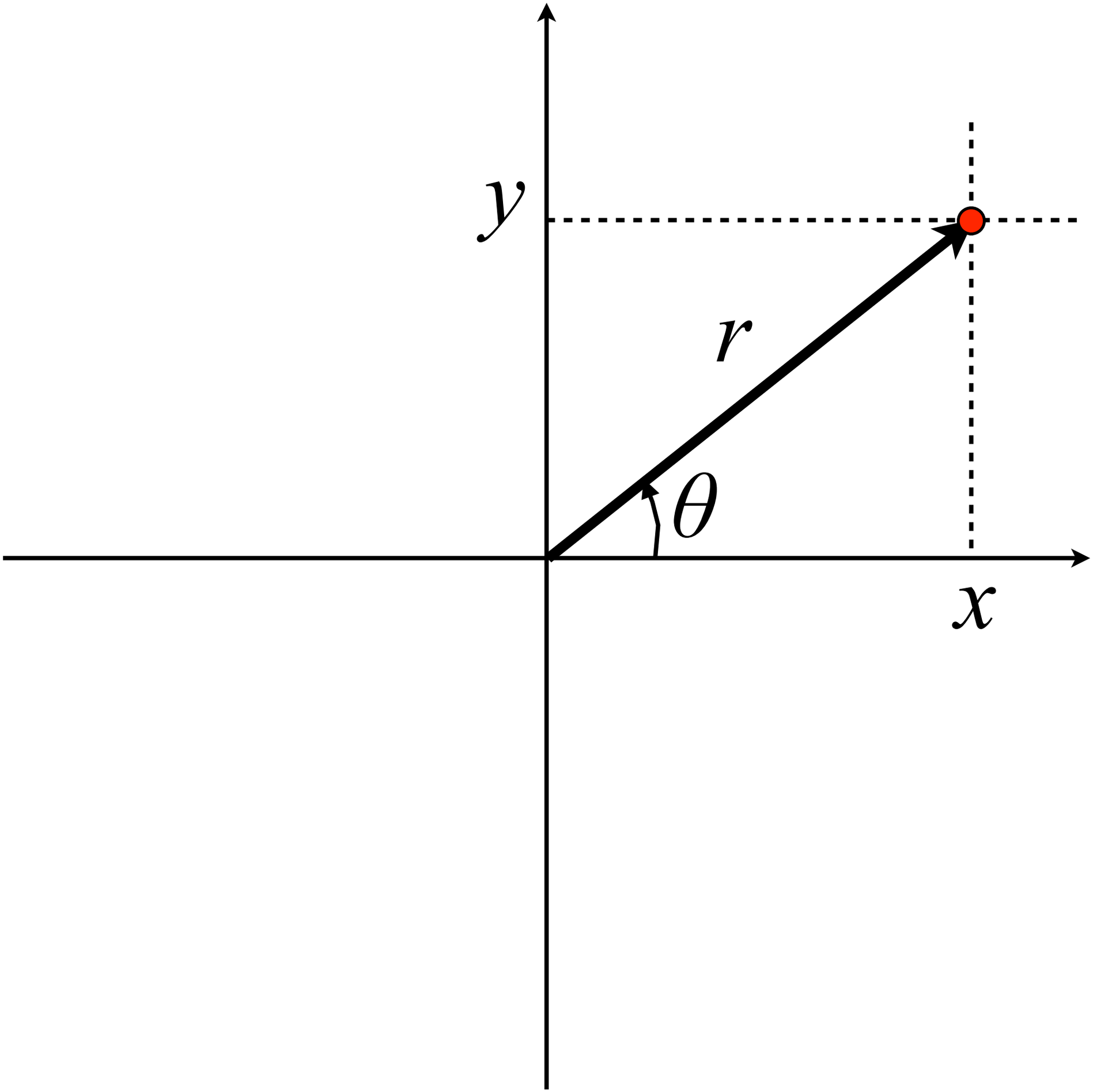
座標空間⇄波数空間,　　時間⇄振動数

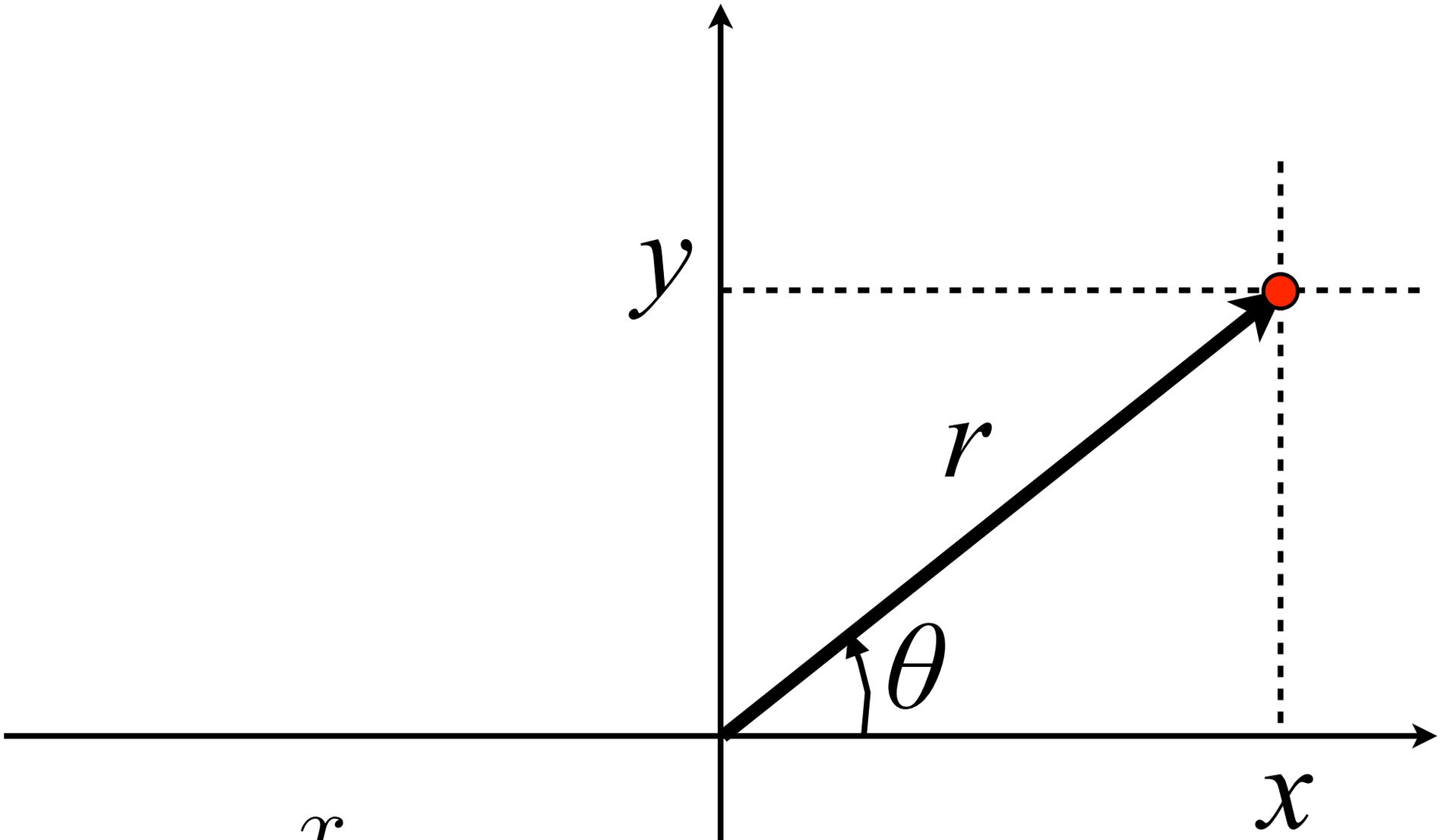
- FT-NMR : single radio wave to pulse train
- FT-IR:
- XRD
- TEM
- 逆格子
- 偏微分方程式の解法：band calculation






y
r
x

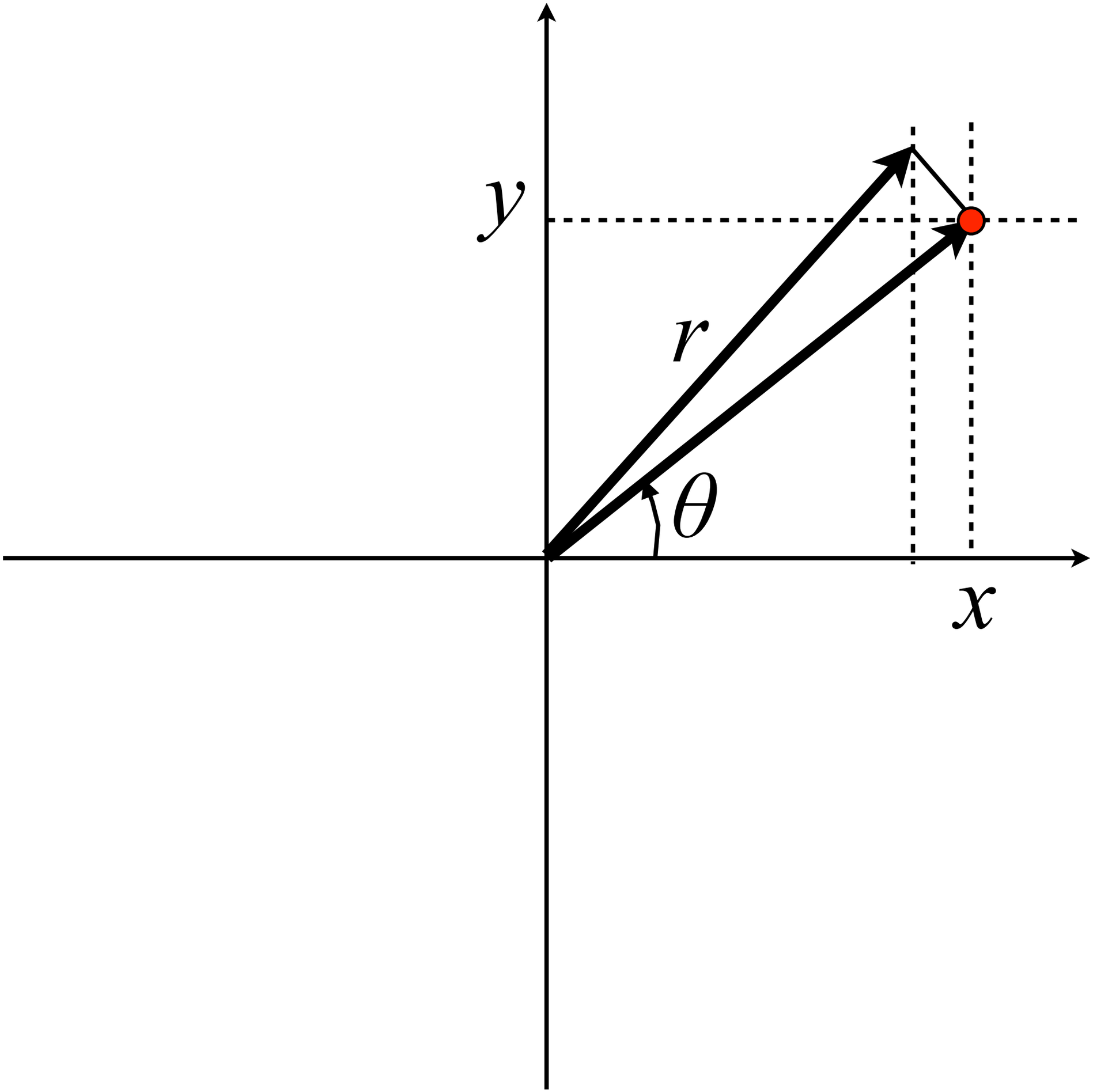

y
r
θ
x



$$\cos\theta = \frac{x}{r}$$

$$\sin\theta = \frac{y}{r}$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}$$


y
r
θ
x

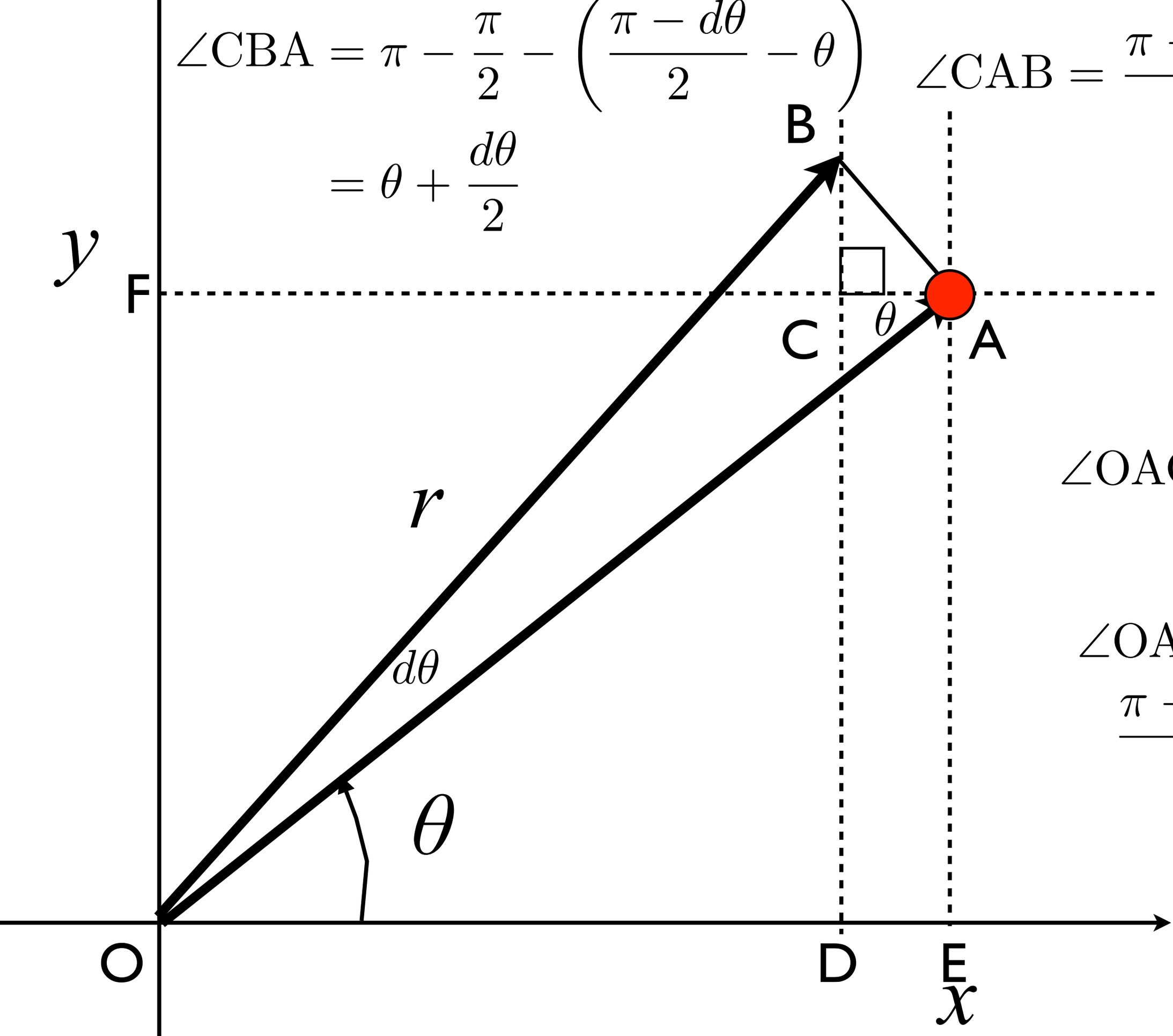
$$\angle \mathrm{CBA} = \pi - \frac{\pi}{2} - \left(\frac{\pi - d\theta}{2} - \theta \right)$$

$$= \theta + \frac{d\theta}{2}$$

$$\angle \mathrm{CAB} = \frac{\pi - d\theta}{2} - \theta$$

$$\angle \mathrm{OAC} = \theta$$

$$\angle \mathrm{OAB} = \frac{\pi - d\theta}{2}$$



$$
\begin{aligned}
|\mathrm{AB}| &= r\,d\theta \\
|\mathrm{BD}| - |\mathrm{AE}| &= r\sin(\theta + d\theta) - r\sin\theta \\
&= |\mathrm{BC}| = |\mathrm{AB}|\cos(\theta + d\theta/2) = r\cos(\theta + d\theta/2)d\theta \\
\frac{d\sin\theta}{d\theta} &= \lim_{d\theta\to 0}\frac{\sin(\theta + d\theta) - \sin\theta}{d\theta} \\
&= \lim_{d\theta\to 0}\frac{\cos(\theta + d\theta/2)d\theta}{d\theta} = \cos\theta
\end{aligned}
$$

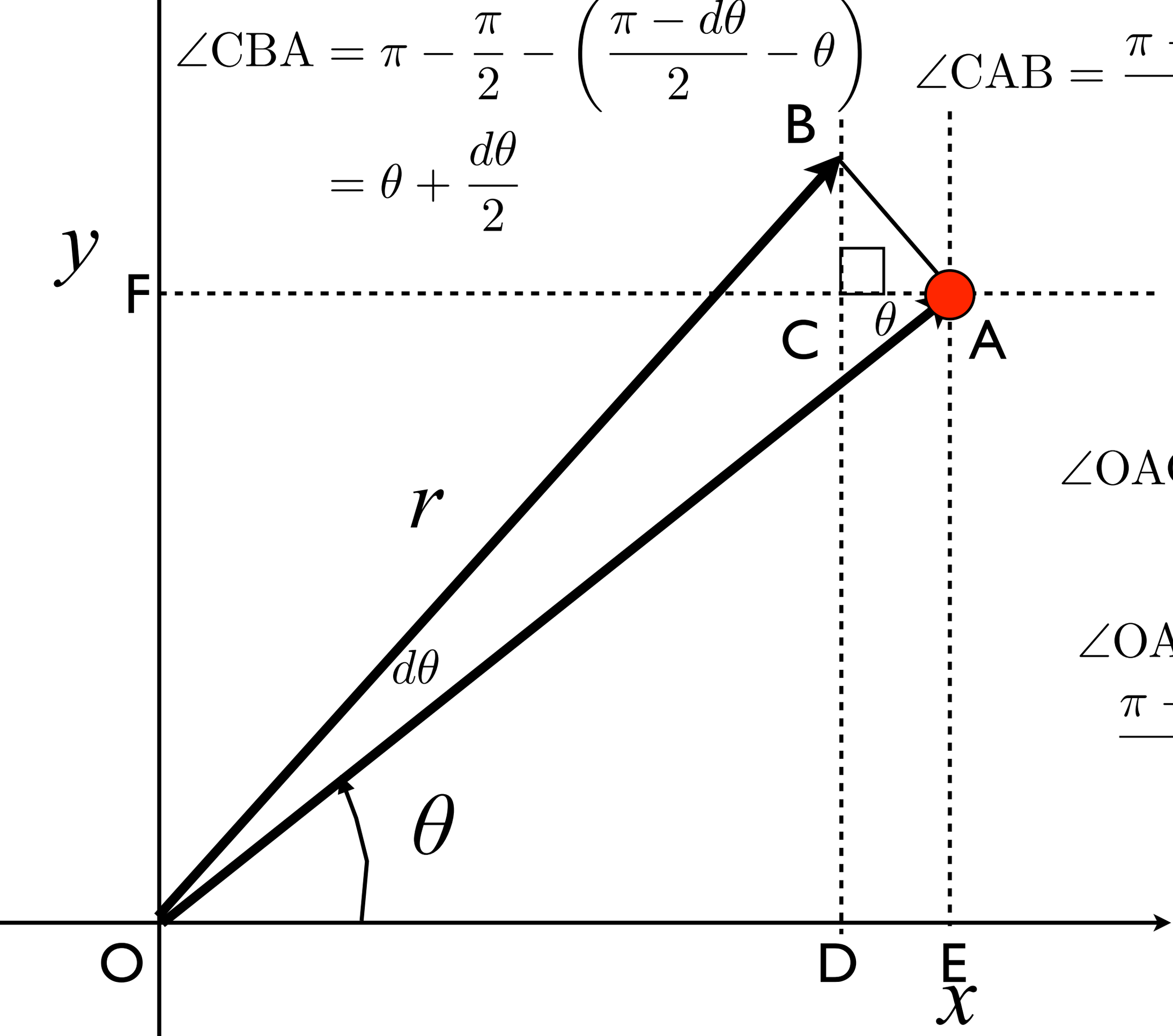
$$\angle \mathrm{CBA} = \pi - \frac{\pi}{2} - \left(\frac{\pi - d\theta}{2} - \theta \right)$$

$$= \theta + \frac{d\theta}{2}$$

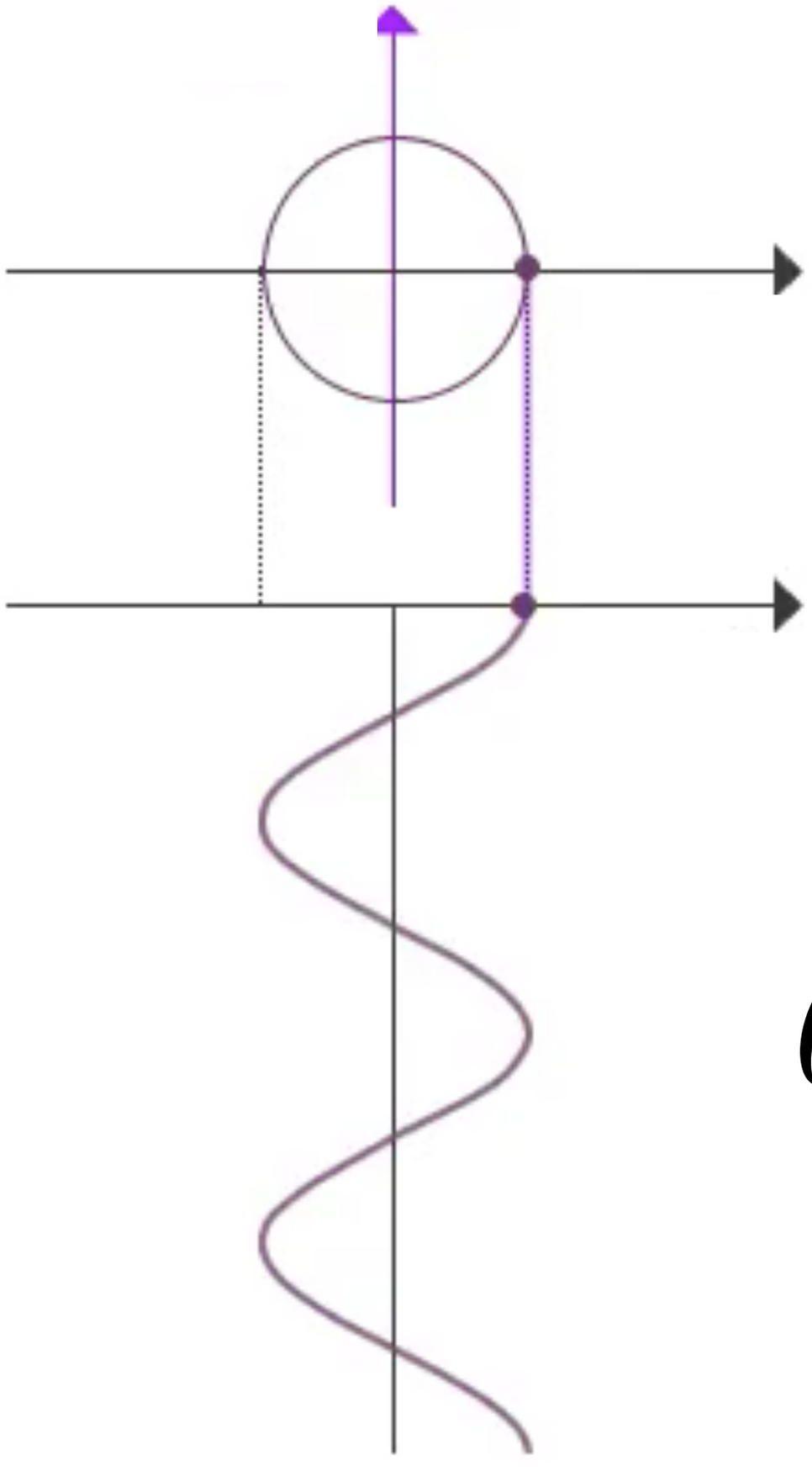
$$\angle \mathrm{CAB} = \frac{\pi - d\theta}{2} - \theta$$

$$\angle \mathrm{OAC} = \theta$$

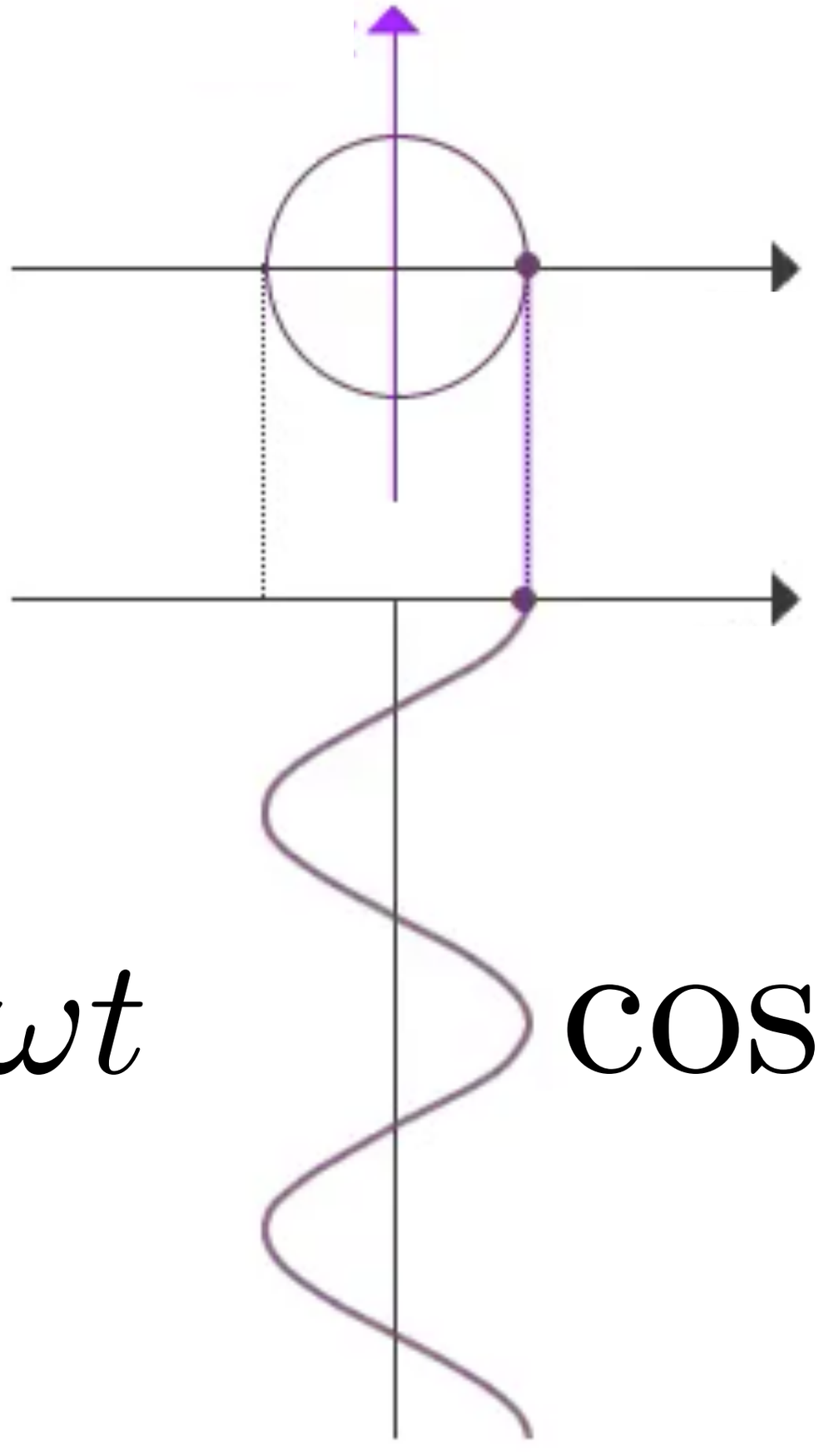
$$\angle \mathrm{OAB} = \frac{\pi - d\theta}{2}$$



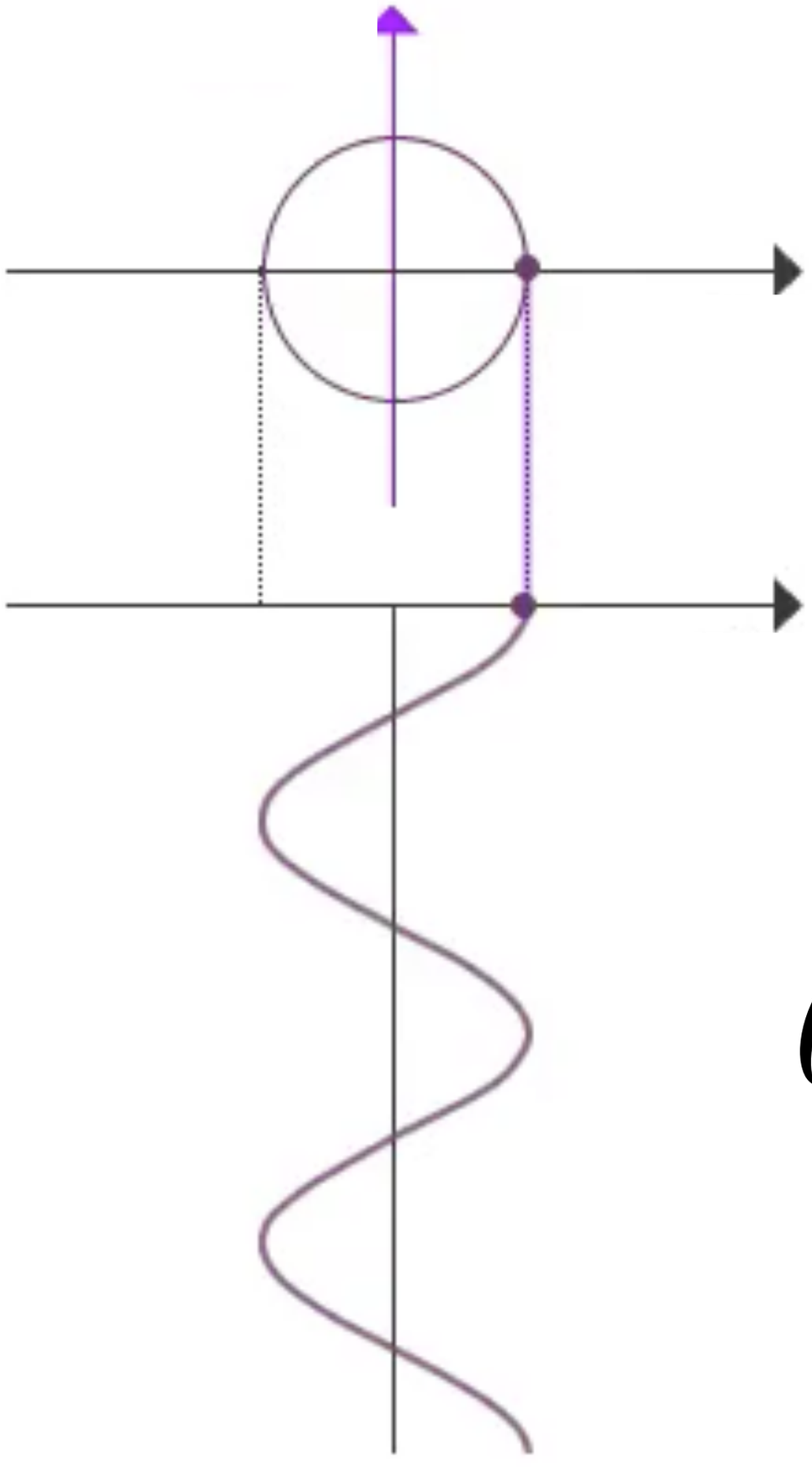
$$
\begin{aligned}
|\mathrm{CF}| - |\mathrm{AF}| &= r\cos(\theta + d\theta) - r\cos\theta \\
&= -|\mathrm{AC}| = -|\mathrm{AB}|\sin(\theta + d\theta/2) = -r\sin(\theta + d\theta/2)d\theta \\
\frac{d\cos\theta}{d\theta} &= \lim_{d\theta\to 0}\frac{\cos(\theta + d\theta) - \cos\theta}{d\theta} \\
&= -\lim_{d\theta\to 0}\frac{\sin(\theta + d\theta/2)d\theta}{d\theta} = -\sin\theta
\end{aligned}
$$



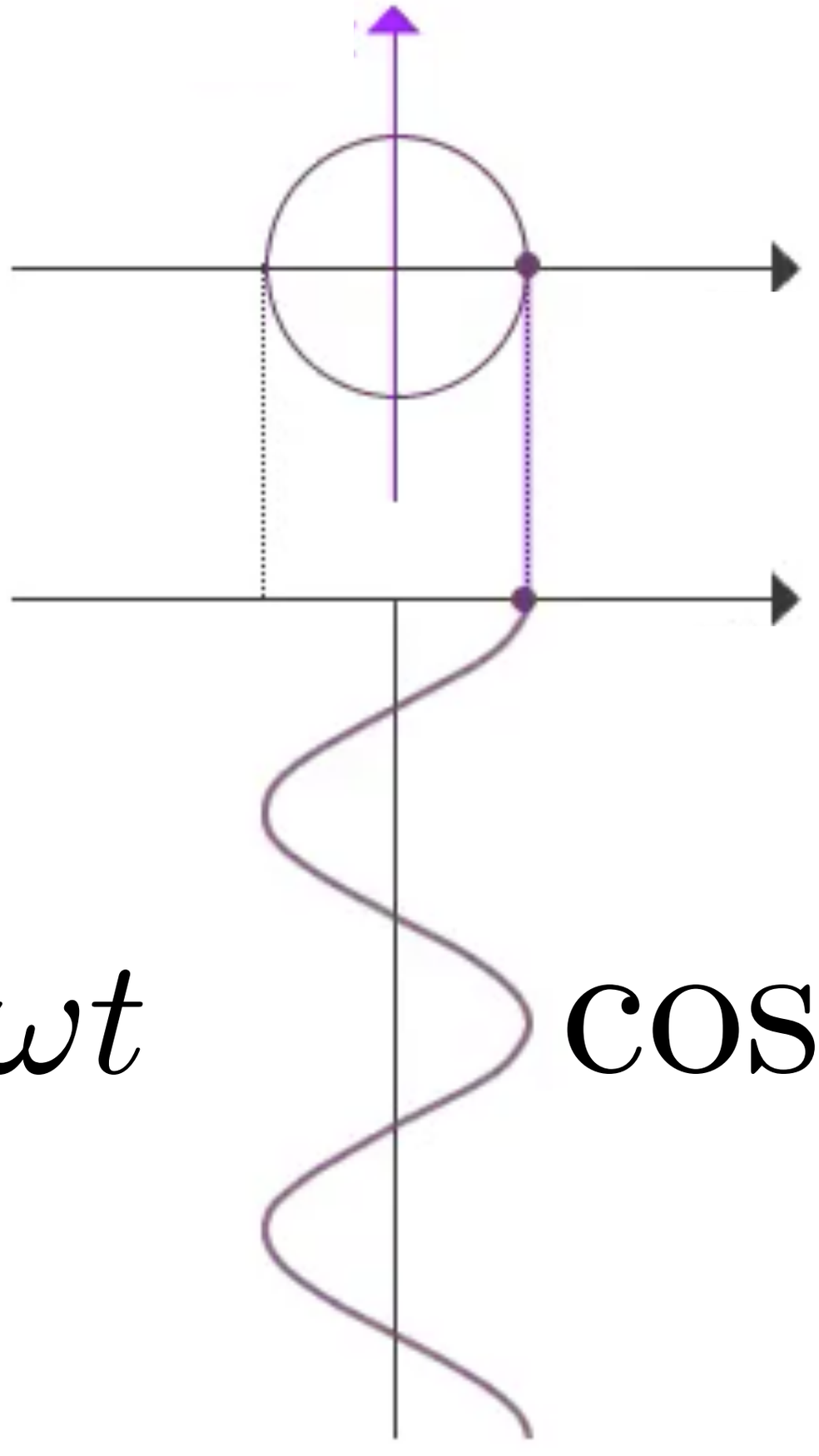
$\theta = \omega t$



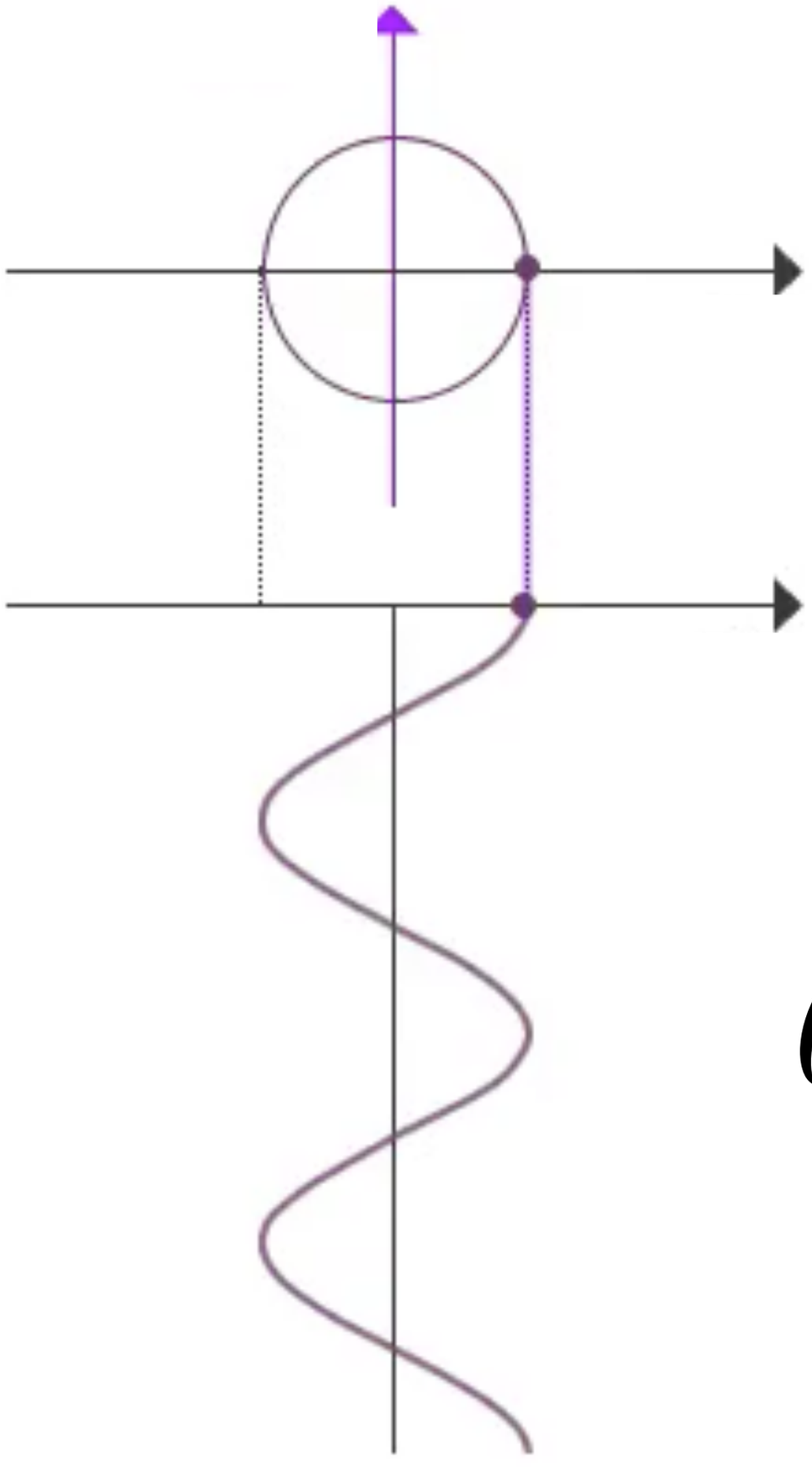
$\cos\theta$



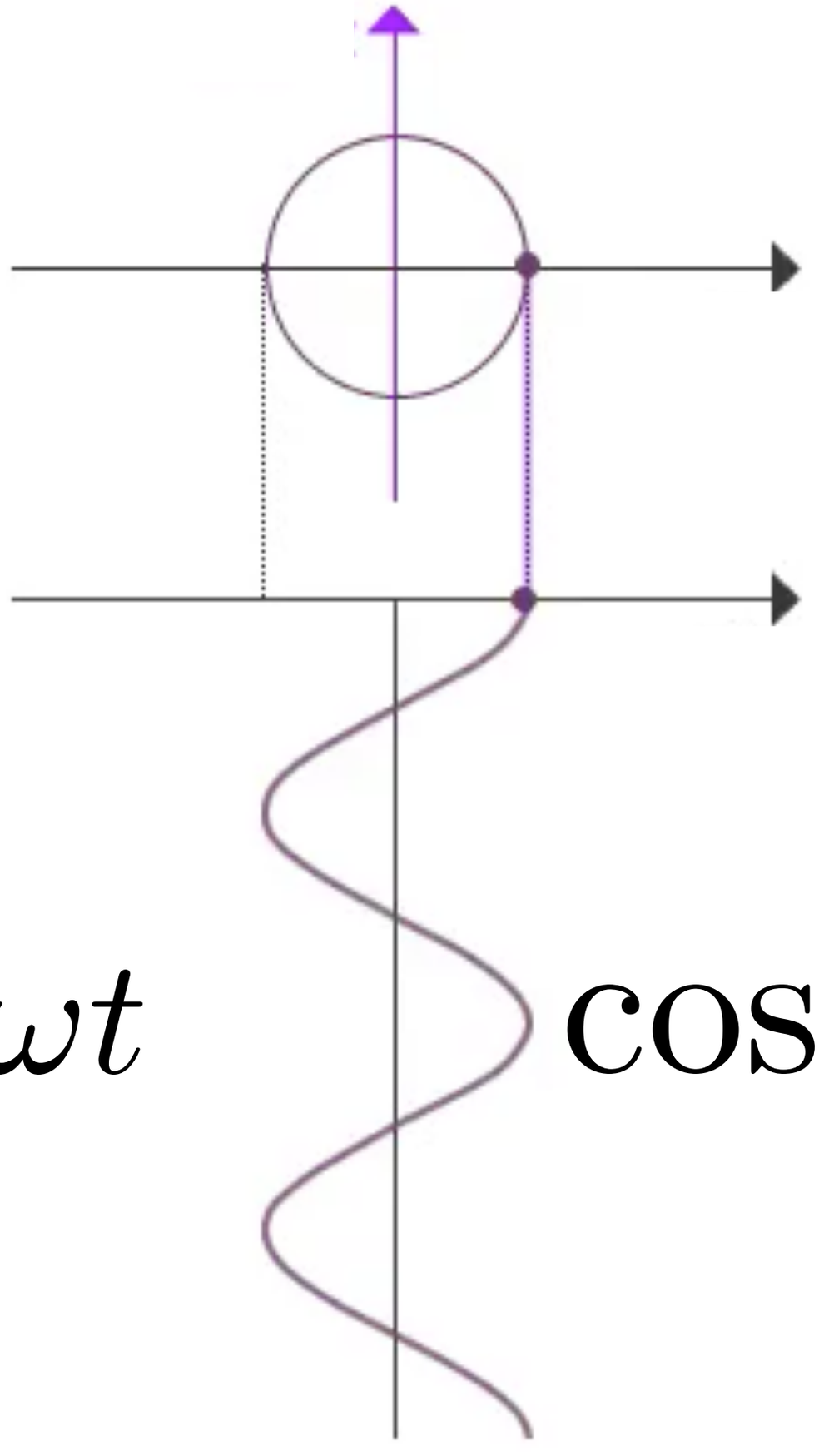
$\theta = \omega t$



$\cos\theta$

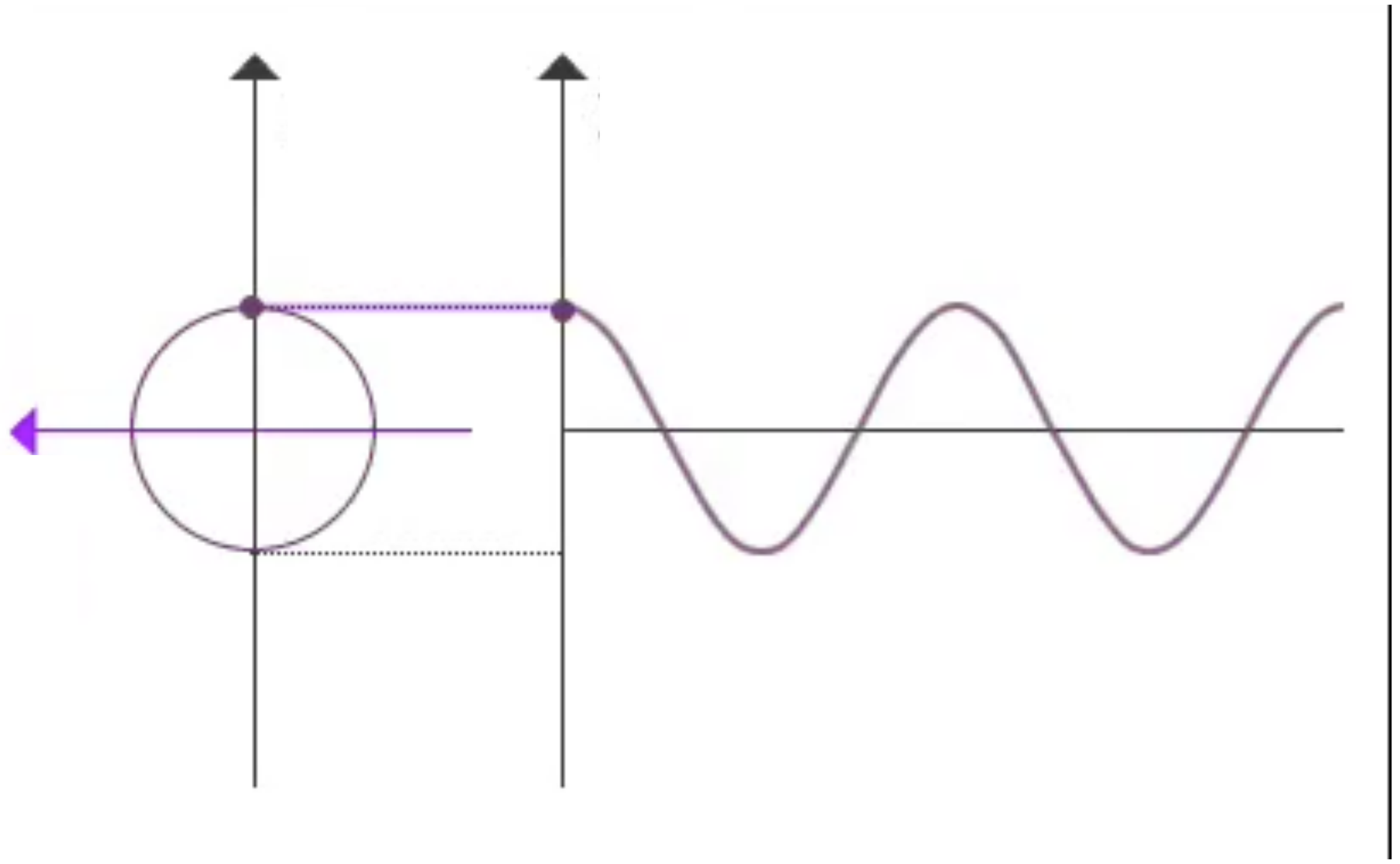


$\theta = \omega t$



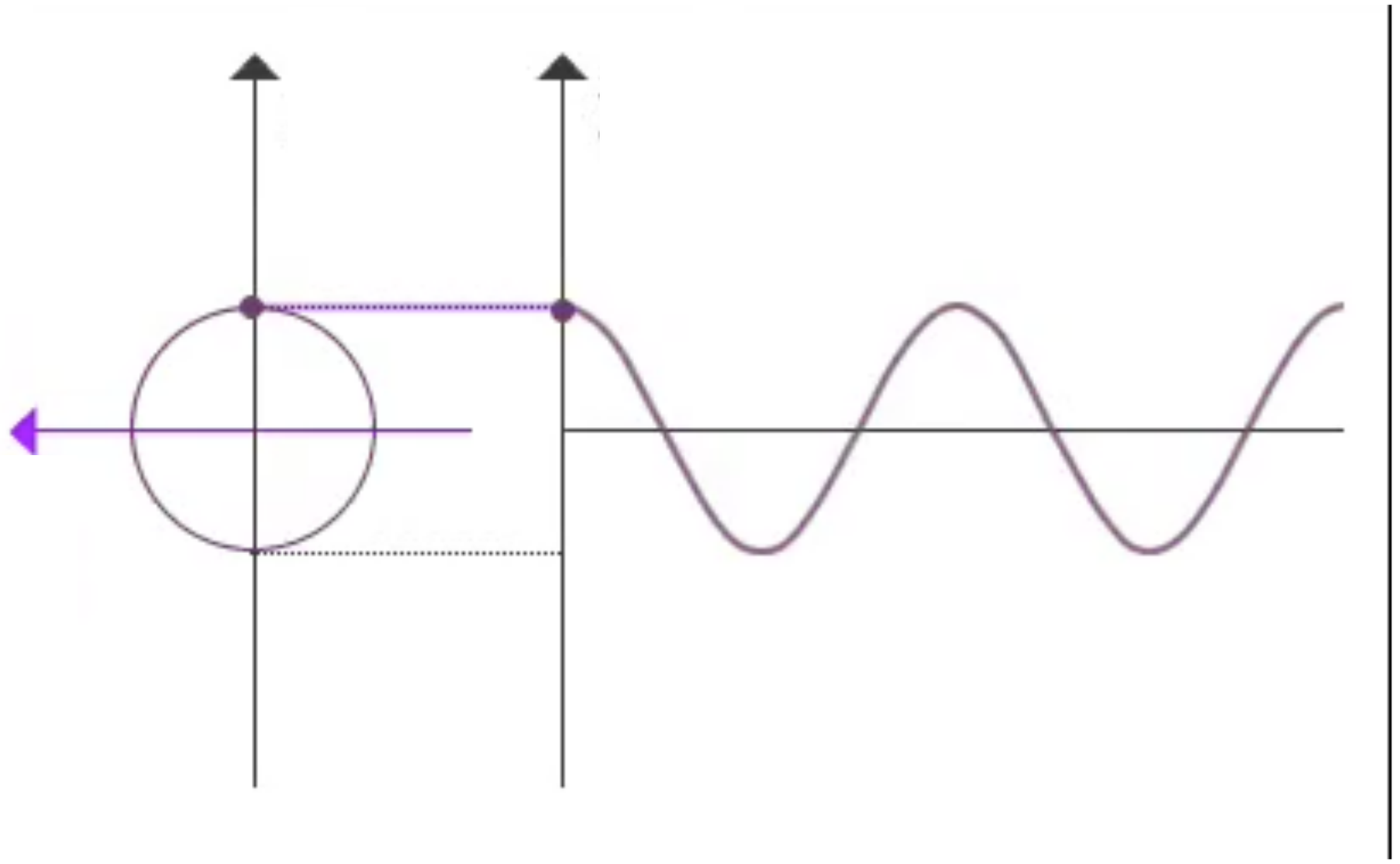
$\cos\theta$

$$\theta = \omega t$$

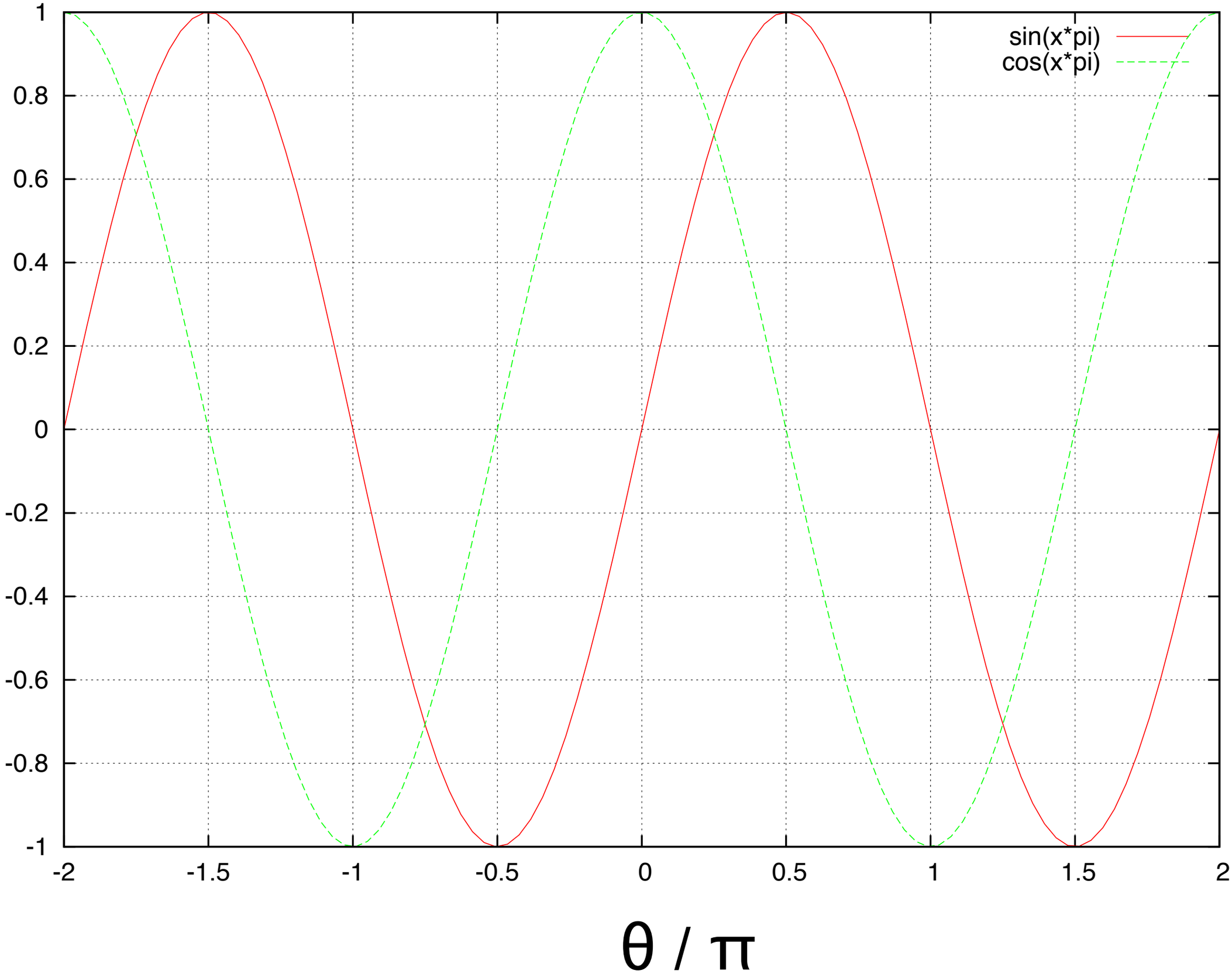


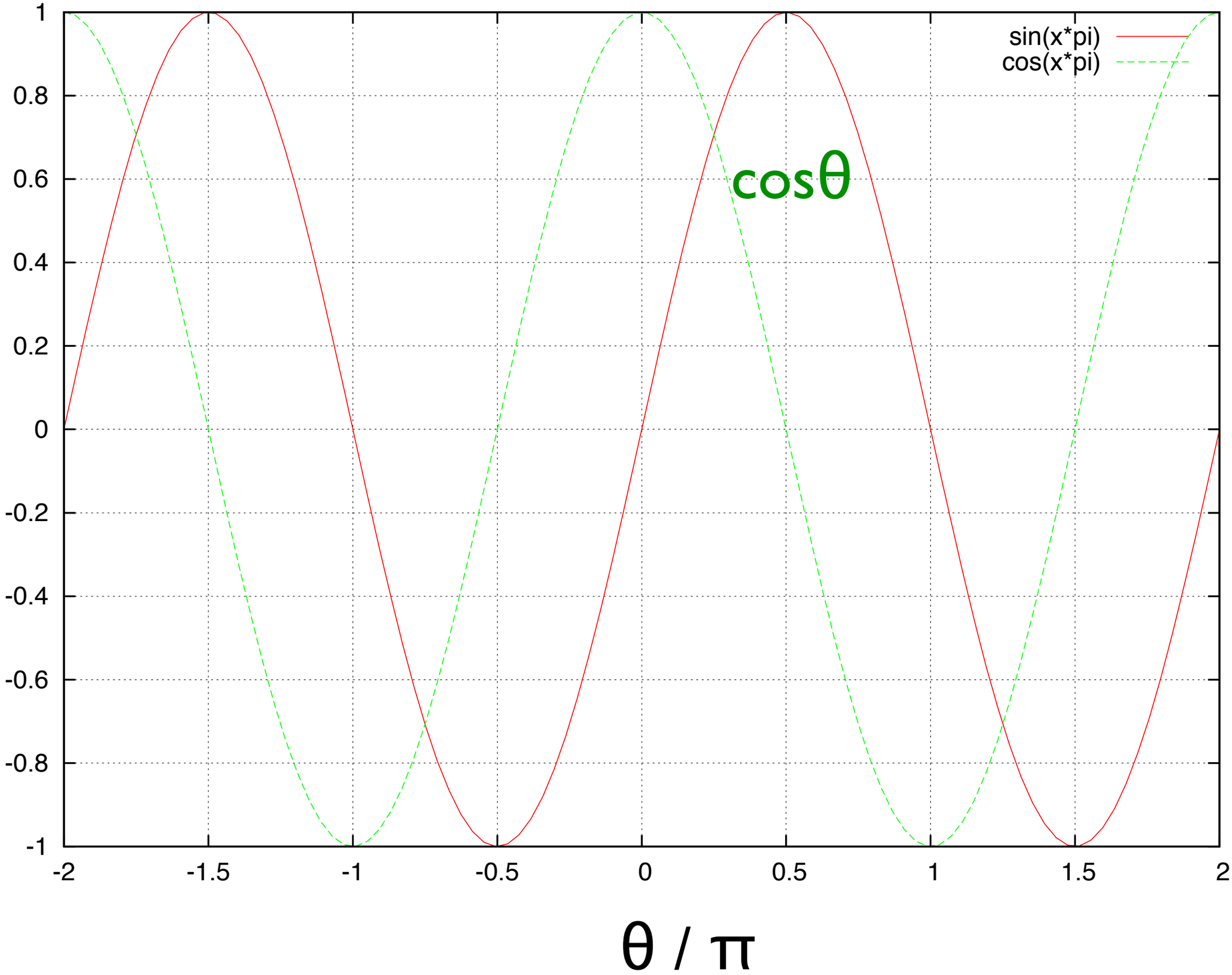
$$\sin\theta$$

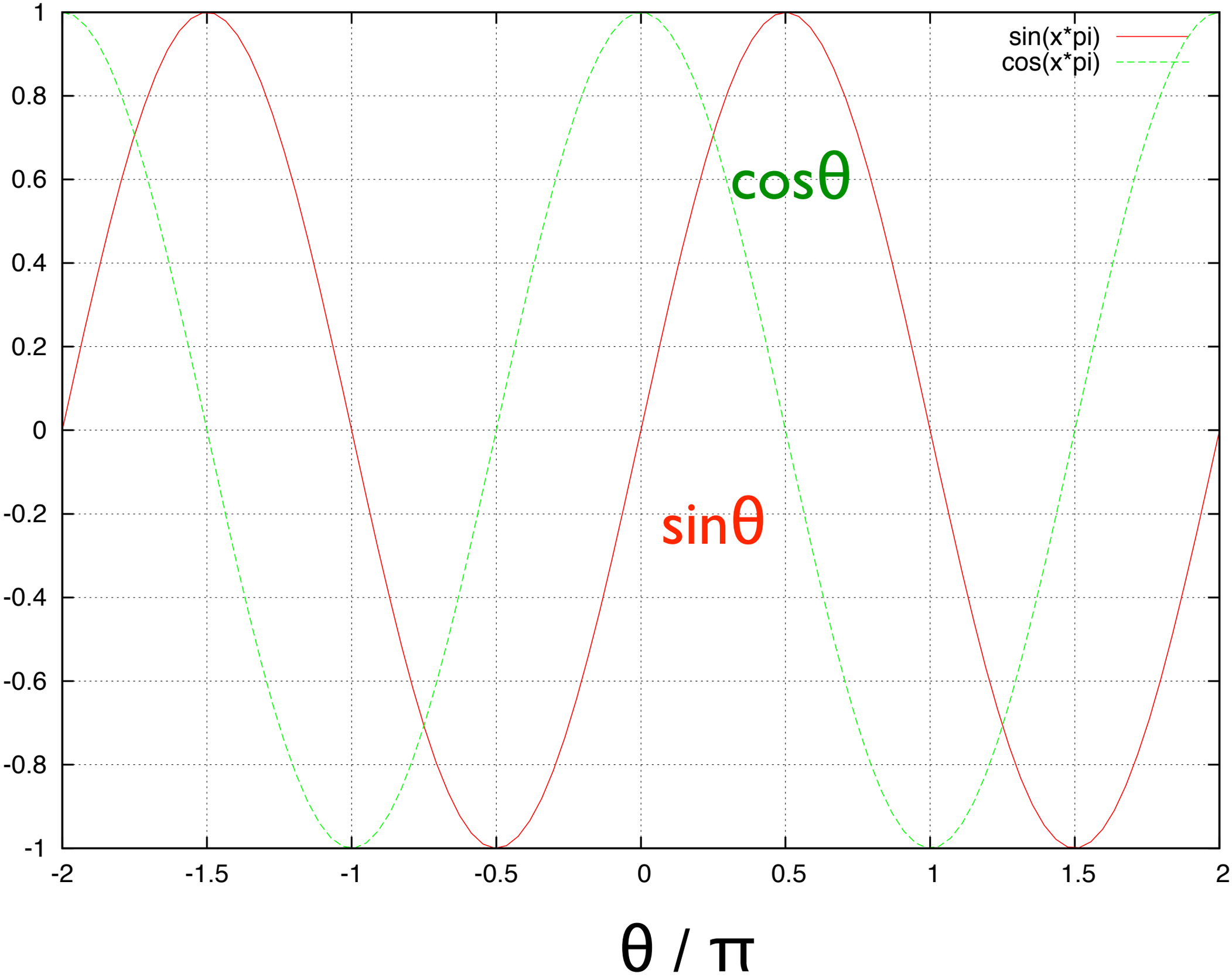
$$\theta = \omega t$$

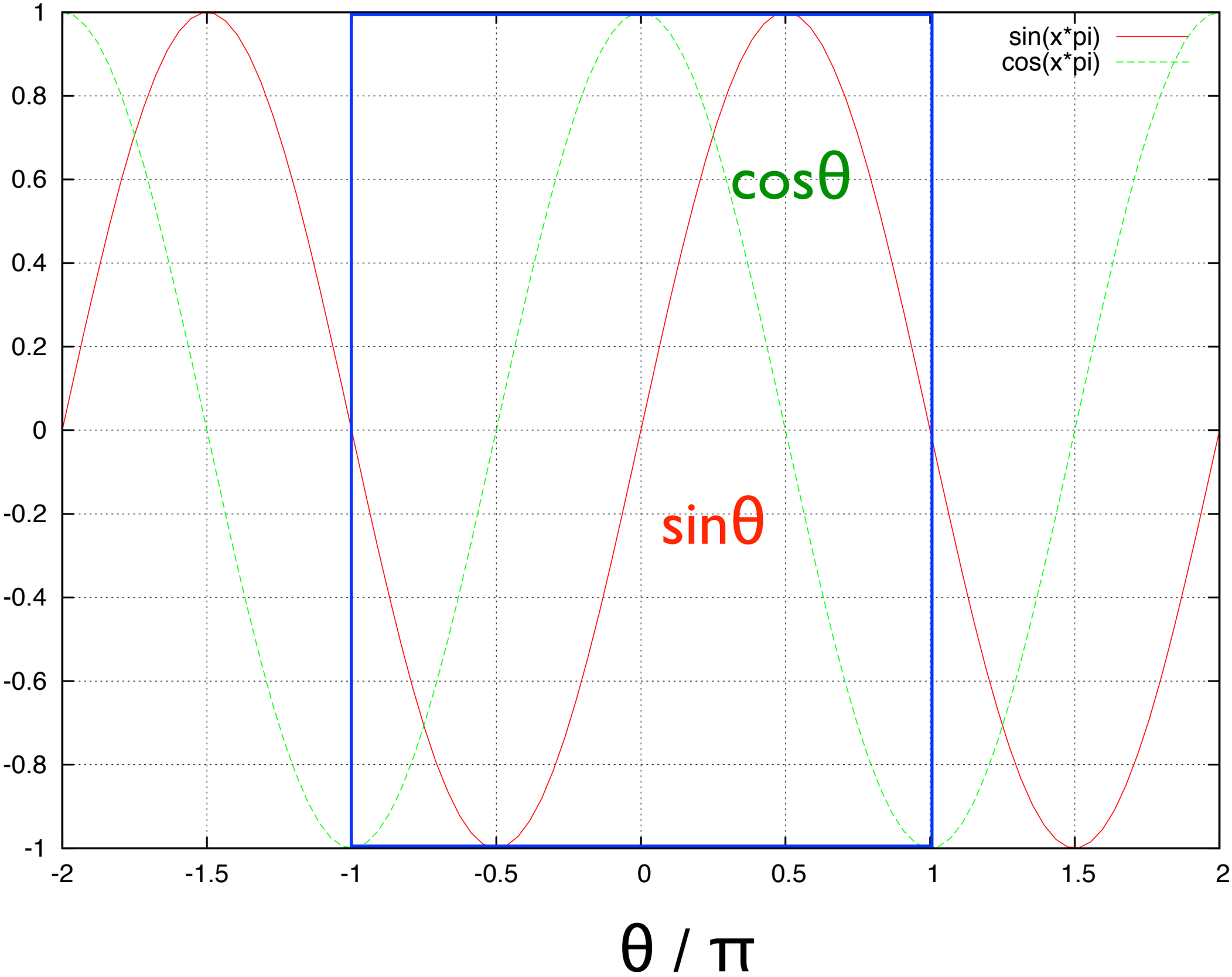


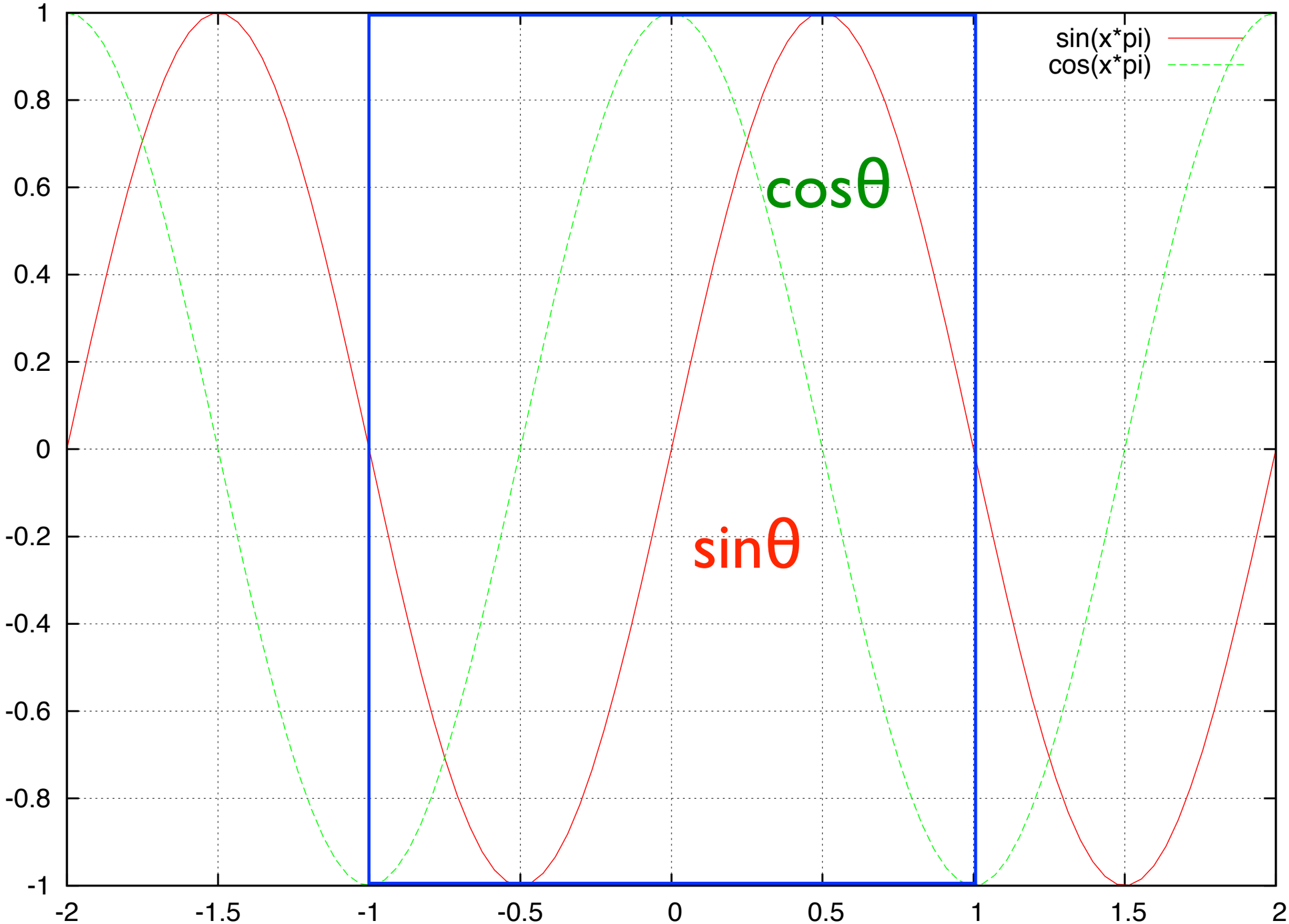
$$\sin\theta$$


sin(x*pi)
cos(x*pi)
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1
-2
-1.5
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5
2
θ / π


sin(x*pi)
cos(x*pi)
cosθ
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1
-2
-1.5
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5
2
θ / π


sin(x*pi)
cos(x*pi)
cosθ
sinθ
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1
-2
-1.5
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5
2
θ / π


sin(x*pi)
cos(x*pi)
cosθ
sinθ
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1
-2
-1.5
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5
2
θ / π


sin(x*pi)
cos(x*pi)
cosθ
sinθ
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1
-2
-1.5
-1
-0.5
0
0.5
1
1.5
2
θ / π

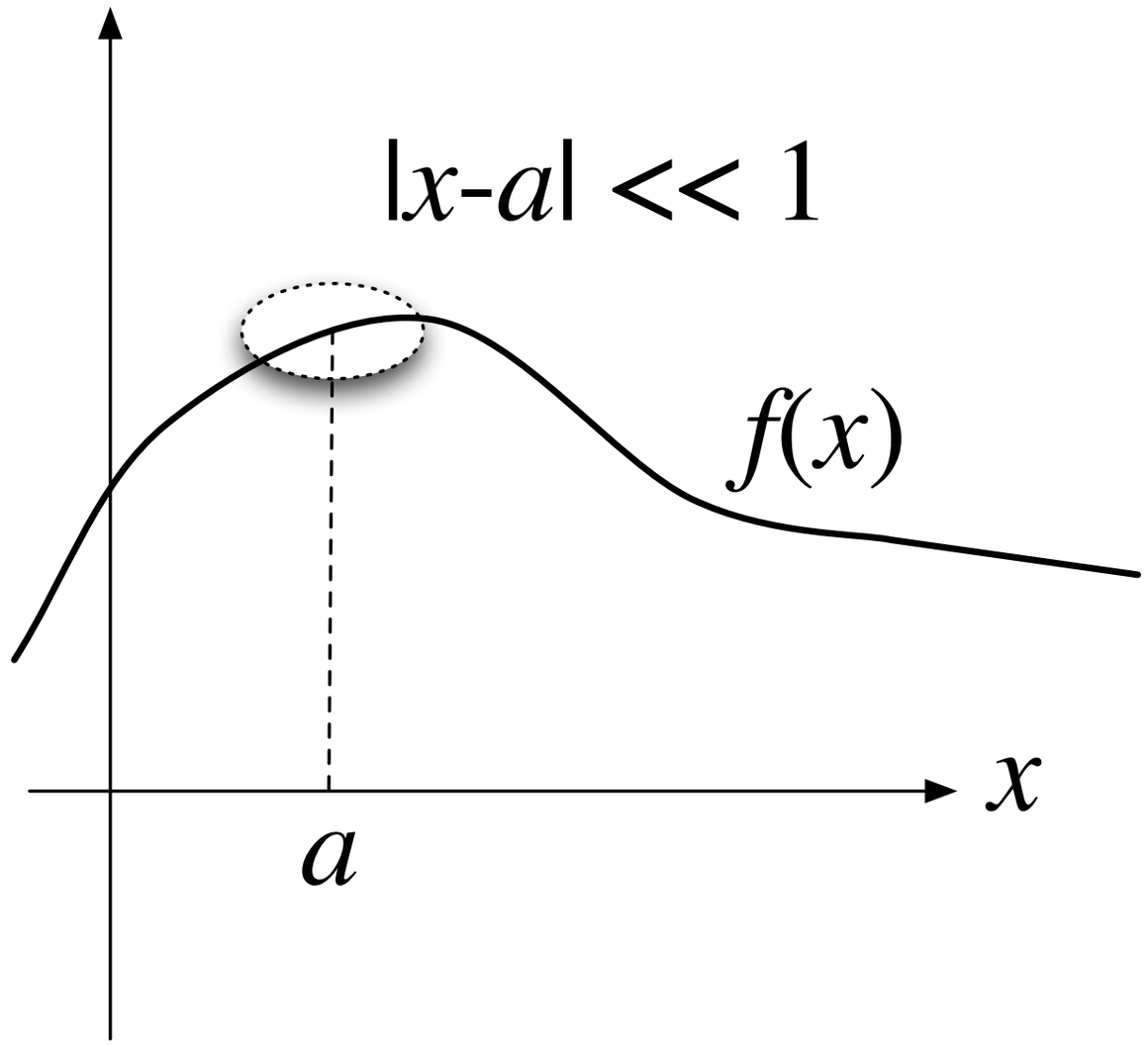
[-π, π]での周期関数

積分

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos\theta d\theta = [\sin\theta]_{-\pi}^{\pi} = 0 - 0 = 0$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \sin\theta d\theta = [-\cos\theta]_{-\pi}^{\pi} = 1 - 1 = 0$$

Taylor展開



$$f(x) \simeq a_0 + a_1(x-a) + a_2(x-a)^2 + a_3(x-a)^3 + a_4(x-a)^4 + \ldots + a_n(x-a)^n$$

$$|x\text{-}a| = 0.1 = 10^{-1}$$
$$|x\text{-}a|^2 = 0.1^2 = 10^{-2}$$
$$|x\text{-}a|^3 = 0.1^3 = 10^{-3}$$
$$|x\text{-}a|^4 = 0.1^4 = 10^{-4}$$
$$|x\text{-}a|^5 = 0.1^5 = 10^{-5}$$
$$|x\text{-}a|^6 = 0.1^6 = 10^{-6}$$
$$=0.000001$$

$$
\begin{aligned}
f'(x) &= a_1 + 2a_2(x-a) + 3a_3(x-a)^2 + 4a_4(x-a)^3 + \ldots + na_n(x-a)^{n-1} \\
f''(x) &= 2a_2 + 3 \times 2a_3(x-a) + 4 \times 3a_4(x-a)^2 + \ldots + n(n-1)a_n(x-a)^{n-2} \\
f'''(x) &= 3 \times 2a_3 + 4 \times 3 \times 2a_4(x-a) + \ldots + n(n-1)(n-1)a_n(x-a)^{n-3} \\
f''''(x) &= 4 \times 3 \times 2a_4 + \ldots + n(n-1)(n-2)(n-3)a_n(x-a)^{n-4} \\
f^{(n)}(x) &= n!a_n
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
f'(x) &= a_1 + 2a_2(x-a) + 3a_3(x-a)^2 + 4a_4(x-a)^3 + ... + na_n(x-a)^{n-1} \\
f''(x) &= 2a_2 + 3 \times 2a_3(x-a) + 4 \times 3a_4(x-a)^2 + ... + n(n-1)a_n(x-a)^{n-2} \\
f'''(x) &= 3 \times 2a_3 + 4 \times 3 \times 2a_4(x-a) + ... + n(n-1)(n-1)a_n(x-a)^{n-3} \\
f''''(x) &= 4 \times 3 \times 2a_4 + ... + n(n-1)(n-2)(n-3)a_n(x-a)^{n-4} \\
f^{(n)}(x) &= n!a_n
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
a_1 &= f'(a), \quad a_2 = \frac{1}{2!}f''(a), \quad a_3 = \frac{1}{3!}f'''(a), \quad a_4 = \frac{1}{4!}f''''(a), \quad a_n = \frac{1}{n!}f^{(n)}(a) \\
f(x) &\simeq f(a) + f'(a)(x-a) + \frac{1}{2!}f''(a)(x-a)^2 + \frac{1}{3!}f'''(a)(x-a)^3 + ... + \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)(x-a)^n
\end{aligned}
$$

In the case that $a = 0$ we get Maclaurin expansion

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 ... + \frac{1}{(n-1)!}f^{(n-1)}(0)x^{n-1} + R_n$$

examples: around $x = 0$

In the case that $a = 0$ we get Maclaurin expansion

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 ... + \frac{1}{(n-1)!}f^{(n-1)}(0)x^{n-1} + R_n$$

examples: around $x = 0$

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 ... + \frac{1}{n!}x^n + ...$$

$$e^{ix} = 1 + ix - \frac{1}{2!}x^2 - \frac{1}{3!}ix^3 + \frac{1}{4!}x^4 + \frac{1}{5!}ix^5 ...$$

$$\cos(x) = 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 ..., \quad \sin(x) = x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 ..., \quad \text{then we have} \quad e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

In the case that $a = 0$ we get Maclaurin expansion

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{1}{2!}f''(0)x^2 + \frac{1}{3!}f'''(0)x^3 ... + \frac{1}{(n-1)!}f^{(n-1)}(0)x^{n-1} + R_n$$

examples: around $x = 0$

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{3!}x^3 ... + \frac{1}{n!}x^n + ...$$

$$e^{ix} = 1 + ix - \frac{1}{2!}x^2 - \frac{1}{3!}ix^3 + \frac{1}{4!}x^4 + \frac{1}{5!}ix^5 ...$$

$$\cos(x) = 1 - \frac{1}{2!}x^2 + \frac{1}{4!}x^4 ..., \quad \sin(x) = x - \frac{1}{3!}x^3 + \frac{1}{5!}x^5 ..., \quad \text{then we have} \quad e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

$$(e^x)' = e^x$$

$$(e^{ax})' = ae^{ax}, (e^{ax})'' = a^2e^{ax}, ... \ (e^{ax})^{(n)} = a^n e^{ax}$$

$$(\cos x)' = -\sin x, (\cos x)'' = -\cos x, (\cos x)''' = \sin x, (\cos x)'''' = \cos x$$

$$(\sin x)' = \cos x, (\sin x)'' = -\sin x, (\cos x)''' = -\cos x, (\sin x)'''' = \sin x$$

$$e^{ax} = e^0 + ae^0x + \frac{1}{2!}a^2e^0x^2 + ... = 1 + ax + \frac{1}{2}a^2x^2 + ...$$

$$\frac{1}{1+ax} = \frac{1}{1+0} + (-1)\frac{a}{(1+0)^2}x + \frac{1}{2!}(-1)(-2)\frac{a^2}{(1+0)^3}x^2 + ...$$

$$= 1 - ax + a^2x^2 + ...$$

$$\ln(1+ax) = \ln(1+0) + \frac{a}{1+0}x + \frac{1}{2!}(-1)\frac{a^2}{(1+0)^2}x^2 + ...$$

$$= ax - \frac{a^2x^2}{2} + ...$$

$$\ln(1 \pm x) \simeq \ln(1+0) + \frac{\pm x}{1 \pm 0} - \frac{1}{2!}\frac{(\pm x)^2}{(1 \pm 0)^2} + \frac{2}{3!}\frac{(\pm x)^2}{(1 \pm 0)^3} - \frac{2 \times 3}{4!}\frac{(\pm x)^4}{(1 \pm 0)^4}$$

$$= \pm x - \frac{1}{2}(\pm x)^2 + \frac{1}{3}(\pm x)^3 - \frac{1}{4}(\pm x)^4$$

上の e^{ix} の展開では，$x << 1$ のところで展開した。より一般に $x = x_0$ の回りでの展開ではどうなるのであろうか？$x_0 = x_1 + dx, dx << 1$ とする。

$$e^{ix_0} = e^{i(x_1+dx)} = e^{ix_1}e^{idx} = e^{ix_1}[1 + idx - \frac{1}{2!}(dx)^2 - ...] = e^{ix_1}[\cos(dx) + i\sin(dx)]$$

となる。同様に，$x_1 = x_2 + dx, x_2 = x_3 + dx, ..., \ x_{n-1} = x_n + dx, \ 0 = x_n = x_0 - ndx$

$$e^{ix_1} = e^{ix_2}[\cos(dx) + i\sin(dx)], \quad e^{ix_0} = e^{ix_2}[\cos(dx) + i\sin(dx)]^2$$

$$\begin{aligned}
&\cdots \\
e^{ix_{n-1}} &= e^{ix_n}[\cos(dx) + i\sin(dx)], \quad e^{ix_0} = e^{ix_n}[\cos(dx) + i\sin(dx)]^n = [\cos(dx) + i\sin(dx)]^n \\
[\cos(dx) + i\sin(dx)]^2 &= \cos^2(dx) - \sin^2(dx) + 2i\cos(dx)\sin(dx) = \cos(2dx) + i\sin(2dx) \\
[\cos(dx) + i\sin(dx)]^3 &= [\cos(2dx) + i\sin(2dx)][\cos(dx) + i\sin(dx)] \\
&= \cos(2dx)\cos(dx) - \sin(2dx)\sin(dx) + i[\sin(2dx)\cos(dx) + \sin(dx)\cos(2dx)] \\
&= \cos(3dx) + i\sin(3dx) \qquad (17) \\
&\cdots
\end{aligned}$$

上の e^{ix} の展開では，$x << 1$ のところで展開した。より一般に $x = x_0$ の回りでの展開ではどうなるのであろうか？$x_0 = x_1 + dx, dx << 1$ とする。

$$e^{ix_0} = e^{i(x_1+dx)} = e^{ix_1}e^{idx} = e^{ix_1}[1 + idx - \frac{1}{2!}(dx)^2 - ...] = e^{ix_1}[\cos(dx) + i\sin(dx)]$$

となる。同様に，$x_1 = x_2 + dx, x_2 = x_3 + dx, ..., x_{n-1} = x_n + dx,\ 0 = x_n = x_0 - ndx$

$$e^{ix_1} = e^{ix_2}[\cos(dx) + i\sin(dx)], \quad e^{ix_0} = e^{ix_2}[\cos(dx) + i\sin(dx)]^2$$

$$\cdots$$

$$e^{ix_{n-1}} = e^{ix_n}[\cos(dx) + i\sin(dx)], \quad e^{ix_0} = e^{ix_n}[\cos(dx) + i\sin(dx)]^n = [\cos(dx) + i\sin(dx)]^n$$

$$[\cos(dx) + i\sin(dx)]^2 = \cos^2(dx) - \sin^2(dx) + 2i\cos(dx)\sin(dx) = \cos(2dx) + i\sin(2dx)$$

$$[\cos(dx) + i\sin(dx)]^3 = [\cos(2dx) + i\sin(2dx)][\cos(dx) + i\sin(dx)]$$

$$= \cos(2dx)\cos(dx) - \sin(2dx)\sin(dx) + i[\sin(2dx)\cos(dx) + \sin(dx)\cos(2dx)]$$

$$= \cos(3dx) + i\sin(3dx) \tag{17}$$

$$\cdots$$

上の e^{ix} の展開では，$x << 1$ のところで展開した。より一般に $x = x_0$ の回りでの展開ではどうなるのであろうか？$x_0 = x_1 + dx, dx << 1$ とする。

$$e^{ix_0} = e^{i(x_1+dx)} = e^{ix_1}e^{idx} = e^{ix_1}[1 + idx - \frac{1}{2!}(dx)^2 - ...] = e^{ix_1}[\cos(dx) + i\sin(dx)]$$

となる。同様に，$x_1 = x_2 + dx, x_2 = x_3 + dx, ..., \ x_{n-1} = x_n + dx, \ 0 = x_n = x_0 - ndx$

$$e^{ix_1} = e^{ix_2}[\cos(dx) + i\sin(dx)], \quad e^{ix_0} = e^{ix_2}[\cos(dx) + i\sin(dx)]^2$$

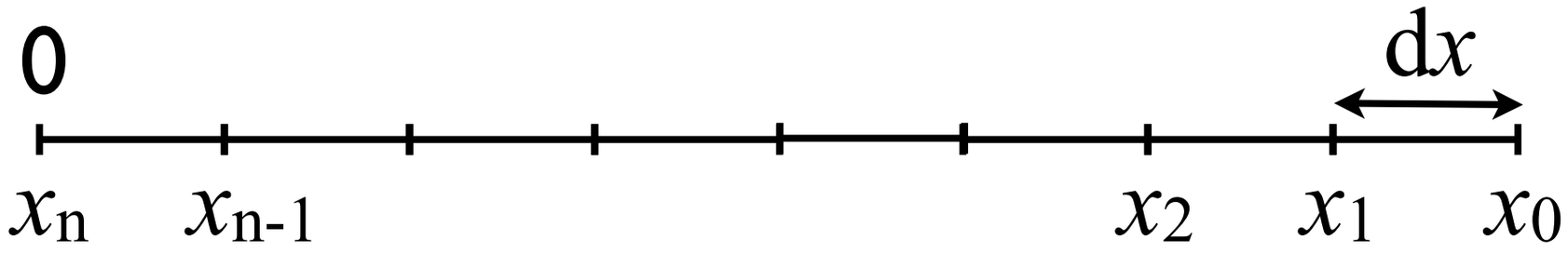
$$\cdots$$

$$e^{ix_{n-1}} = e^{ix_n}[\cos(dx) + i\sin(dx)], \quad e^{ix_0} = e^{ix_n}[\cos(dx) + i\sin(dx)]^n = [\cos(dx) + i\sin(dx)]^n$$

$$[\cos(dx) + i\sin(dx)]^2 = \cos^2(dx) - \sin^2(dx) + 2i\cos(dx)\sin(dx) = \cos(2dx) + i\sin(2dx)$$

$$\begin{aligned}[\cos(dx) + i\sin(dx)]^3 &= [\cos(2dx) + i\sin(2dx)][\cos(dx) + i\sin(dx)] \\ &= \cos(2dx)\cos(dx) - \sin(2dx)\sin(dx) + i[\sin(2dx)\cos(dx) + \sin(dx)\cos(2dx)] \\ &= \cos(3dx) + i\sin(3dx) \qquad (17)\end{aligned}$$

$$\cdots$$


0
dx
x_n
x_{n-1}
x_2
x_1
x_0

$$[\cos(dx) + i\sin(dx)]^n = \cos(ndx) + i\sin(ndx) = \cos(x_0) + i\sin(x_0)$$

$$e^{ix_0} = \cos(x_0) + i\sin(x_0)$$

となり，一般の x に対して，$e^{ix} = \cos x + i\sin x$ が示された。

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$$

$$e^{-i\theta} = \cos\theta - i\sin\theta$$

$$\cos\theta = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2}$$

$$\sin\theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i}$$

$$\frac{d\cos\theta}{d\theta} = i\frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2} = -\frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i} = -\sin\theta$$

$$\frac{d\sin\theta}{d\theta} = i\frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2i} = \cos\theta$$

積分も同様

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$$

$$e^{-i\theta} = \cos\theta - i\sin\theta$$

$$\cos\theta = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2}$$

$$\sin\theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i}$$

$$\frac{d\cos\theta}{d\theta} = i\frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2} = -\frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i} = -\sin\theta$$

$$\frac{d\sin\theta}{d\theta} = i\frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2i} = \cos\theta$$

積分も同様

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i\sin\theta$$

$$e^{-i\theta} = \cos\theta - i\sin\theta$$

$$\cos\theta = \frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2}$$

$$\sin\theta = \frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i}$$

$$\frac{d\cos\theta}{d\theta} = i\frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2} = -\frac{e^{i\theta} - e^{-i\theta}}{2i} = -\sin\theta$$

$$\frac{d\sin\theta}{d\theta} = i\frac{e^{i\theta} + e^{-i\theta}}{2i} = \cos\theta$$

積分も同様

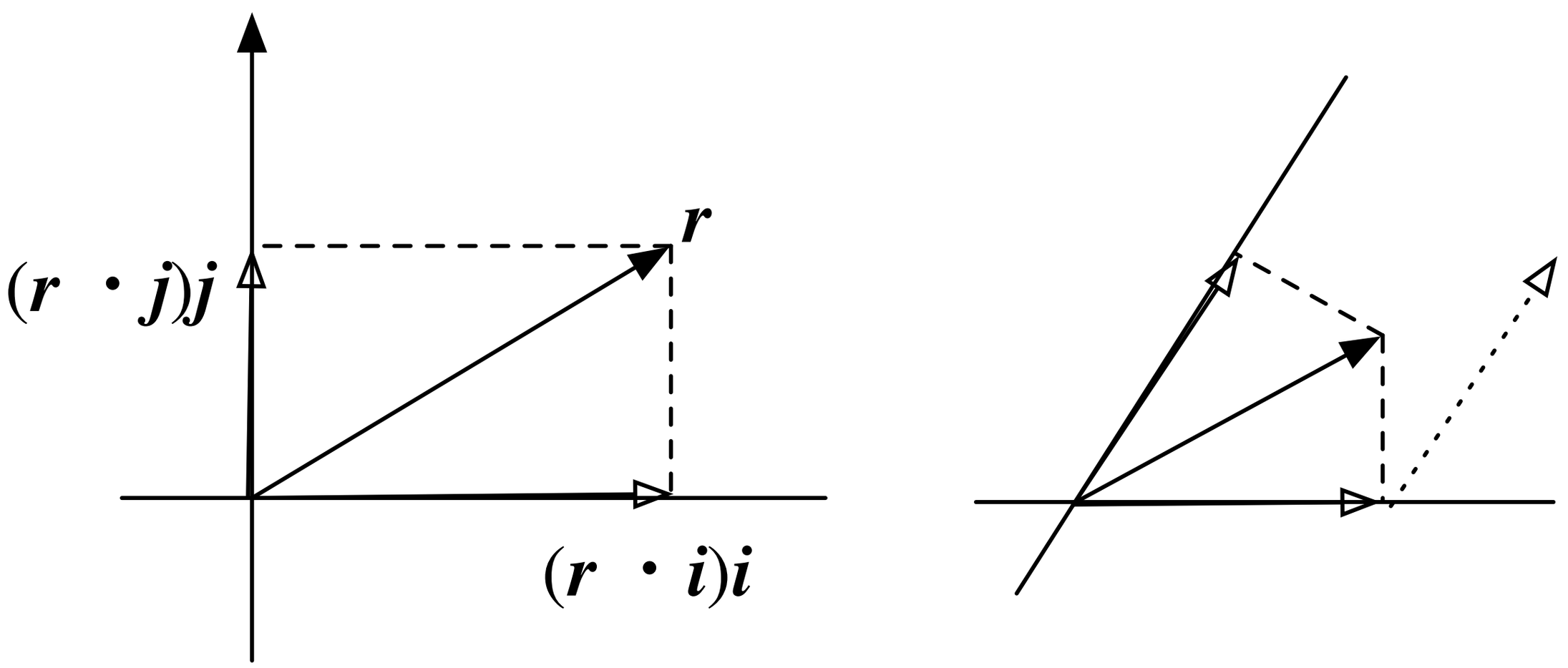
1) $x = 0$の回りで，テーラー展開を使って

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

となることを証明せよ

2) 以下を証明せよ

$$\frac{1}{2L}\int_{-L}^{L} e^{i\frac{(n-m)\pi}{L}x}dx = \begin{cases} 1, & n = m \\ 0, & n \neq m \end{cases}$$



話はすこし変わりますが，3次元のベクトル $\mathbf{r}$ は、直交した単位ベクトル $\mathbf{i}.\mathbf{j},\mathbf{k}$ とそれらへの射影（内積）$x = \mathbf{r}\cdot\mathbf{i}, y = \mathbf{r}\cdot\mathbf{j}, z = \mathbf{r}\cdot\mathbf{k}$ の単純な和で $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$ と表されます。（3次元のベクトルですが，これを4次元，5次元,,,, N 次元へと拡張することもできます。我々は3次元の空間しか認識できませんが。量子力学の波動関数（状態ベクトル）は,（複素）無限次元空間（ヒルベルト空間）での単位ベクトルとその射影であらわされます。）Fig.1 の右図にあるように，直交座標系でない場合は，射影（内積）の単純な和にはなりません。$\mathbf{i},\mathbf{j},\mathbf{k}$ は，$\mathbf{i}\cdot\mathbf{j} = \mathbf{j}\cdot\mathbf{k} = \mathbf{k}\cdot\mathbf{i} = 0$ ですので直交系です。また，$\mathbf{i}\cdot\mathbf{i} = \mathbf{j}\cdot\mathbf{j} = \mathbf{k}\cdot\mathbf{k} = 1$ なので，正規直交系です。

1　フーリエ級数

同じ発想で、ある関数 $f(x)$ を直交する関数 $g_n(x)$ の和で表そうとするのがフーリエ級数、フーリエ変換です。（関数の直交の意味は直ぐに述べます。）この場合関数 $f(x)$ と $g_n(x)$ の内積は

$$(f, g_n) = \int_a^b dx f(x) g_n^*(x) \tag{1}$$

で定義します。ここで $*$ は複素共役を示す。関数 $f(x)$ が $[-l, l]$ の繰り返し周期 $2l$ をもつとき、関数は以下のように展開できます。

$$f(x) = \sum_n (f, g_n) g_n = \frac{1}{\sqrt{2l}} \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} c'_n e^{in\pi x/l} \tag{2}$$

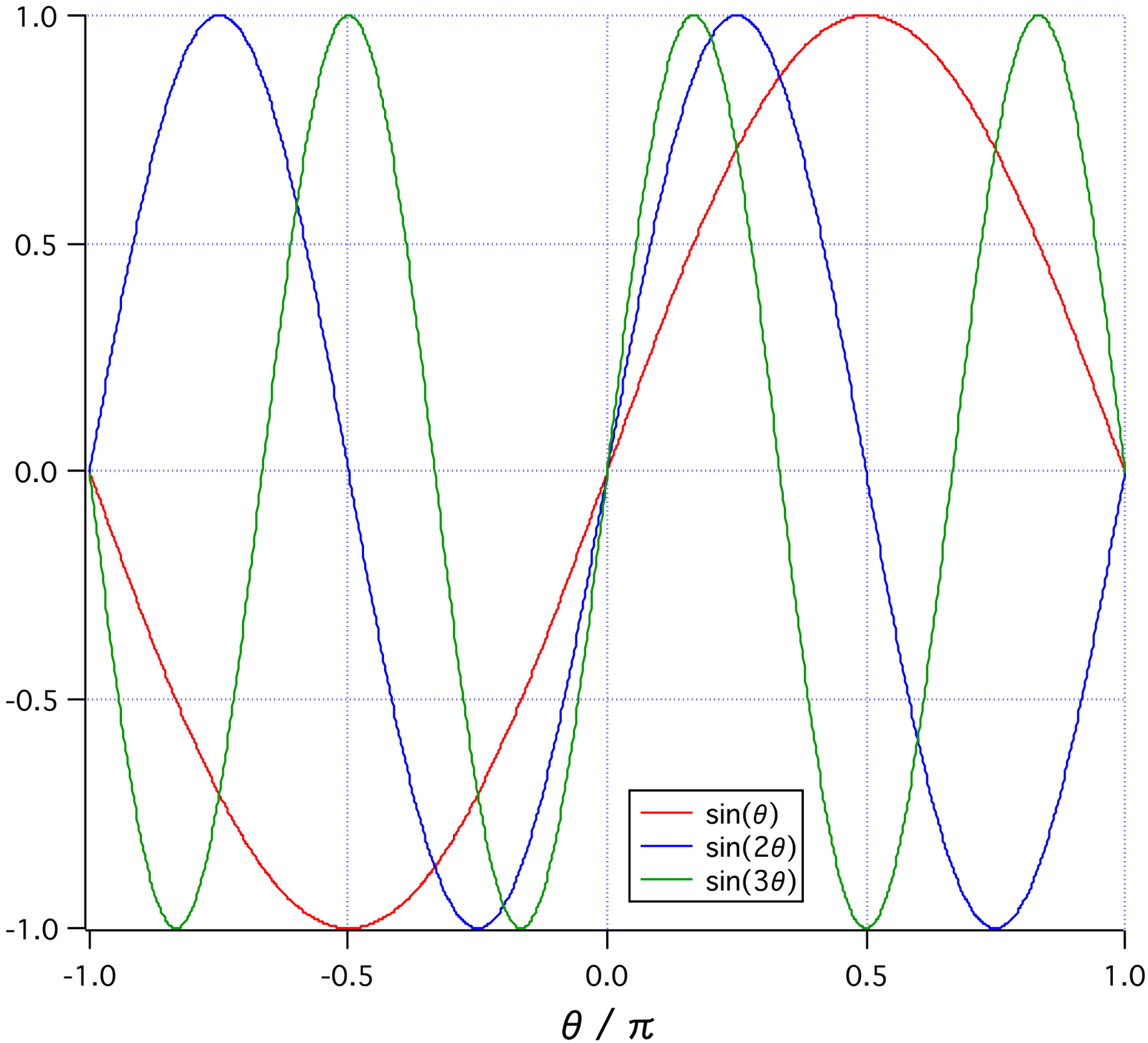
ただし、

$$g_n = \frac{e^{in\pi x/l}}{\sqrt{2l}} \tag{3}$$

$$c'_n = (f, g_n) = \frac{1}{\sqrt{2l}} \int_{-l}^{l} dx f(x) e^{-in\pi x/l} \tag{4}$$

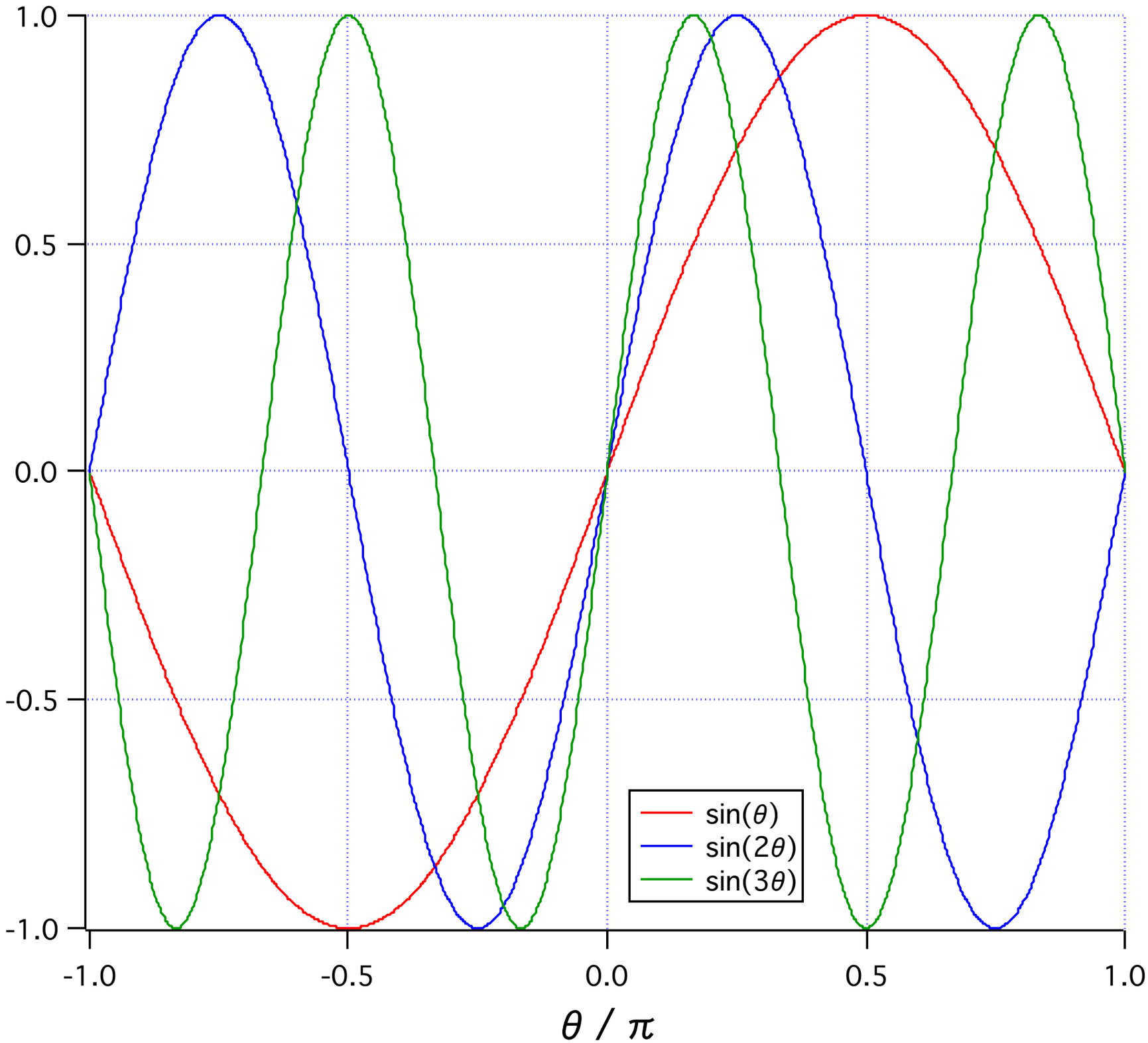
波の重ねあわせ

ある周期関数を周期関数（正規直交関数）の重ねあわせで記述する



$$\sin(n\pi) = 0$$

ある周期関数を周期関数（正規直交関数）の重ねあわせで記述する

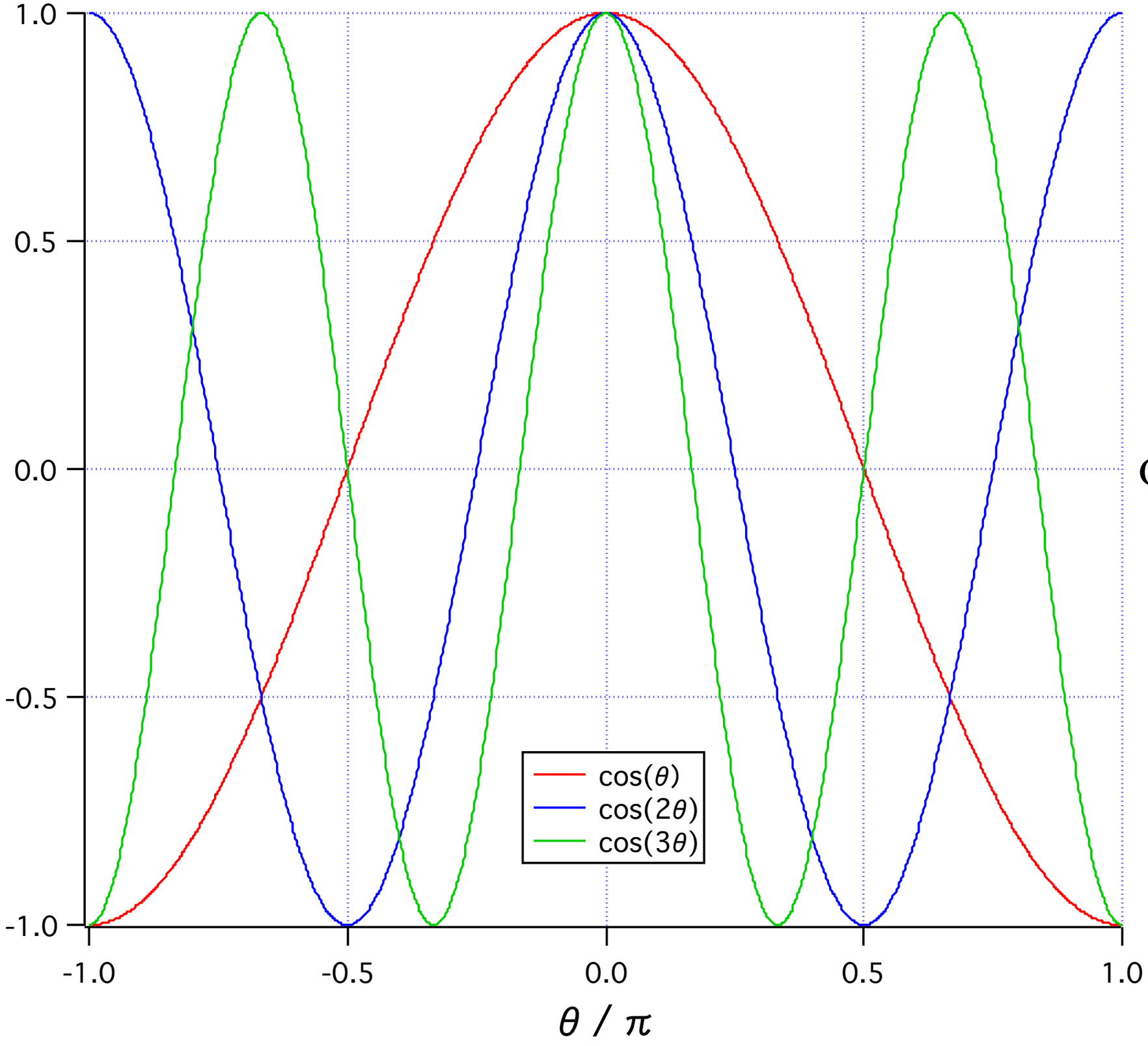


$$\sin(n\pi) = 0$$

f(θ)=-f(-θ)
奇関数

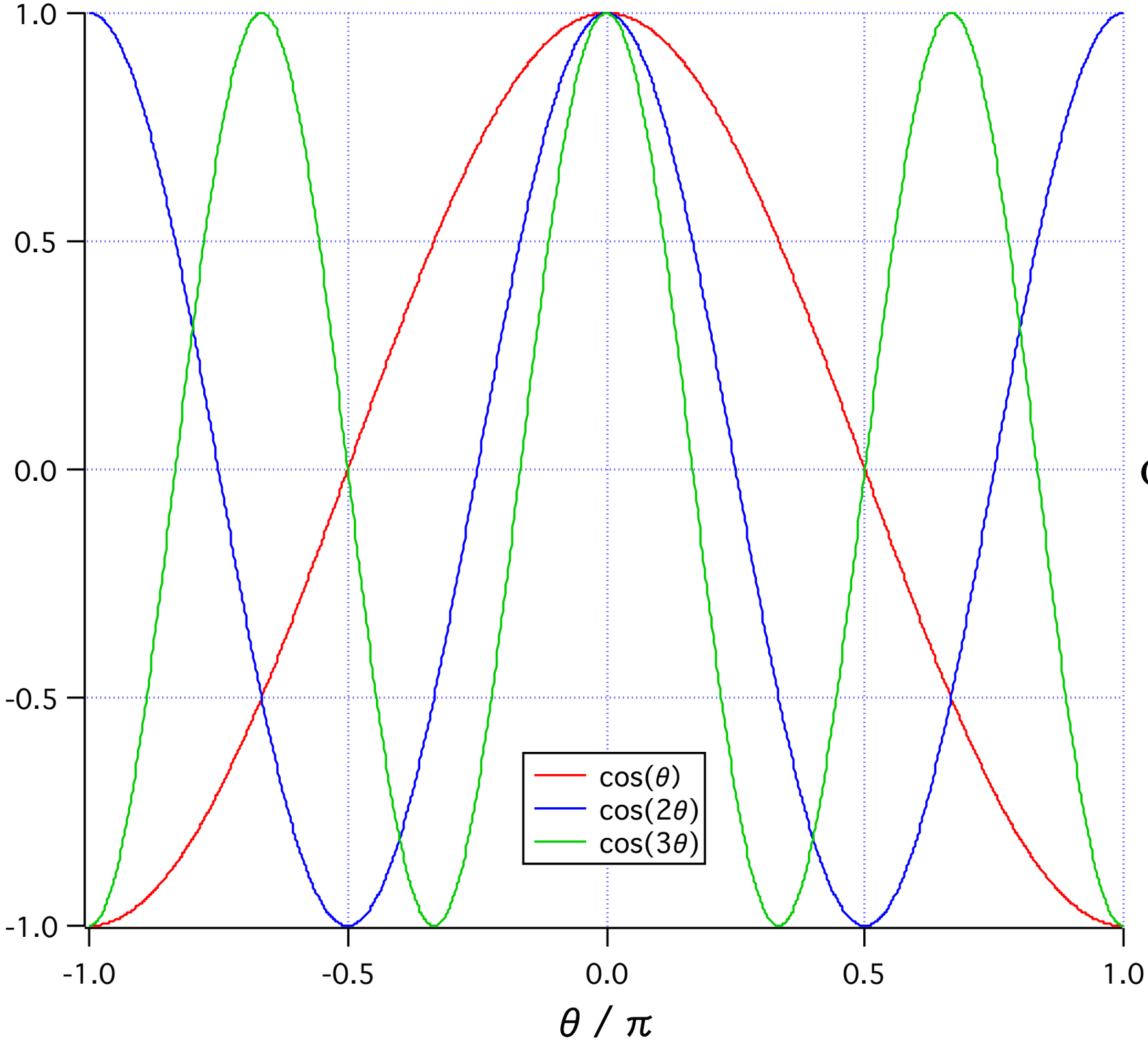
odd

ある周期関数を周期関数（正規直交関数）の重ねあわせで記述する



$$\cos(n\pi) = (-1)^n$$

ある周期関数を周期関数（正規直交関数）の重ねあわせで記述する



$$\cos(n\pi) = (-1)^n$$

f(θ)=f(-θ)
偶関数

even

奇関数×偶関数

$$\int_{-a}^{a} Odd(\theta)Even(\theta)d\theta = 0$$

$$\int_{-a}^{a} Odd(\theta)Even(\theta)d\theta = \int_{-a}^{0} Odd(\theta)Even(\theta)d\theta + \int_{0}^{a} Odd(\theta)Even(\theta)d\theta$$

$$\Theta \equiv -\theta$$

$$Odd(\theta) = -Odd(-\theta) = -Odd(\Theta)$$

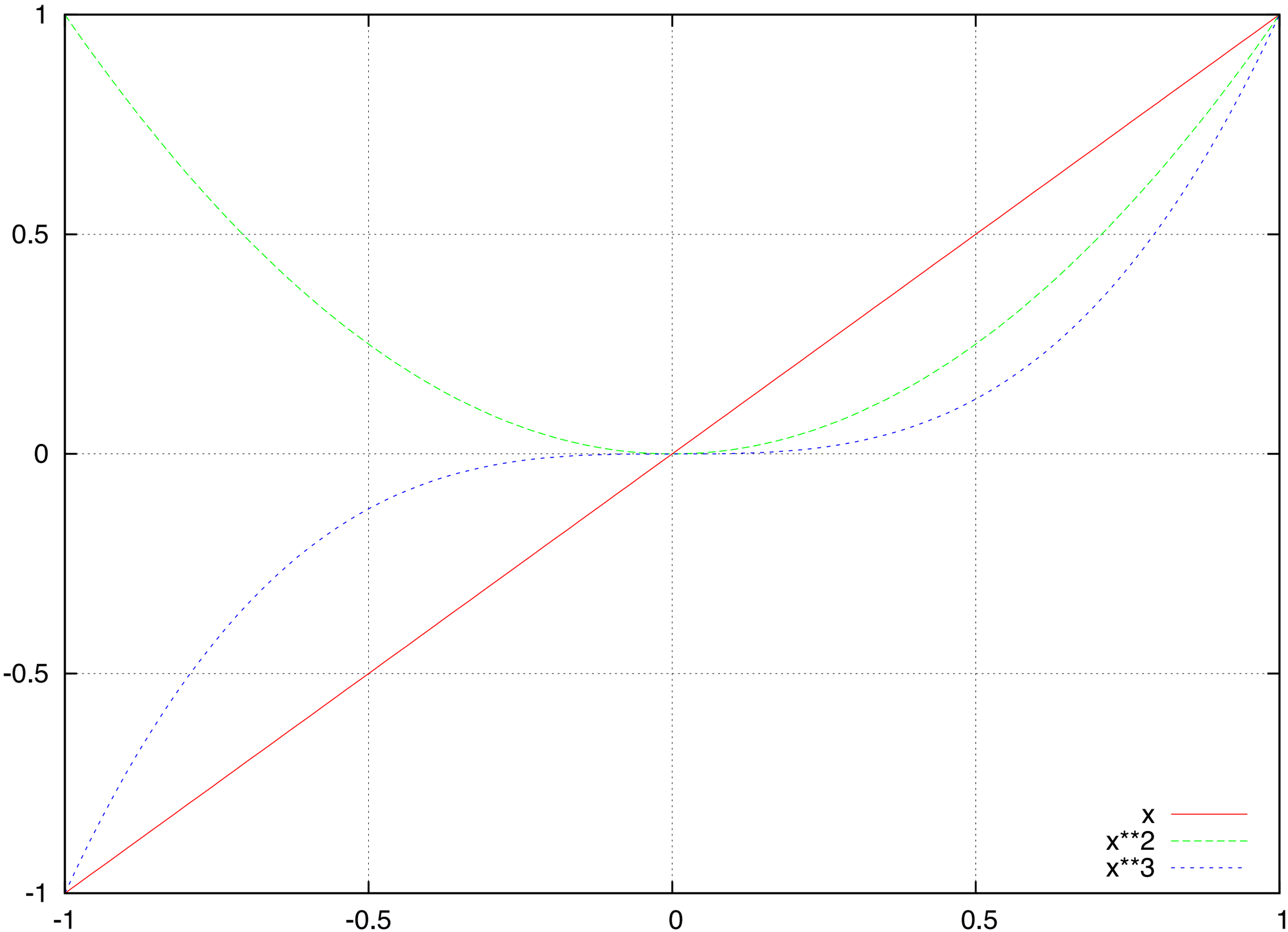
$$Even(\theta) = Even(-\theta) = Even(\Theta)$$

$$\theta[-a:0] \rightarrow \Theta[a:0]$$

$$d\theta = -d\Theta$$

$$\int_{-a}^{0} Odd(\theta)Even(\theta)d\theta = \int_{a}^{0} -Odd(\Theta)Even(\Theta)(-d\Theta) = -\int_{0}^{a} Odd(\Theta)Even(\Theta)d\Theta$$

odd:奇関数　θ　　even:偶関数 θ^2



$$\cos(n\theta) = \frac{e^{in\theta} + e^{-in\theta}}{2}$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta)d\theta = \frac{1}{2}\int_{-\pi}^{\pi}(e^{in\theta} + e^{-in\theta})d\theta$$

$$= \frac{1}{2}\left[\frac{1}{in}e^{in\theta} + \frac{1}{-in}e^{-in\theta}\right]_{-\pi}^{\pi}$$

$$= \frac{1}{2in}[e^{in\pi} - e^{-in\pi} - e^{-in\pi} + e^{in\pi}]$$

$$= \frac{2}{2in}[(-1)^n - (-1)^n] = 0$$

$$e^{in\pi} = \cos(n\pi) + i\sin(n\pi) = (-1)^n + i0 = (-1)^n$$

$$e^{-in\pi} = \cos(n\pi) - i\sin(n\pi) = (-1)^n - i0 = (-1)^n$$

$$n = 0, \quad \int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta)d\theta = [\theta]_{-\pi}^{\pi} = 2\pi$$

$$\cos(n\theta) = \frac{e^{in\theta} + e^{-in\theta}}{2}$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta) d\theta = \frac{1}{2} \int_{-\pi}^{\pi} (e^{in\theta} + e^{-in\theta}) d\theta$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{in} e^{in\theta} + \frac{1}{-in} e^{-in\theta} \right]_{-\pi}^{\pi}$$

$$= \frac{1}{2in} [e^{in\pi} - e^{-in\pi} - e^{-in\pi} + e^{in\pi}]$$

$$= \frac{2}{2in} [(-1)^n - (-1)^n] = 0$$

$$e^{in\pi} = \cos(n\pi) + i \sin(n\pi) = (-1)^n + i0 = (-1)^n$$

$$e^{-in\pi} = \cos(n\pi) - i \sin(n\pi) = (-1)^n - i0 = (-1)^n$$

$$n = 0, \quad \int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta) d\theta = [\theta]_{-\pi}^{\pi} = 2\pi$$

$$\cos(n\theta) = \frac{e^{in\theta} + e^{-in\theta}}{2}$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta) d\theta = \frac{1}{2} \int_{-\pi}^{\pi} (e^{in\theta} + e^{-in\theta}) d\theta$$

$$= \frac{1}{2} \left[\frac{1}{in} e^{in\theta} + \frac{1}{-in} e^{-in\theta} \right]_{-\pi}^{\pi}$$

$$= \frac{1}{2in} [e^{in\pi} - e^{-in\pi} - e^{-in\pi} + e^{in\pi}]$$

$$= \frac{2}{2in} [(-1)^n - (-1)^n] = 0$$

$$e^{in\pi} = \cos(n\pi) + i \sin(n\pi) = (-1)^n + i0 = (-1)^n$$

$$e^{-in\pi} = \cos(n\pi) - i \sin(n\pi) = (-1)^n - i0 = (-1)^n$$

$$n = 0, \quad \int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta) d\theta = [\theta]_{-\pi}^{\pi} = 2\pi$$

$$\sin(n\theta) = \frac{e^{in\theta} - e^{-in\theta}}{2i}$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \sin(n\theta) d\theta = \frac{1}{2i} \int_{-\pi}^{\pi} (e^{in\theta} - e^{-in\theta}) d\theta$$

$$= \frac{1}{2i} \frac{1}{in} \left[e^{in\theta} + e^{-in\theta} \right]_{-\pi}^{\pi}$$

$$= -\frac{1}{2n} (e^{in\pi} + e^{-in\pi} - e^{-in\pi} - e^{in\pi}) = 0$$

$$n, m \geq 1$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta)\cos(m\theta)d\theta = \frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi}(e^{in\theta} + e^{-in\theta})(e^{im\theta} + e^{-im\theta})d\theta$$

$$= \frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi}[e^{i(n+m)\theta} + e^{i(n-m)\theta} + e^{-i(n-m)\theta} + e^{-i(n+m)\theta}]d\theta$$

$$= \frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi} 2[\cos\{(n+m)\theta\} + \cos\{(n-m)\theta\}]d\theta$$

$$= 0 \quad (n-m \neq 0)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta)\cos(m\theta)d\theta = \pi \quad (n-m=0)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \frac{\cos(n\theta)}{\sqrt{\pi}}\frac{\cos(m\theta)}{\sqrt{\pi}}d\theta = \delta_{nm}, \quad [\delta_{nm} = 1(n=m), \delta_{nm} = 0(n \neq m)]$$

$$n, m \geq 1$$

$$\begin{aligned}
\int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta)\cos(m\theta)d\theta &= \frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi}(e^{in\theta}+e^{-in\theta})(e^{im\theta}+e^{-im\theta})d\theta \\
&= \frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi}[e^{i(n+m)\theta}+e^{i(n-m)\theta} \\
&\quad + e^{-i(n-m)\theta}+e^{-i(n+m)\theta}]d\theta \\
&= \frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi} 2[\cos\{(n+m)\theta\}+\cos\{(n-m)\theta\}]d\theta \\
&= 0 \quad (n-m \neq 0)
\end{aligned}$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta)\cos(m\theta)d\theta = \pi \quad (n-m=0)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \frac{\cos(n\theta)}{\sqrt{\pi}}\frac{\cos(m\theta)}{\sqrt{\pi}}d\theta = \delta_{nm}, \quad [\delta_{nm}=1(n=m), \delta_{nm}=0(n\neq m)]$$

$$n, m \geq 1$$

$$\begin{aligned}
\int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta)\cos(m\theta)d\theta &= \frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi}(e^{in\theta}+e^{-in\theta})(e^{im\theta}+e^{-im\theta})d\theta \\
&= \frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi}[e^{i(n+m)\theta}+e^{i(n-m)\theta} \\
&\quad + e^{-i(n-m)\theta}+e^{-i(n+m)\theta}]d\theta \\
&= \frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi} 2[\cos\{(n+m)\theta\}+\cos\{(n-m)\theta\}]d\theta \\
&= 0 \quad (n-m \neq 0)
\end{aligned}$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta)\cos(m\theta)d\theta = \pi \quad (n-m=0)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \frac{\cos(n\theta)}{\sqrt{\pi}}\frac{\cos(m\theta)}{\sqrt{\pi}}d\theta = \delta_{nm}, \quad [\delta_{nm}=1(n=m), \delta_{nm}=0(n\neq m)]$$

$$n, m \geq 1$$

$$\begin{aligned}
\int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta)\cos(m\theta)d\theta &= \frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi}(e^{in\theta}+e^{-in\theta})(e^{im\theta}+e^{-im\theta})d\theta \\
&= \frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi}[e^{i(n+m)\theta}+e^{i(n-m)\theta} \\
&\quad + e^{-i(n-m)\theta}+e^{-i(n+m)\theta}]d\theta \\
&= \frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi} 2[\cos\{(n+m)\theta\}+\cos\{(n-m)\theta\}]d\theta \\
&= 0 \quad (n-m \neq 0)
\end{aligned}$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta)\cos(m\theta)d\theta = \pi \quad (n-m=0)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \frac{\cos(n\theta)}{\sqrt{\pi}}\frac{\cos(m\theta)}{\sqrt{\pi}}d\theta = \delta_{nm}, \qquad [\delta_{nm}=1(n=m), \delta_{nm}=0(n\neq m)]$$

$$n, m \geq 1$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \sin(n\theta)\sin(m\theta)d\theta = \frac{1}{(2i)^2}\int_{-\pi}^{\pi}(e^{in\theta} - e^{-in\theta})(e^{im\theta} - e^{-im\theta})d\theta$$

$$= -\frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi}[e^{i(n+m)\theta} - e^{i(n-m)\theta}$$

$$- e^{-i(n-m)\theta} + e^{-i(n+m)\theta}]d\theta$$

$$= -\frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi} 2[\cos\{(n+m)\theta\} - \cos\{(n-m)\theta\}]d\theta$$

$$= 0 \quad (n - m \neq 0)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \sin(n\theta)\sin(m\theta)d\theta = \pi \quad (n - m = 0)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \frac{\sin(n\theta)}{\sqrt{\pi}}\frac{\sin(m\theta)}{\sqrt{\pi}}d\theta = \delta_{nm}, \quad [\delta_{nm} = 1(n = m), \delta_{nm} = 0(n \neq m)]$$

$$n, m \geq 1$$

$$\begin{aligned}
\int_{-\pi}^{\pi} \sin(n\theta)\sin(m\theta)d\theta &= \frac{1}{(2i)^2}\int_{-\pi}^{\pi}(e^{in\theta} - e^{-in\theta})(e^{im\theta} - e^{-im\theta})d\theta \\
&= -\frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi}[e^{i(n+m)\theta} - e^{i(n-m)\theta} \\
&\qquad - e^{-i(n-m)\theta} + e^{-i(n+m)\theta}]d\theta \\
&= -\frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi} 2[\cos\{(n+m)\theta\} - \cos\{(n-m)\theta\}]d\theta \\
&= 0 \quad (n-m \neq 0)
\end{aligned}$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \sin(n\theta)\sin(m\theta)d\theta = \pi \quad (n-m=0)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \frac{\sin(n\theta)}{\sqrt{\pi}}\frac{\sin(m\theta)}{\sqrt{\pi}}d\theta = \delta_{nm}, \quad [\delta_{nm} = 1(n=m), \delta_{nm} = 0(n \neq m)]$$

$$n, m \geq 1$$

$$\begin{aligned}
\int_{-\pi}^{\pi} \sin(n\theta)\sin(m\theta)d\theta &= \frac{1}{(2i)^2}\int_{-\pi}^{\pi}(e^{in\theta} - e^{-in\theta})(e^{im\theta} - e^{-im\theta})d\theta \\
&= -\frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi}[e^{i(n+m)\theta} - e^{i(n-m)\theta} \\
&\qquad - e^{-i(n-m)\theta} + e^{-i(n+m)\theta}]d\theta \\
&= -\frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi} 2[\cos\{(n+m)\theta\} - \cos\{(n-m)\theta\}]d\theta \\
&= 0 \quad (n-m \neq 0)
\end{aligned}$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \sin(n\theta)\sin(m\theta)d\theta = \pi \quad (n-m=0)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \frac{\sin(n\theta)}{\sqrt{\pi}}\frac{\sin(m\theta)}{\sqrt{\pi}}d\theta = \delta_{nm}, \qquad [\delta_{nm} = 1(n=m), \delta_{nm} = 0(n \neq m)]$$

$$n, m \geq 1$$

$$\begin{aligned}
\int_{-\pi}^{\pi} \sin(n\theta)\sin(m\theta)d\theta &= \frac{1}{(2i)^2}\int_{-\pi}^{\pi}(e^{in\theta} - e^{-in\theta})(e^{im\theta} - e^{-im\theta})d\theta \\
&= -\frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi}[e^{i(n+m)\theta} - e^{i(n-m)\theta} \\
&\quad - e^{-i(n-m)\theta} + e^{-i(n+m)\theta}]d\theta \\
&= -\frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi} 2[\cos\{(n+m)\theta\} - \cos\{(n-m)\theta\}]d\theta \\
&= 0 \quad (n-m \neq 0)
\end{aligned}$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \sin(n\theta)\sin(m\theta)d\theta = \pi \quad (n-m=0)$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \frac{\sin(n\theta)}{\sqrt{\pi}}\frac{\sin(m\theta)}{\sqrt{\pi}}d\theta = \delta_{nm}, \qquad [\delta_{nm} = 1(n=m), \delta_{nm} = 0(n \neq m)]$$

$$n, m \geq 1$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta)\sin(m\theta)d\theta = \frac{1}{4i}\int_{-\pi}^{\pi}(e^{in\theta} + e^{-in\theta})(e^{im\theta} - e^{-im\theta})d\theta$$

$$= \frac{1}{4i}\int_{-\pi}^{\pi}[e^{i(n+m)\theta} - e^{i(n-m)\theta}$$

$$+ e^{-i(n-m)\theta} - e^{-i(n+m)\theta}]d\theta$$

$$= \frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi} 2i[\sin\{(n+m)\theta\} - \sin\{(n-m)\theta\}]d\theta$$

$$= 0$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta)\sin(m\theta)d\theta = 0$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \frac{\cos(n\theta)}{\sqrt{\pi}}\frac{\sin(m\theta)}{\sqrt{\pi}}d\theta = 0$$

$$n, m \geq 1$$

$$\begin{aligned}
\int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta)\sin(m\theta)d\theta &= \frac{1}{4i}\int_{-\pi}^{\pi}(e^{in\theta}+e^{-in\theta})(e^{im\theta}-e^{-im\theta})d\theta \\
&= \frac{1}{4i}\int_{-\pi}^{\pi}[e^{i(n+m)\theta}-e^{i(n-m)\theta} \\
&\quad + e^{-i(n-m)\theta}-e^{-i(n+m)\theta}]d\theta \\
&= \frac{1}{4}\int_{-\pi}^{\pi} 2i[\sin\{(n+m)\theta\}-\sin\{(n-m)\theta\}]d\theta \\
&= 0
\end{aligned}$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(n\theta)\sin(m\theta)d\theta = 0$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} \frac{\cos(n\theta)}{\sqrt{\pi}}\frac{\sin(m\theta)}{\sqrt{\pi}}d\theta = 0$$

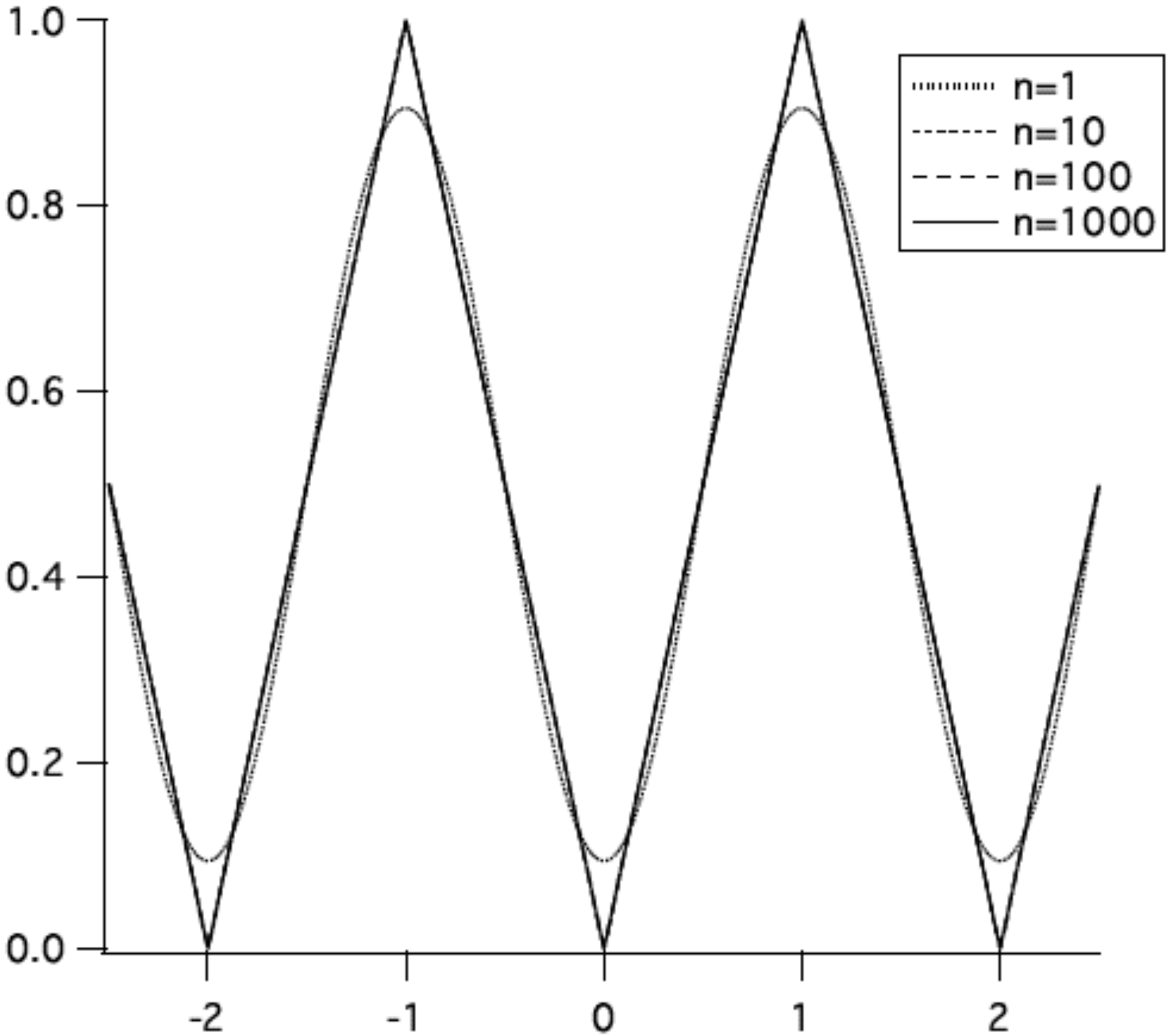
$$f(\theta) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos n\theta + b_n \sin n\theta)$$

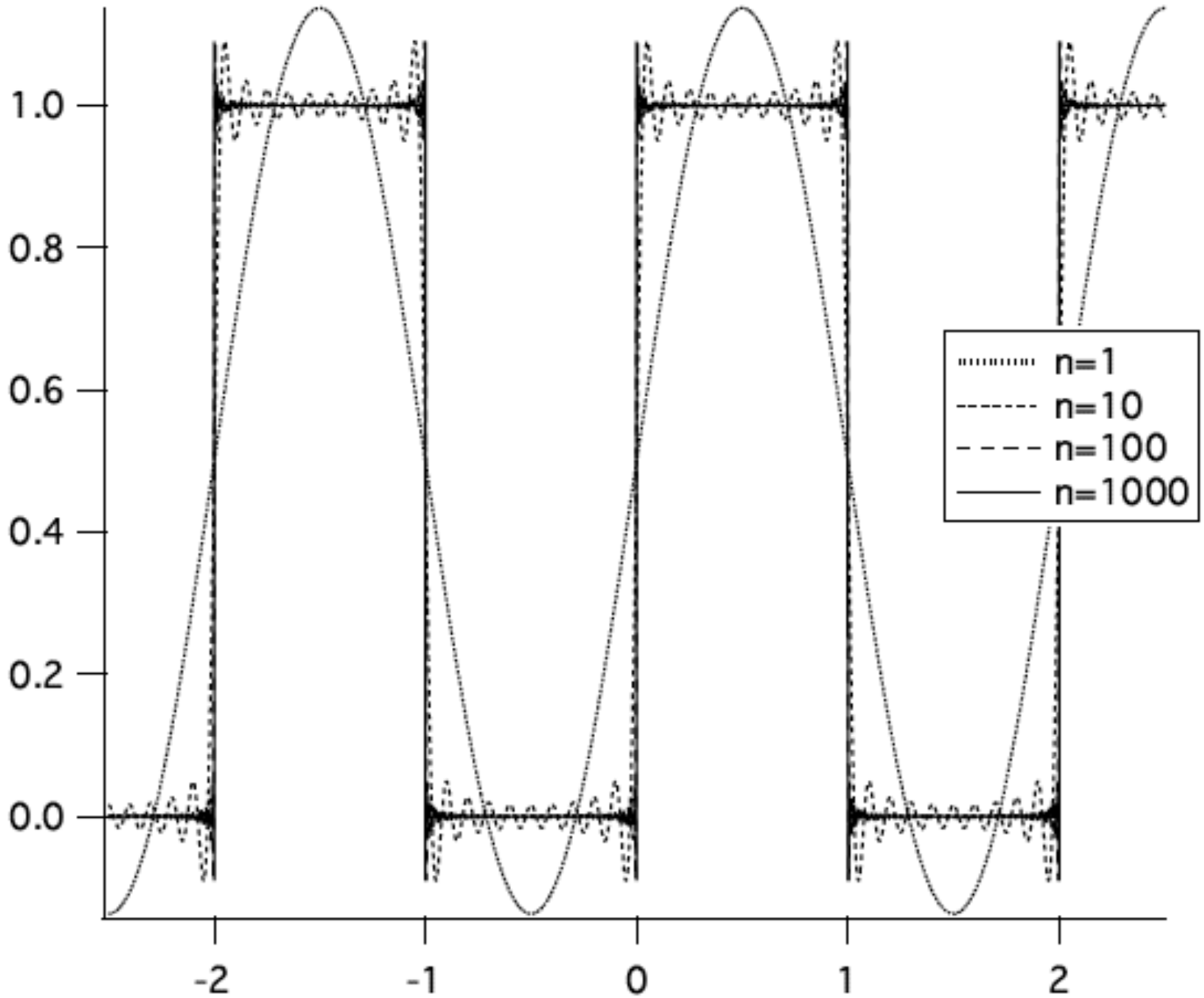
(1-13)

$$f(\theta) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos n\theta + b_n \sin n\theta)$$

(1-13)

フーリエ級数展開：Fourier series expansion


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-2
-1
0
1
2
n=1
n=10
n=100
n=1000


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-2
-1
0
1
2
n=1
n=10
n=100
n=1000

$$f(\theta + 2\pi) = f(\theta)$$

$$m \geq 1$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} d\theta\, f(\theta)\cos(m\theta) = \frac{a_0}{2}\underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\theta\cos(m\theta)}_{=0} + \sum_{n=1}^{\infty}\left[a_n\underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\theta\cos(n\theta)\cos(m\theta)}_{=\pi\delta_{nm}}\right.$$

$$\left. b_n\underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\theta\sin(n\theta)\cos(m\theta)}_{=0}\right]$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty}\pi a_n\delta_{nm} = \pi a_m$$

$$a_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} f(\theta)\cos(n\theta)d\theta$$

$$m \geq 1$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} d\theta\, f(\theta)\cos(m\theta) = \frac{a_0}{2}\underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\theta\cos(m\theta)}_{=0} + \sum_{n=1}^{\infty}\Bigg[a_n \underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\theta\cos(n\theta)\cos(m\theta)}_{=\pi\delta_{nm}}$$

$$b_n \underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\theta\sin(n\theta)\cos(m\theta)}_{=0}\Bigg]$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \pi a_n \delta_{nm} = \pi a_m$$

$$\boxed{a_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} f(\theta)\cos(n\theta)d\theta}$$

$$m = 0$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} d\theta\, f(\theta) = \frac{a_0}{2} \underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\theta}_{=2\pi} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_n \underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\theta \cos(n\theta)}_{=0} + b_n \underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\theta \sin(n\theta)}_{=0} \right]$$

$$= \pi a_0$$

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) d\theta$$

$$m = 0$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} d\theta f(\theta) = \frac{a_0}{2} \underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\theta}_{=2\pi} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_n \underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\theta \cos(n\theta)}_{=0} + b_n \underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\theta \sin(n\theta)}_{=0} \right]$$

$$= \pi a_0$$

$$a_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) d\theta$$

$$m \geq 1$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} d\theta f(\theta) \sin(m\theta) = \frac{a_0}{2} \underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\theta \sin(m\theta)}_{=0} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_n \underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\theta \cos(n\theta) \sin(m\theta)}_{=0} \right.$$

$$\left. b_n \underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\theta \sin(n\theta) \sin(m\theta)}_{=\pi\delta_{nm}} \right]$$

$$= \sum_{n=1}^{\infty} \pi b_n \delta_{nm} = \pi b_m$$

$$b_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) \sin(n\theta) d\theta$$

$$m \geq 1$$

$$\int_{-\pi}^{\pi} d\theta f(\theta) \sin(m\theta) = \frac{a_0}{2} \underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\theta \sin(m\theta)}_{=0} + \sum_{n=1}^{\infty} \Bigg[a_n \underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\theta \cos(n\theta) \sin(m\theta)}_{=0}$$

$$b_n \underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\theta \sin(n\theta) \sin(m\theta)}_{=\pi\delta_{nm}} \Bigg]$$

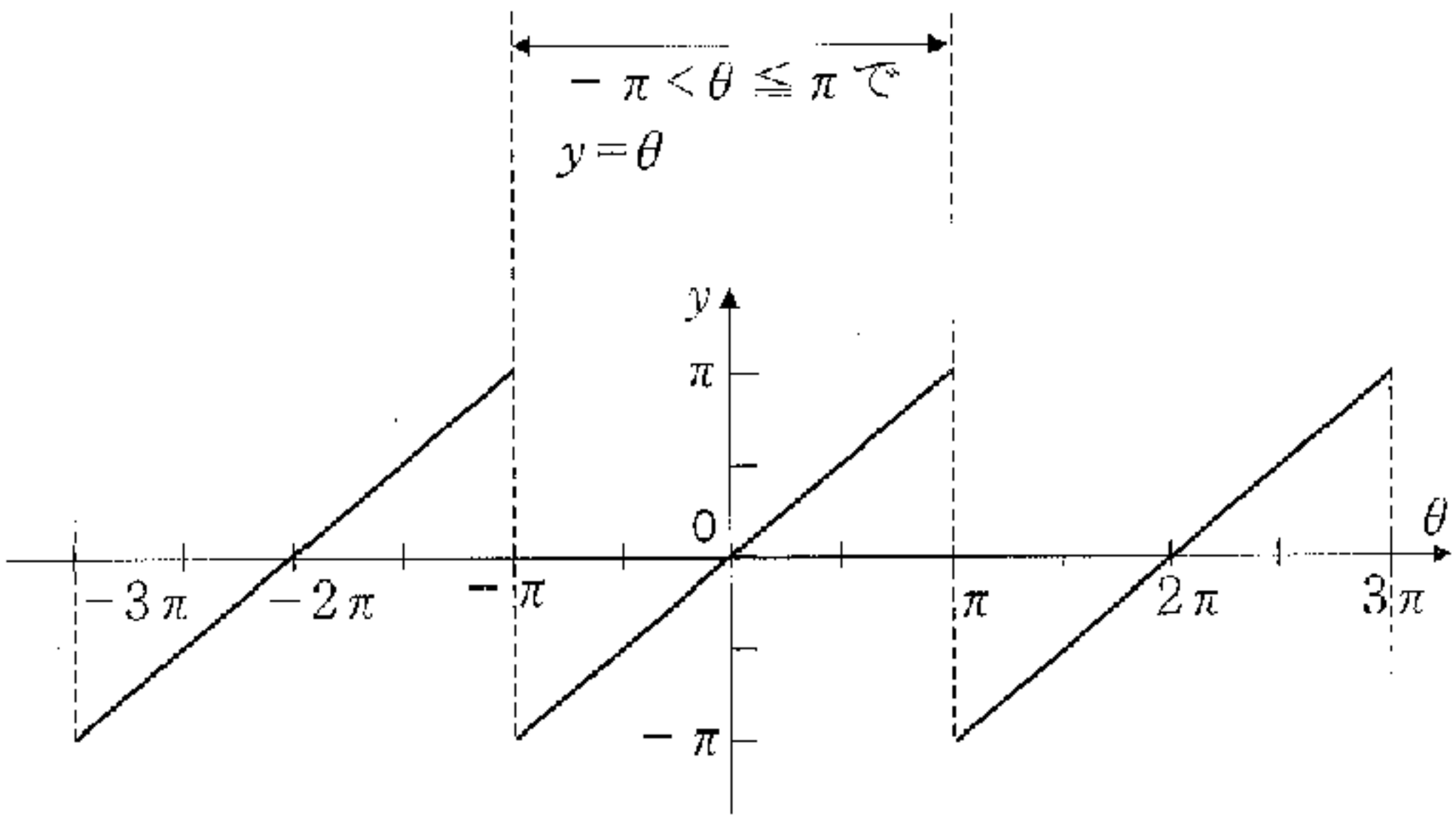
$$= \sum_{n=1}^{\infty} \pi b_n \delta_{nm} = \pi b_m$$

$$\boxed{b_n = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) \sin(n\theta) d\theta}$$

演習

f(θ)が以下の場合のフーリエ級数を求めよ。

$$f(\theta) = \theta$$



$$a_0 = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \theta d\theta = \left[\frac{\theta^2}{2}\right]_{-\pi}^{\pi} = 0$$

$$a_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \underbrace{\theta}_{\text{odd}} \underbrace{\cos(n\theta)}_{\text{even}} d\theta = 0$$

$$b_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \theta \sin(n\theta) d\theta$$

$$(fg)' = f'g + fg', \quad fg = \int f'g + \int fg'$$

$$\int fg' = fg - \int f'g$$

$$b_n = \frac{1}{\pi}\left[\theta \frac{-\cos(n\theta)}{n}\right]_{-\pi}^{\pi} - \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \frac{-\cos(n\theta)}{n} d\theta$$

$$= \frac{1}{n\pi}[-\pi(-1)^n - (-\pi)(-1)(-1)^n] = \frac{2}{n}(-1)^{n+1}$$

$$a_0 = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \theta d\theta = \left[\frac{\theta^2}{2}\right]_{-\pi}^{\pi} = 0$$

$$a_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \underbrace{\theta}_{\text{odd}} \underbrace{\cos(n\theta)}_{\text{even}}\, d\theta = 0$$

$$b_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \theta \sin(n\theta) d\theta$$

$$(fg)' = f'g + fg', \quad fg = \int f'g + \int fg'$$

$$\int fg' = fg - \int f'g$$

$$b_n = \frac{1}{\pi}\left[\theta \frac{-\cos(n\theta)}{n}\right]_{-\pi}^{\pi} - \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \frac{-\cos(n\theta)}{n} d\theta$$

$$= \frac{1}{n\pi}[-\pi(-1)^n - (-\pi)(-1)(-1)^n] = \frac{2}{n}(-1)^{n+1}$$

$$a_0 = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \theta d\theta = \left[\frac{\theta^2}{2}\right]_{-\pi}^{\pi} = 0$$

$$a_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \underbrace{\theta}_{\text{odd}} \underbrace{\cos(n\theta)}_{\text{even}}\, d\theta = 0$$

$$b_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \theta \sin(n\theta) d\theta$$

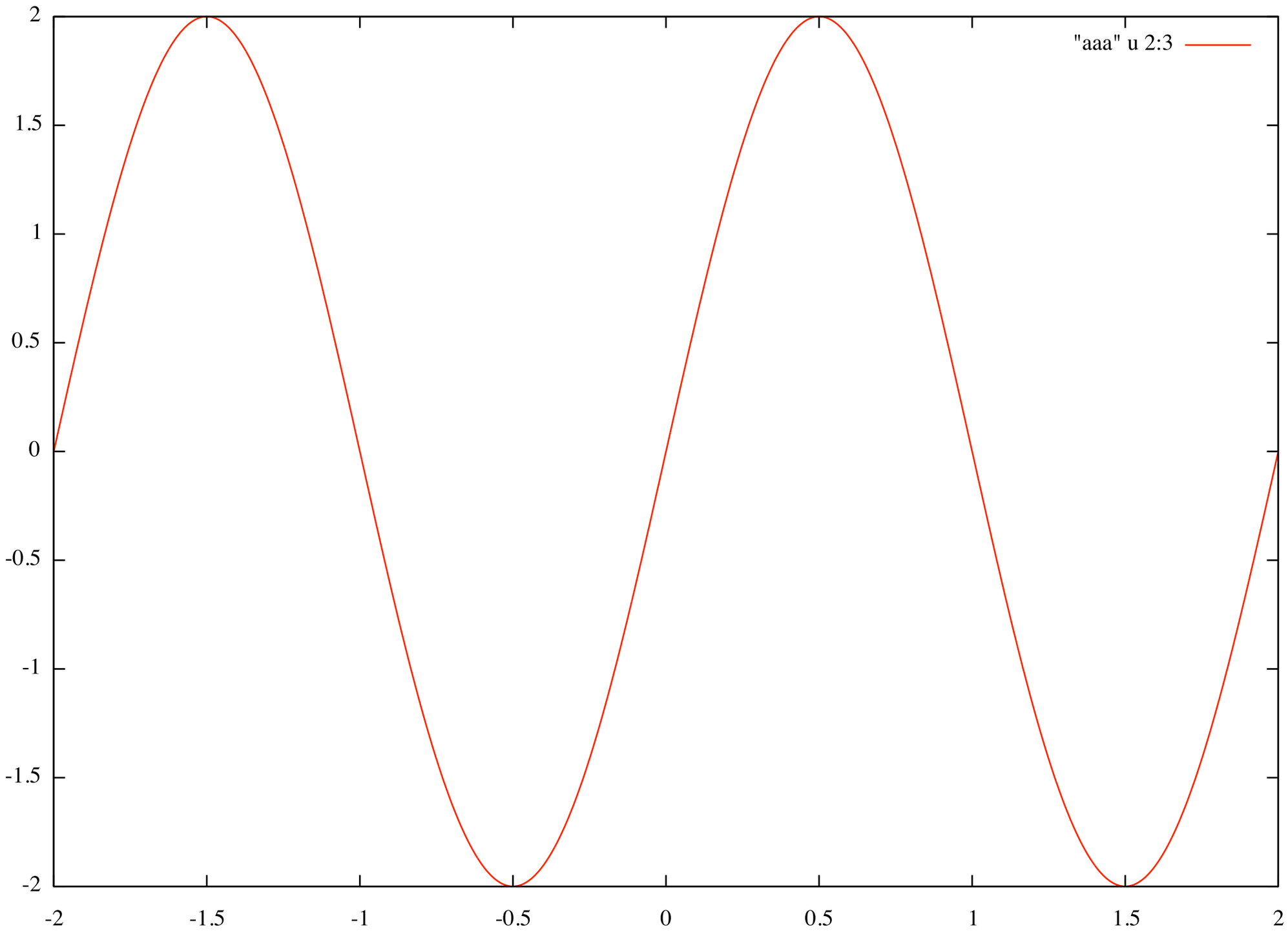
$$(fg)' = f'g + fg', \quad fg = \int f'g + \int fg'$$

$$\int fg' = fg - \int f'g$$

$$b_n = \frac{1}{\pi}\left[\theta \frac{-\cos(n\theta)}{n}\right]_{-\pi}^{\pi} - \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \frac{-\cos(n\theta)}{n} d\theta$$

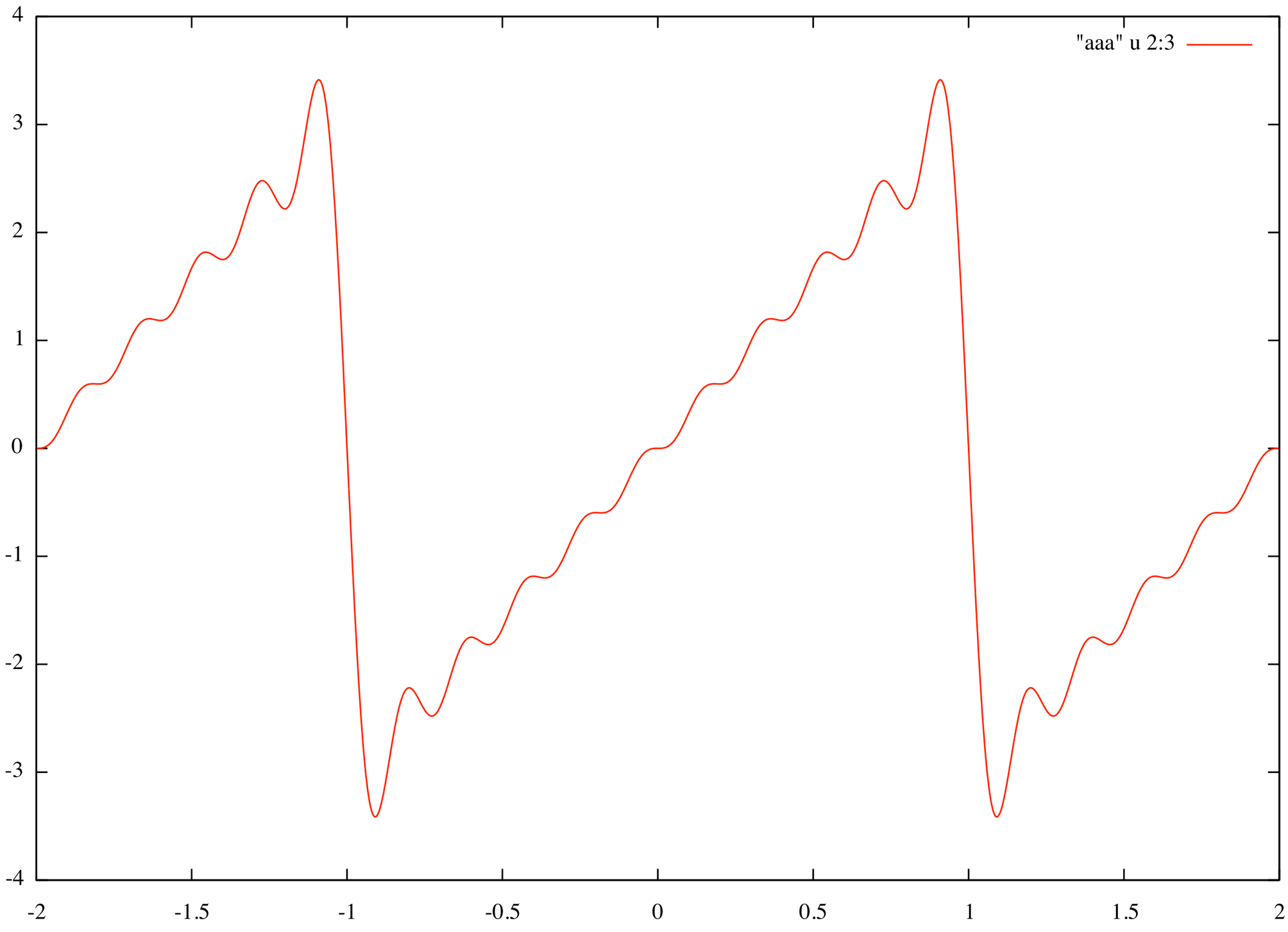
$$= \frac{1}{n\pi}[-\pi(-1)^n - (-\pi)(-1)(-1)^n] = \frac{2}{n}(-1)^{n+1}$$

n=1→10→100→1000

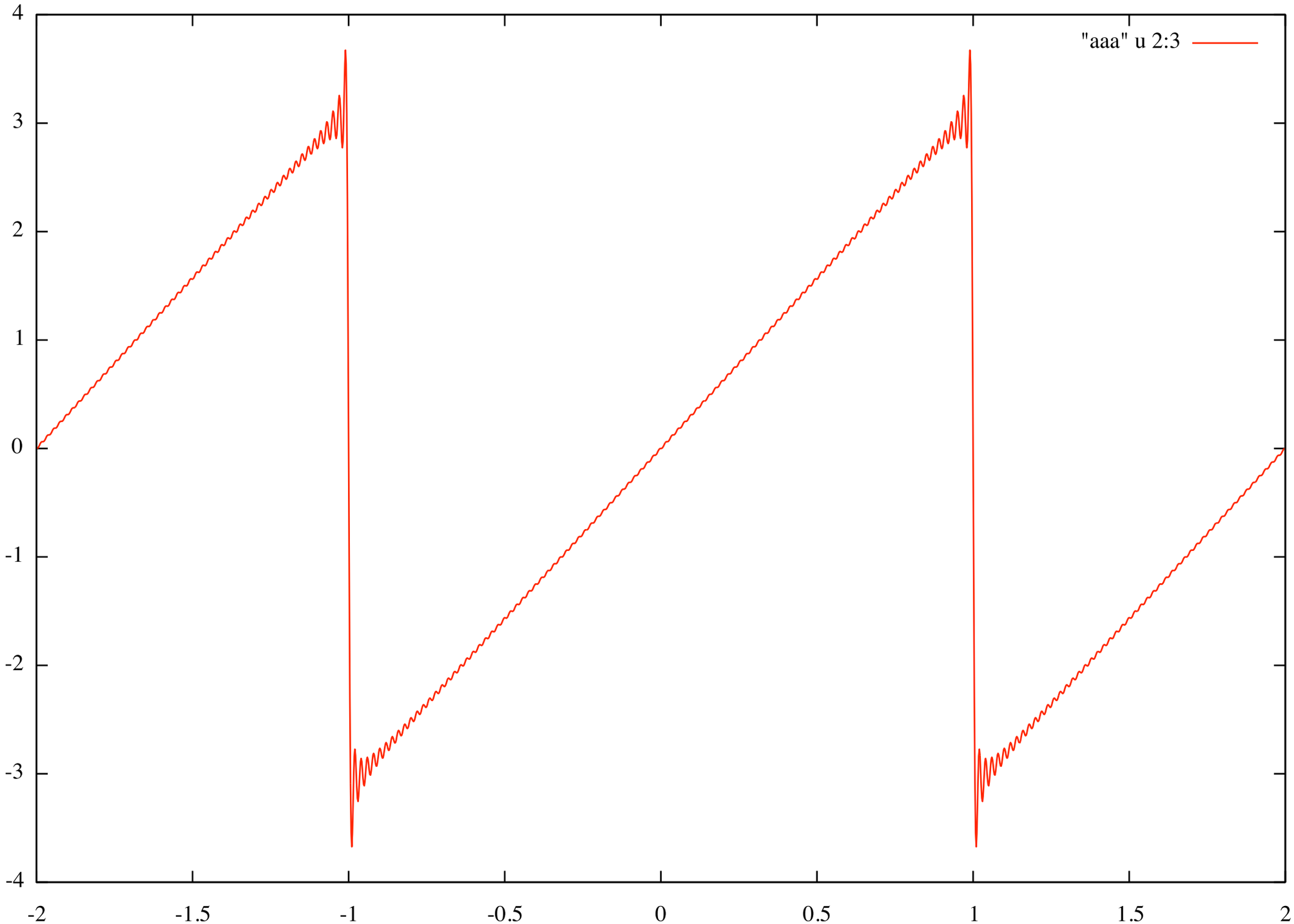


θ / π

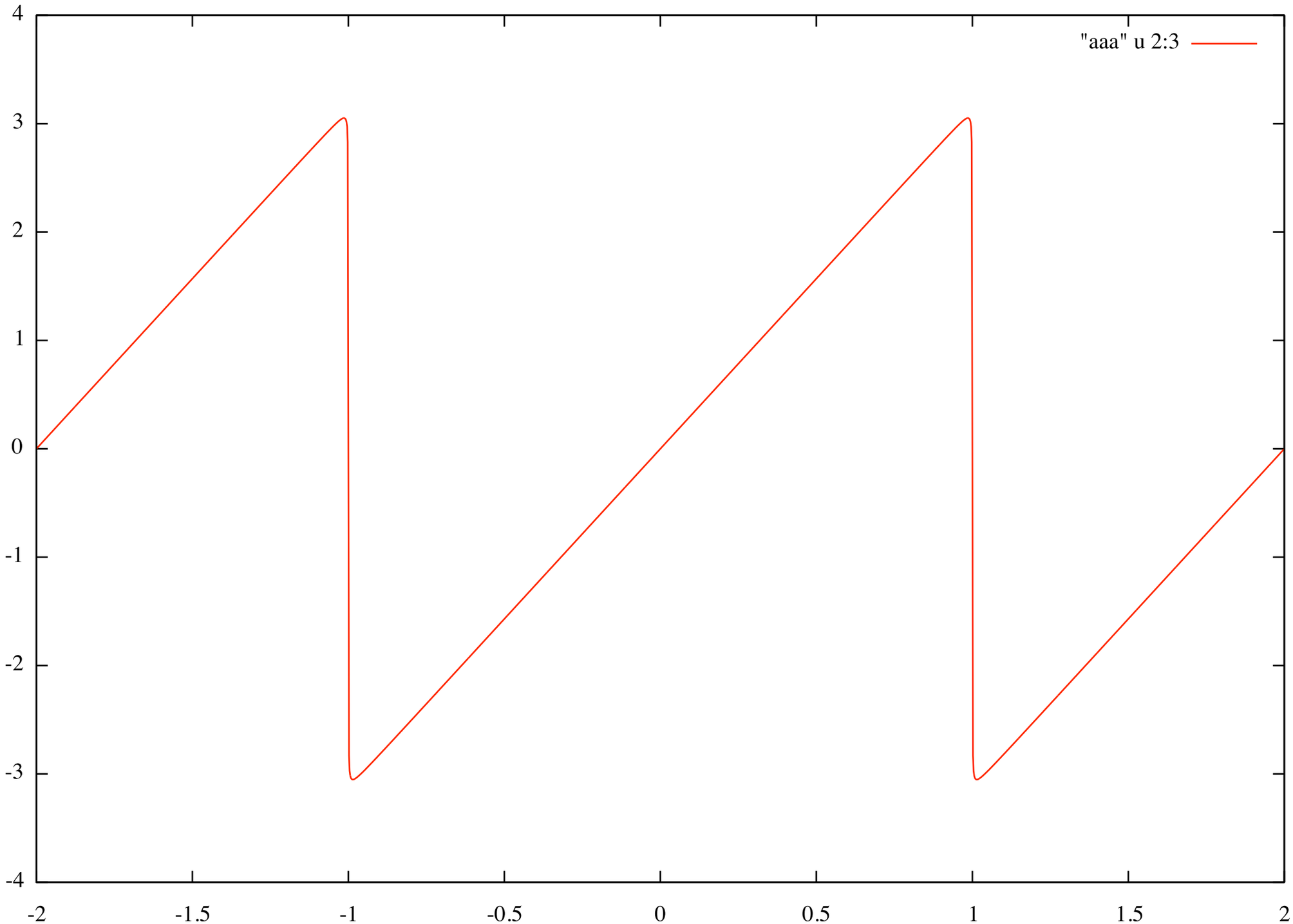
n=1→10→100→1000



n=1→10→100→1000



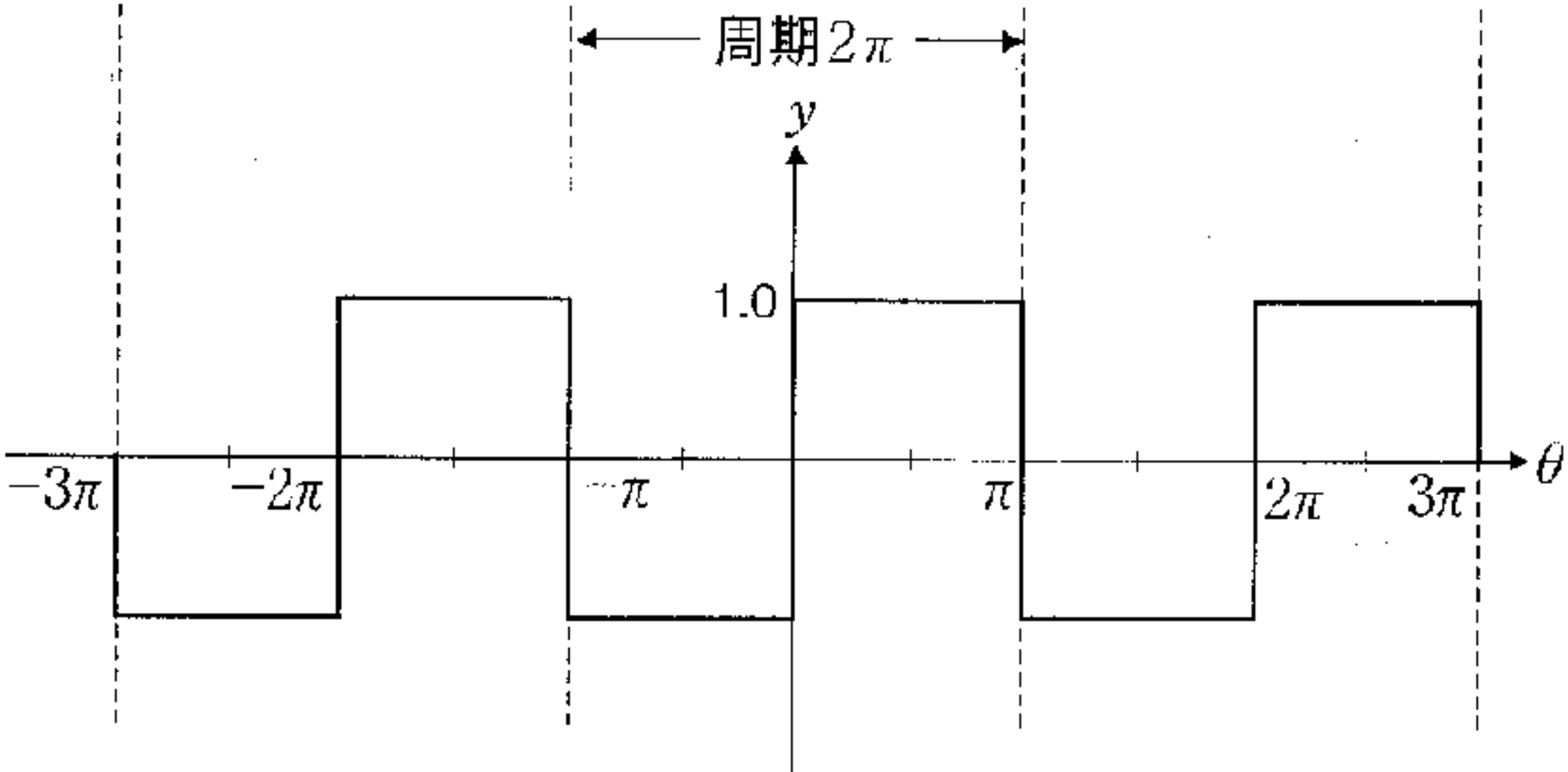
n=1→10→100→1000



演習

f(θ)が以下の場合のフーリエ級数を求めよ。

$$f(\theta) = \begin{cases} -1, & -\pi < \theta < 0 \\ 0, & \theta = -\pi, 0, \pi \\ 1, & 0 < \theta < \pi \end{cases}$$

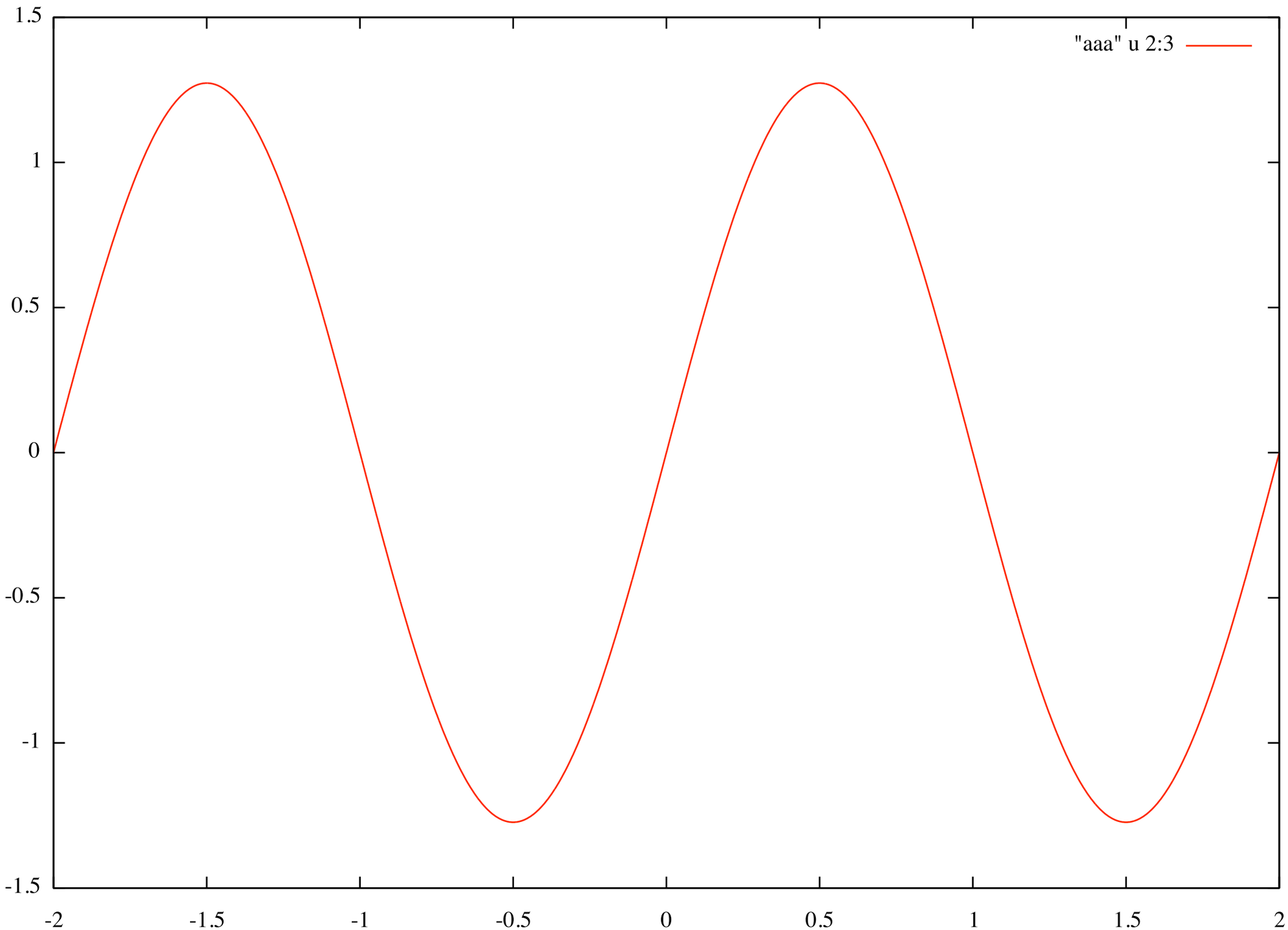


$$a_0 = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \underbrace{f(\theta)}_{\text{odd}}\, d\theta = 0$$

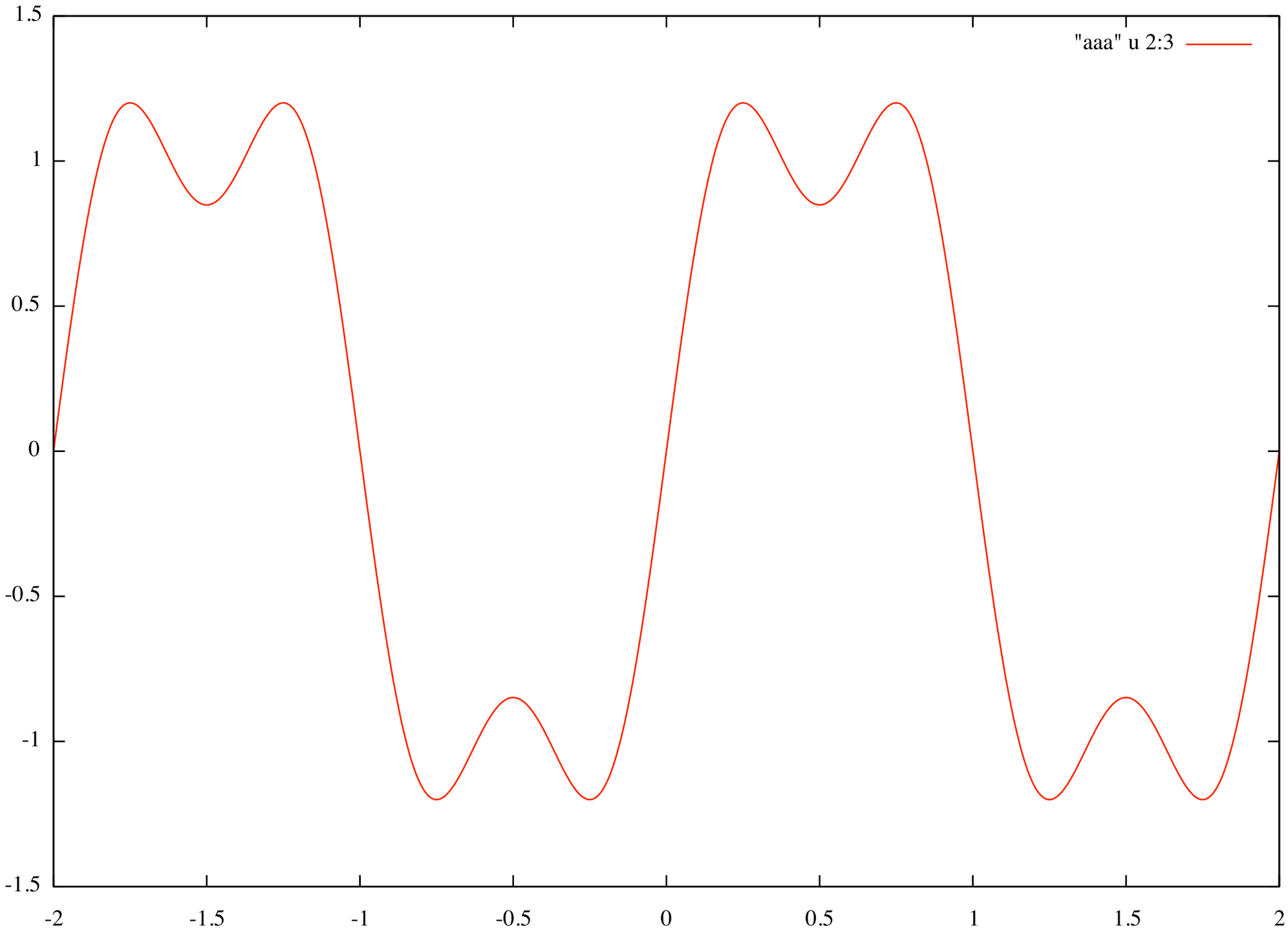
$$a_n = \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \underbrace{f(\theta)}_{\text{odd}}\underbrace{\cos(n\theta)}_{\text{even}}\, d\theta = 0$$

$$
\begin{aligned}
b_n &= \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{\pi} f(\theta)\sin(n\theta)d\theta \\
&= \frac{1}{\pi}\int_{-\pi}^{0} (-1)\sin(n\theta)d\theta + \frac{1}{\pi}\int_{0}^{\pi} \sin(n\theta)d\theta \\
&= -\frac{1}{\pi}\left[\frac{-\cos(n\theta)}{n}\right]_{-\pi}^{0} + \frac{1}{\pi}\left[\frac{-\cos(n\theta)}{n}\right]_{0}^{\pi} \\
&= -\frac{1}{\pi}\left[-\frac{1}{n} + \frac{(-1)^n}{n}\right] + \frac{1}{\pi}\left[-\frac{(-1)^n}{n} + \frac{1}{n}\right] \\
&= \frac{2}{\pi}\left[\frac{1}{n} - \frac{(-1)^n}{n}\right]
\end{aligned}
$$

n=1→3→10→100→1000

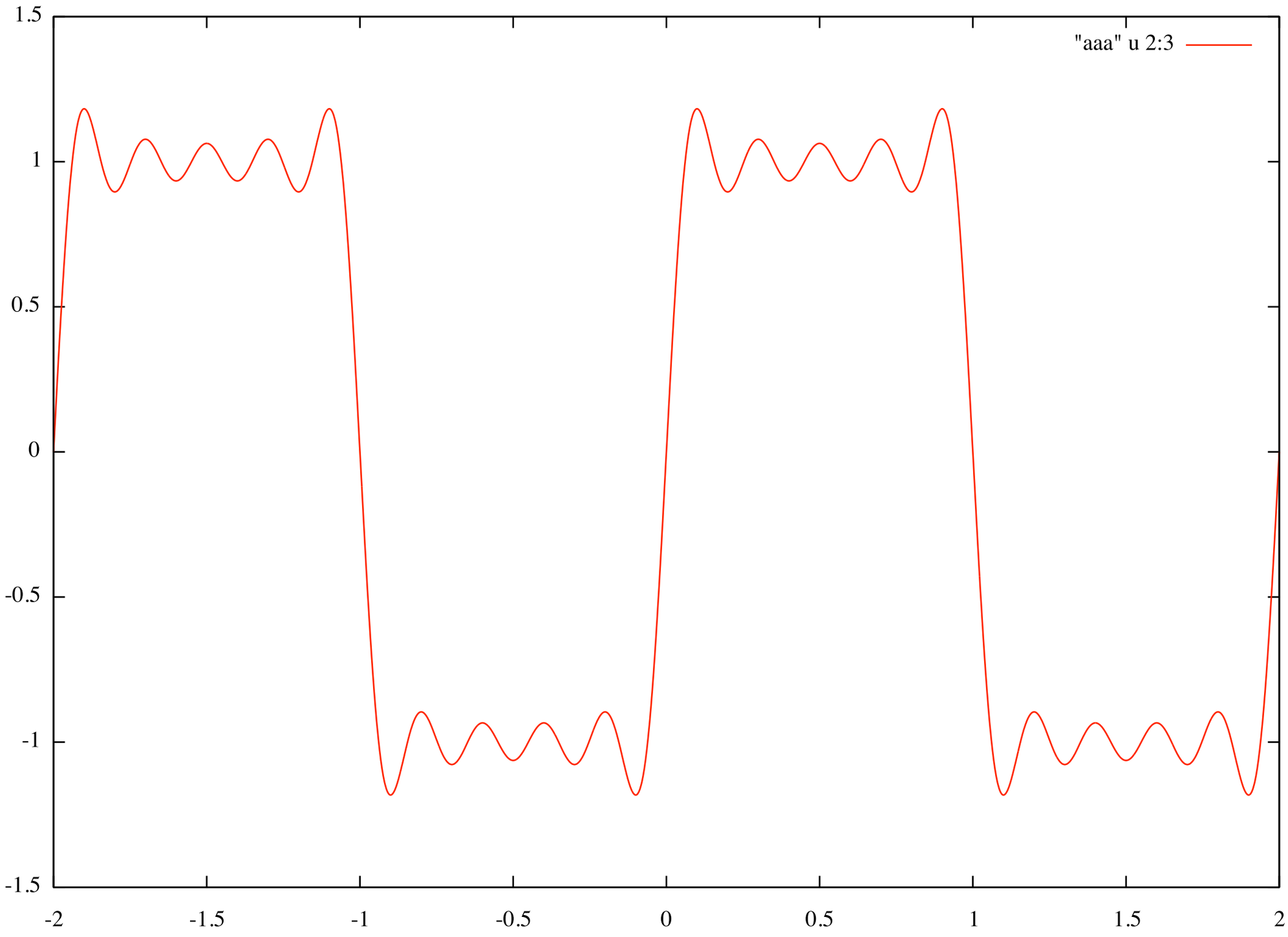


n=1→3→10→100→1000

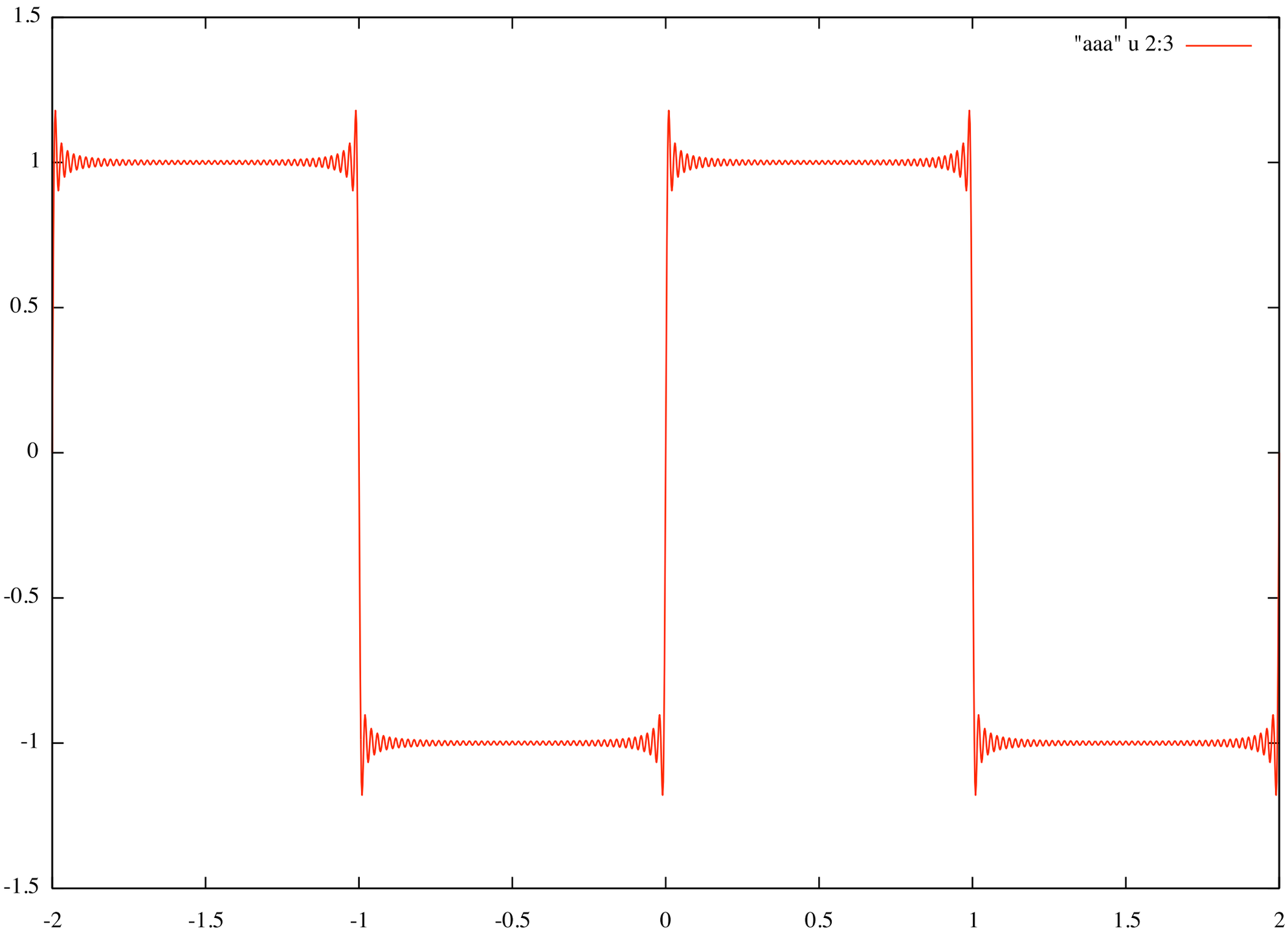


θ / π

n=1→3→10→100→1000

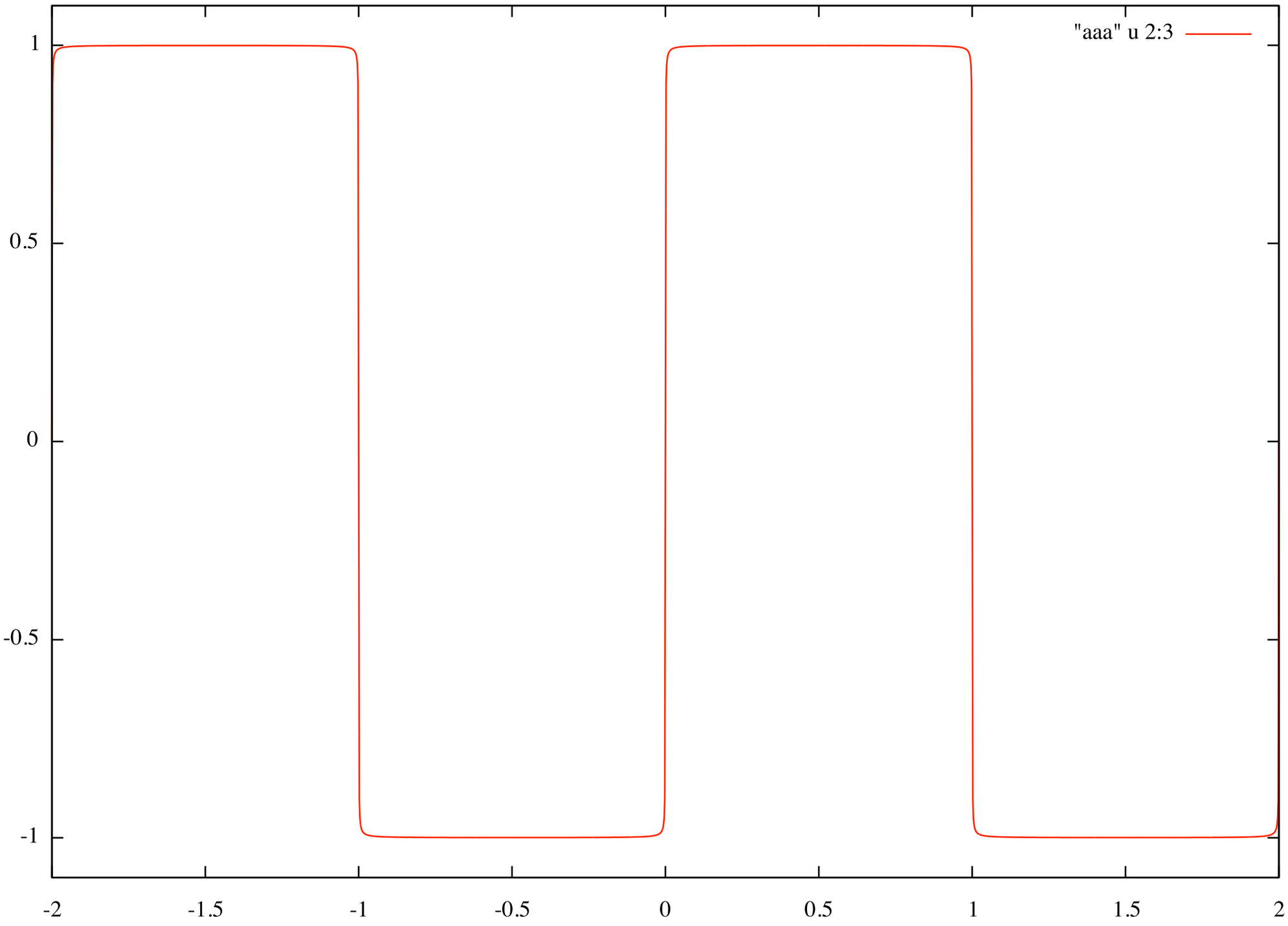


n=1→3→10→100→1000



θ / π

n=1→3→10→100→1000



θ / π

フーリエ級数展開：Fourier series expansion

$$f(\theta) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos n\theta + b_n \sin n\theta)$$

$$= \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \frac{e^{in\theta} + e^{-in\theta}}{2} + b_n \frac{e^{in\theta} - e^{-in\theta}}{2i} \right)$$

$$= \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a_n - ib_n}{2} e^{in\theta} + \frac{a_n + ib_n}{2} e^{-in\theta} \right) \quad (*)$$

$$b_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) \sin(0\theta) d\theta = 0$$

$$b_{-n} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) \sin(-n\theta) d\theta = -b_n$$

$$a_{-n} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) \cos(-n\theta) d\theta = a_n$$

フーリエ級数展開：Fourier series expansion

$$f(\theta) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos n\theta + b_n \sin n\theta)$$

$$= \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \frac{e^{in\theta} + e^{-in\theta}}{2} + b_n \frac{e^{in\theta} - e^{-in\theta}}{2i} \right)$$

$$= \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a_n - ib_n}{2} e^{in\theta} + \frac{a_n + ib_n}{2} e^{-in\theta} \right) \quad (*)$$

$$b_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) \sin(0\theta) d\theta = 0$$

$$b_{-n} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) \sin(-n\theta) d\theta = -b_n$$

$$a_{-n} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) \cos(-n\theta) d\theta = a_n$$

フーリエ級数展開：Fourier series expansion

$$f(\theta) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \cos n\theta + b_n \sin n\theta)$$

$$= \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \frac{e^{in\theta} + e^{-in\theta}}{2} + b_n \frac{e^{in\theta} - e^{-in\theta}}{2i} \right)$$

$$= \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a_n - ib_n}{2} e^{in\theta} + \frac{a_n + ib_n}{2} e^{-in\theta} \right) \quad (*)$$

$$b_0 = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) \sin(0\theta) d\theta = 0$$

$$b_{-n} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) \sin(-n\theta) d\theta = -b_n$$

$$a_{-n} = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) \cos(-n\theta) d\theta = a_n$$

$$f(\theta) = \frac{a_0 - ib_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{a_n - ib_n}{2} e^{in\theta} + \frac{a_{-n} - ib_{-n}}{2} e^{-in\theta} \right)$$

(*)に代入

$$= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \underbrace{\frac{a_n - ib_n}{2}}_{\equiv c_n} e^{in\theta}$$

$$= \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{in\theta}$$

$$c_n = \frac{a_n - ib_n}{2}$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta)[\cos(n\theta) - i\sin(n\theta)]d\theta$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) e^{-in\theta} d\theta$$

複素形式でより一般的に！

$$f(\theta) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{in\theta}$$

$$c_n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) e^{-in\theta} d\theta$$

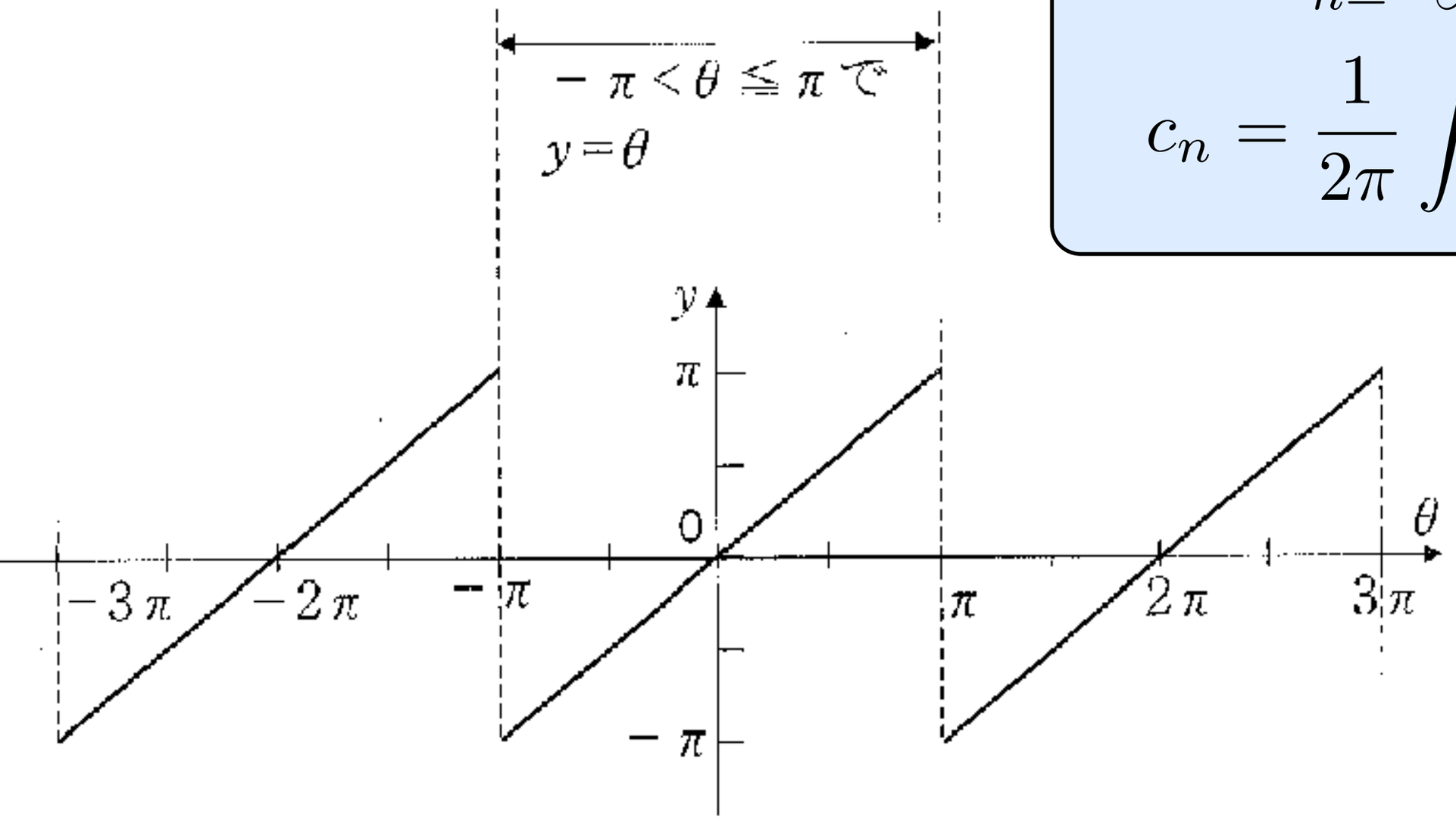
演習

f(θ)が以下の場合のフーリエ級数を求めよ。

$$f(\theta) = \theta$$

$$f(\theta) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{in\theta}$$

$$c_n = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} f(\theta) e^{-in\theta} d\theta$$



$$(fg)' = f'g + fg', \quad fg = \int f'g + \int fg'$$

$$\int fg' = fg - \int f'g$$

$$c_n = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \theta e^{-in\theta} d\theta = \frac{1}{2\pi}\left[\theta \frac{e^{-in\theta}}{-in}\right]_{-\pi}^{\pi} - \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} \frac{e^{-in\theta}}{-in} d\theta$$

$$= \frac{i}{2\pi n}[\pi e^{-in\pi} - (-\pi)e^{in\pi}] - \frac{i}{2\pi n}\left[\frac{e^{-in\theta}}{-in}\right]_{-\pi}^{\pi}$$

$$= \frac{i}{n}(-1)^n + \frac{i}{2\pi n^2}(e^{-in\pi} - e^{in\pi})$$

$$= \frac{i}{n}(-1)^n$$

$$e^{\pm in\pi} = \cos(n\pi) \pm i\sin(n\pi) = (-1)^n \pm i0$$

より一般化！

周期$[-\pi,\ \pi]$ $\rightarrow$ 周期$[-L, L]$

cos,sinの引数の変数変換

$$-\pi \leq \theta \leq \pi \ \rightarrow \ -L \leq x \leq L$$

$$x \equiv \frac{L}{\pi}\theta$$

より一般化！

周期$[-\pi,\ \pi]$ → 周期$[-L, L]$

cos,sinの引数の変数変換

$$-\pi \leq \theta \leq \pi \ \rightarrow \ -L \leq x \leq L$$

$$x \equiv \frac{L}{\pi}\theta$$

$$x = \frac{L}{\pi}\theta, \quad \theta = \frac{\pi}{L}x \qquad\qquad e^{in\theta} \to e^{in\pi x/L}$$

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{i\frac{n\pi}{L}x}$$

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{L}{\pi}, \quad d\theta = \frac{\pi}{L}dx$$

$$c_n = \frac{1}{2\pi}\int_{-L}^{L} f(x)e^{-i\frac{n\pi}{L}x}\frac{\pi}{L}dx$$

$$= \frac{1}{2L}\int_{-L}^{L} f(x)e^{-i\frac{n\pi}{L}x}dx$$

$$x = \frac{L}{\pi}\theta, \quad \theta = \frac{\pi}{L}x \qquad\qquad e^{in\theta} \to e^{in\pi x/L}$$

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{i\frac{n\pi}{L}x}$$

$$\frac{dx}{d\theta} = \frac{L}{\pi}, \quad d\theta = \frac{\pi}{L}dx$$

$$c_n = \frac{1}{2\pi}\int_{-L}^{L} f(x)e^{-i\frac{n\pi}{L}x}\frac{\pi}{L}dx$$

$$= \frac{1}{2L}\int_{-L}^{L} f(x)e^{-i\frac{n\pi}{L}x}dx$$

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{i\frac{n\pi}{L}x}$$

$$c_n = \frac{1}{2L}\int_{-L}^{L} f(x)e^{-i\frac{n\pi}{L}x}dx$$

周期を一般化！→フーリエ変換（FT)へ

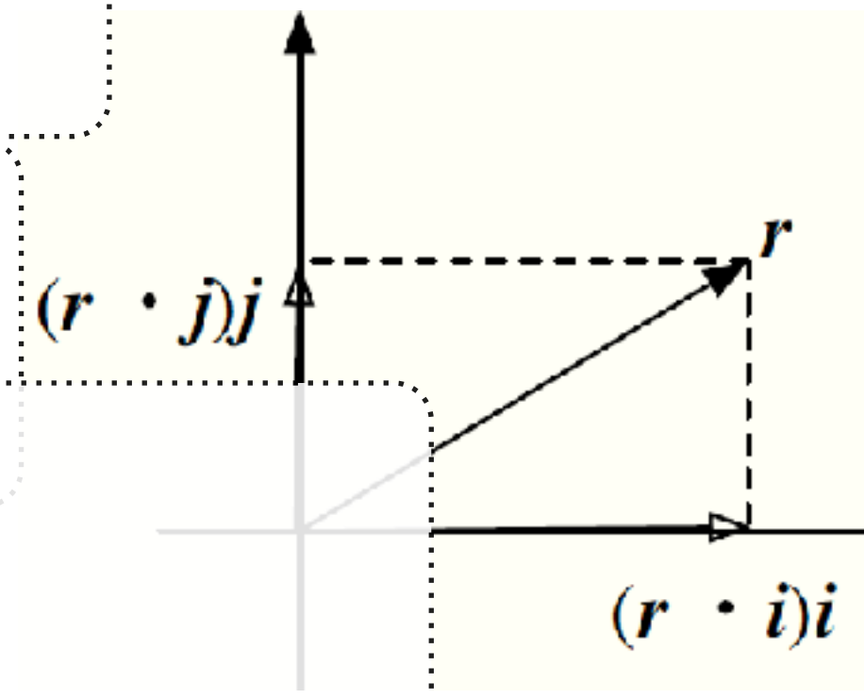
周期関数を正規直交関数形の重ねあわせであらわす

関数の内積　$(f, g_n) = \int_{-L}^{L} f(x) g_n^*(x) dx$

関数の展開　$f(x) = \sum_n (f, g_n) g_n$

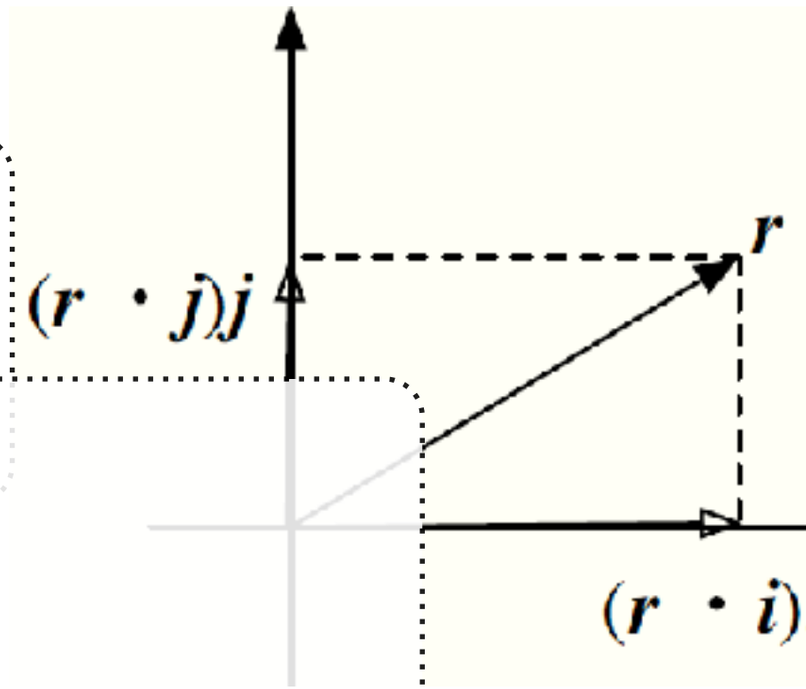
$$g_n = \frac{1}{\sqrt{2L}} e^{i \frac{n\pi}{L} x}$$

$$(g_n, g_m) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{L} e^{i \frac{(n-m)\pi}{L} x} dx = \begin{cases} 1, & n = m \\ 0, & n \neq m \end{cases}$$



周期関数を正規直交関数形の重ねあわせであらわす

関数の内積　$(f, g_n) = \int_{-L}^{L} f(x) g_n^*(x) dx$



関数の展開　$f(x) = \sum_n (f, g_n) g_n$

$g_n = \frac{1}{\sqrt{2L}} e^{i \frac{n\pi}{L} x}$

$$(g_n, g_m) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{L} e^{i \frac{(n-m)\pi}{L} x} dx = \begin{cases} 1, & n = m \\ 0, & n \neq m \end{cases}$$

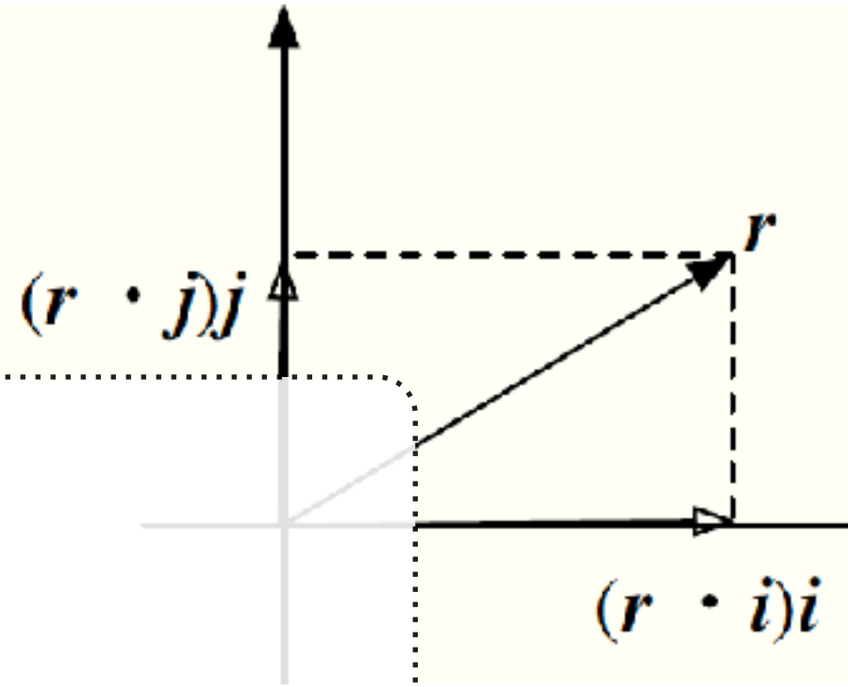
周期関数を正規直交関数形の重ねあわせであらわす

関数の内積　$(f, g_n) = \int_{-L}^{L} f(x) g_n^*(x) dx$

関数の展開　$f(x) = \sum_n (f, g_n) g_n$

$$g_n = \frac{1}{\sqrt{2L}} e^{i\frac{n\pi}{L}x}$$

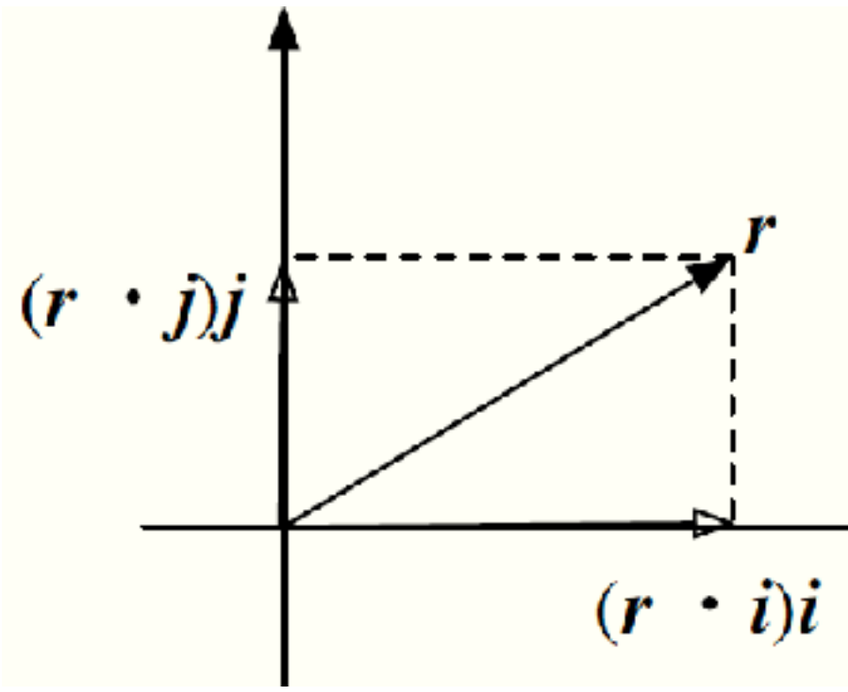
$$(g_n, g_m) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{L} e^{i\frac{(n-m)\pi}{L}x} dx = \begin{cases} 1, & n = m \\ 0, & n \neq m \end{cases}$$



周期関数を正規直交関数形の重ねあわせであらわす

関数の内積　$(f, g_n) = \int_{-L}^{L} f(x) g_n^*(x) dx$

関数の展開　$f(x) = \sum_n (f, g_n) g_n$



$$g_n = \frac{1}{\sqrt{2L}} e^{i\frac{n\pi}{L}x}$$

$$(g_n, g_m) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{L} e^{i\frac{(n-m)\pi}{L}x} dx = \begin{cases} 1, & n = m \\ 0, & n \neq m \end{cases}$$

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c'_n \frac{1}{\sqrt{2L}} e^{i\frac{n\pi}{L}x}$$

$$c'_n = \int_{-L}^{L} f(x) \frac{1}{\sqrt{2L}} e^{-i\frac{n\pi}{L}x} dx$$

$$c_n = \frac{c'_n}{\sqrt{2L}}$$

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{i\frac{n\pi}{L}x}$$

$$c_n = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{L} f(x) e^{-i\frac{n\pi}{L}x} dx$$

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c'_n \frac{1}{\sqrt{2L}} e^{i\frac{n\pi}{L}x}$$

$$c'_n = \int_{-L}^{L} f(x) \frac{1}{\sqrt{2L}} e^{-i\frac{n\pi}{L}x} dx$$

$$c_n = \frac{c'_n}{\sqrt{2L}}$$

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{i\frac{n\pi}{L}x}$$

$$c_n = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{L} f(x) e^{-i\frac{n\pi}{L}x} dx$$

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c'_n \frac{1}{\sqrt{2L}} e^{i\frac{n\pi}{L}x}$$

$$c'_n = \int_{-L}^{L} f(x) \frac{1}{\sqrt{2L}} e^{-i\frac{n\pi}{L}x} dx$$

$$c_n \equiv \frac{c'_n}{\sqrt{2L}}$$

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{i\frac{n\pi}{L}x}$$

$$c_n = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{L} f(x) e^{-i\frac{n\pi}{L}x} dx$$

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c'_n \frac{1}{\sqrt{2L}} e^{i\frac{n\pi}{L}x}$$

$$c'_n = \int_{-L}^{L} f(x) \frac{1}{\sqrt{2L}} e^{-i\frac{n\pi}{L}x} dx$$

$$c_n \equiv \frac{c'_n}{\sqrt{2L}}$$

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{i\frac{n\pi}{L}x}$$

$$c_n = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{L} f(x) e^{-i\frac{n\pi}{L}x} dx$$

より一般化をめざす

周期をなくす

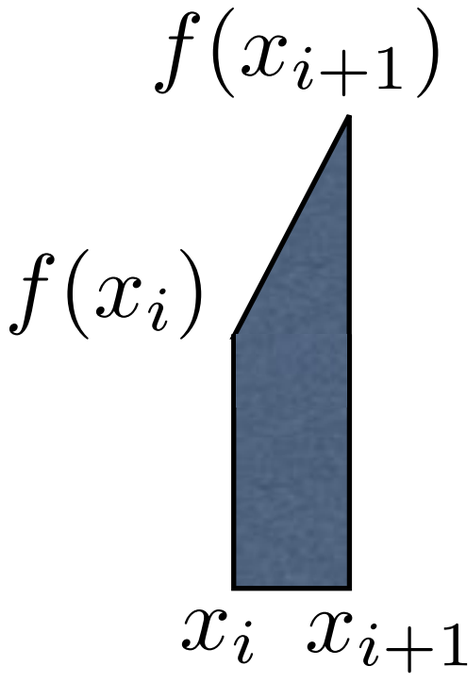
$$\lim_{L \to \infty}$$

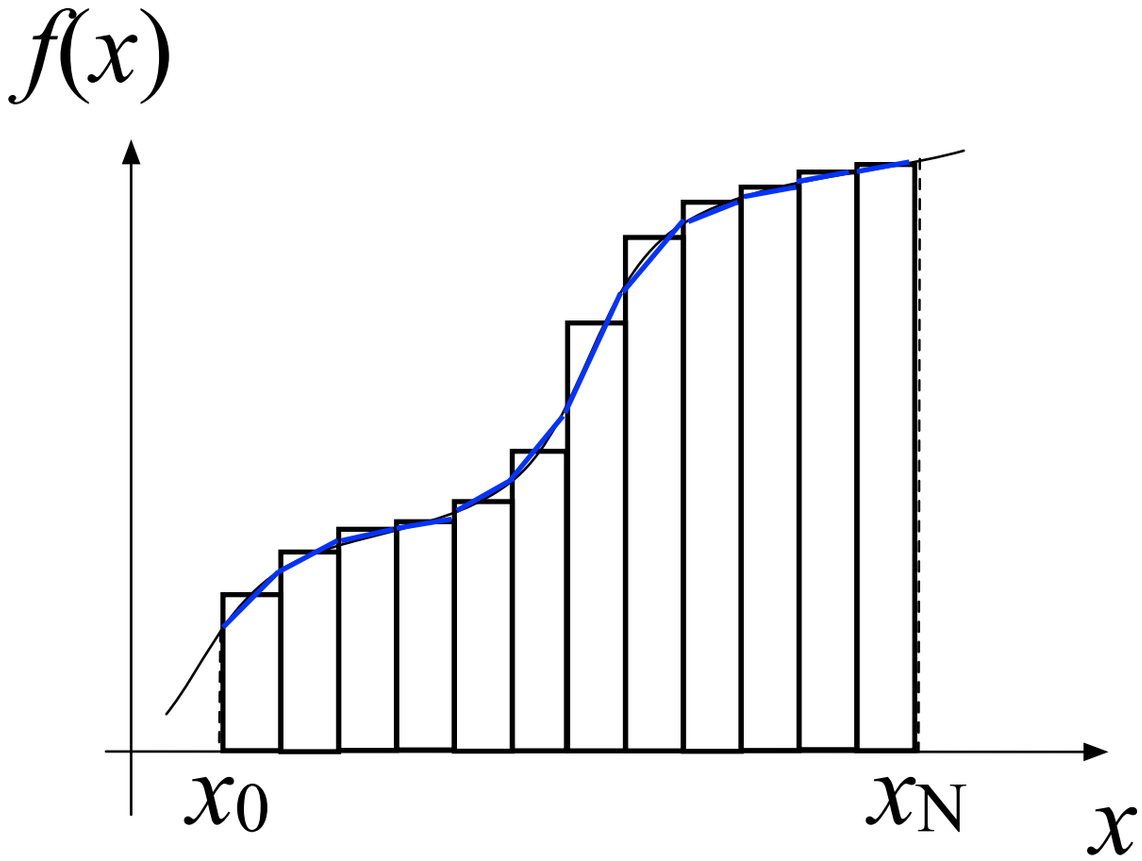
より一般化をめざす

周期をなくす

$$\lim_{L \to \infty}$$

積分

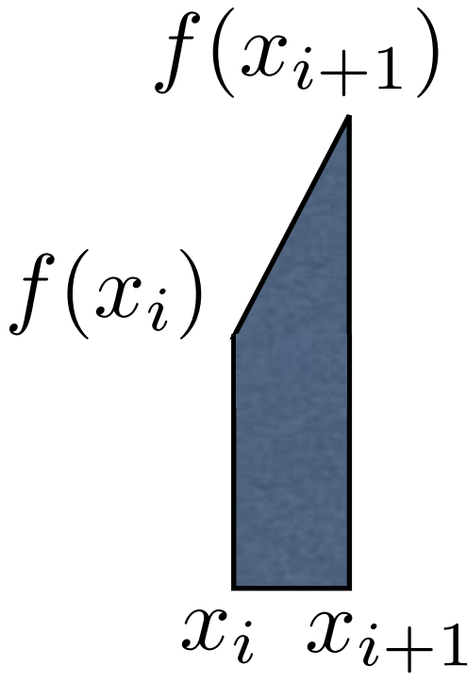


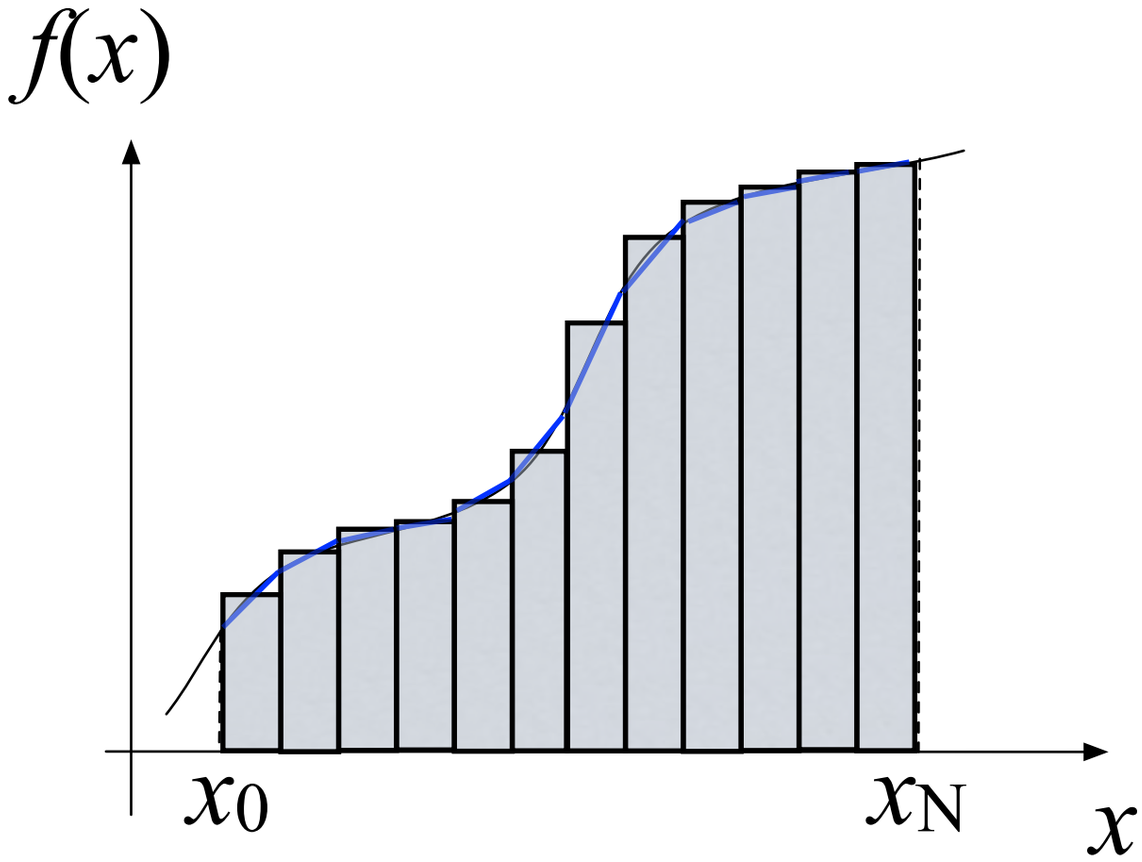


$$\int_{x_0}^{x_N} f(x)dx \simeq \sum_{i=0}^{N-1} \frac{f(x_i)+f(x_{i+1})}{2}(x_{i+1}-x_i)$$ ☞台形公式

$$\simeq \lim_{dx\to 0} \sum_{i=0}^{N-1} f(x_i)dx$$ ☞短冊の面積の和

積分



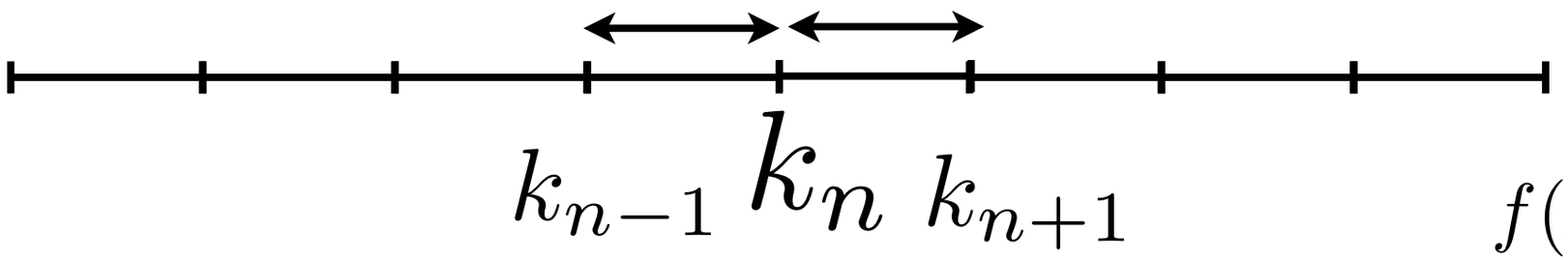


$$\int_{x_0}^{x_N} f(x)dx \simeq \sum_{i=0}^{N-1} \frac{f(x_i)+f(x_{i+1})}{2}(x_{i+1}-x_i)$$ ☞台形公式

$$\simeq \lim_{dx\to 0} \sum_{i=0}^{N-1} f(x_i)dx$$ ☞短冊の面積の和

$$k_n \equiv \frac{n\pi}{L}$$

$$\Delta_{k_n} = \frac{\pi}{L}$$

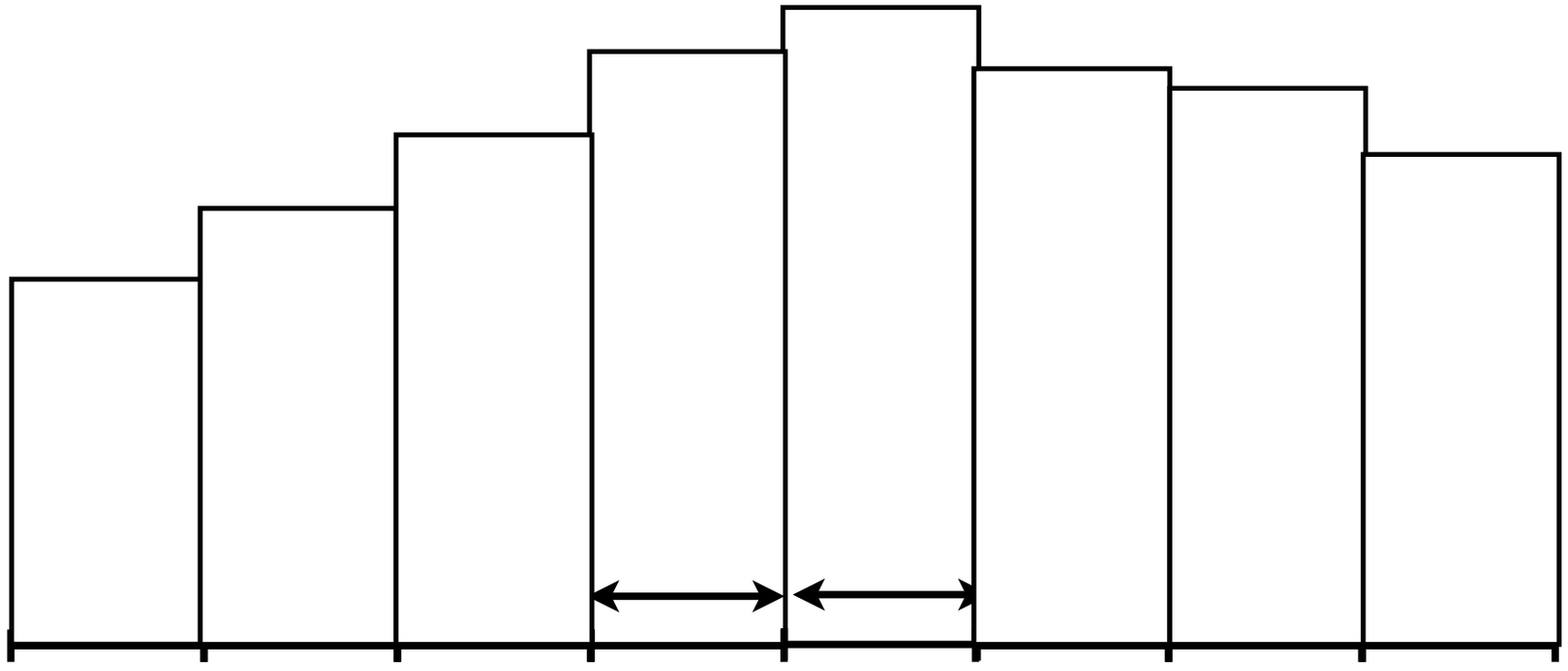


$$f(x) = \lim_{L\to\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{i\frac{n\pi}{L}x}$$

$$f(x) = \lim_{L\to\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{c(k_n)}{\Delta_{k_n}} e^{ik_n x} \Delta_{k_n}$$

$$F(k) \equiv \frac{c(k_n)}{\Delta_{k_n}}$$

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{ikx} dk$$



$$k_n \equiv \frac{n\pi}{L}$$

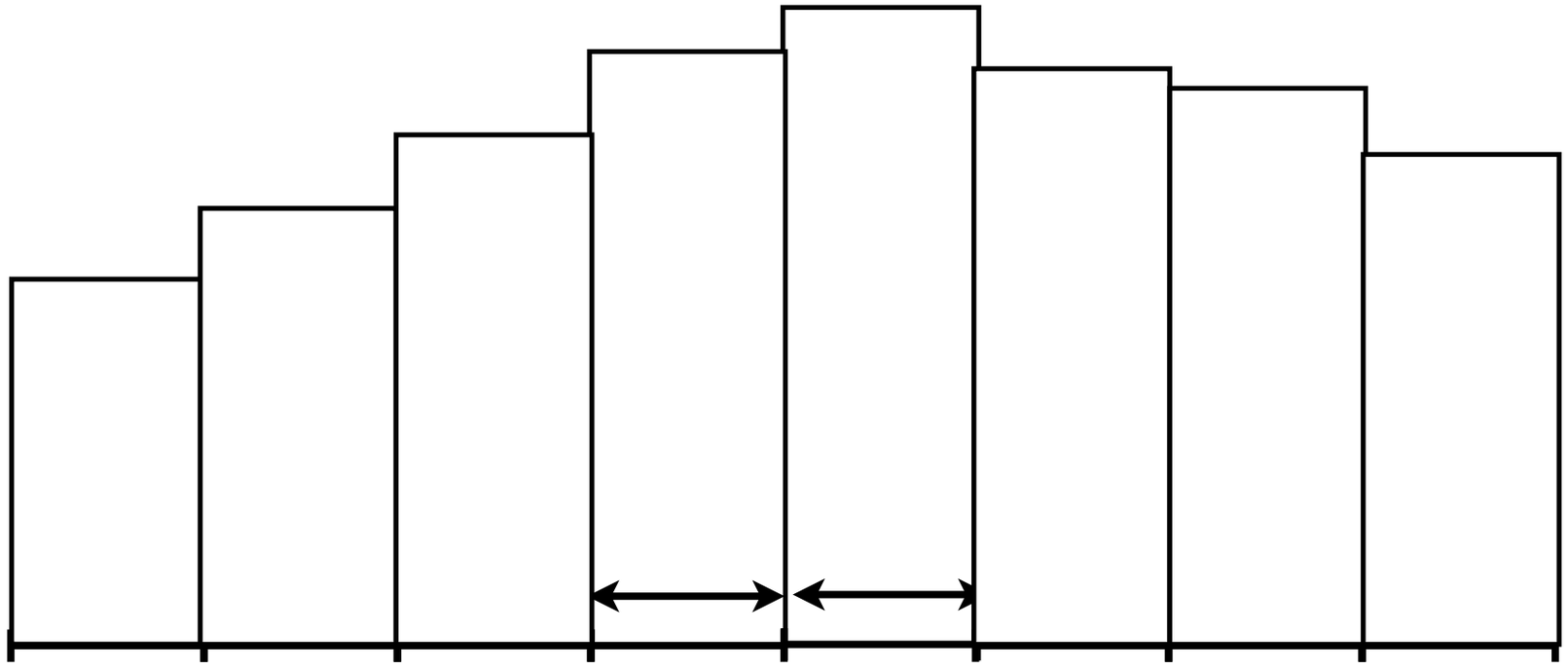
$$\Delta_{k_n} = \frac{\pi}{L}$$

$$f(x) = \lim_{L\to\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{i\frac{n\pi}{L}x}$$

$$f(x) = \lim_{L\to\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{c(k_n)}{\Delta_{k_n}} e^{ik_n x} \Delta_{k_n}$$

$$F(k) \equiv \frac{c(k_n)}{\Delta_{k_n}}$$

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{ikx} dk$$



$$k_n \equiv \frac{n\pi}{L}$$

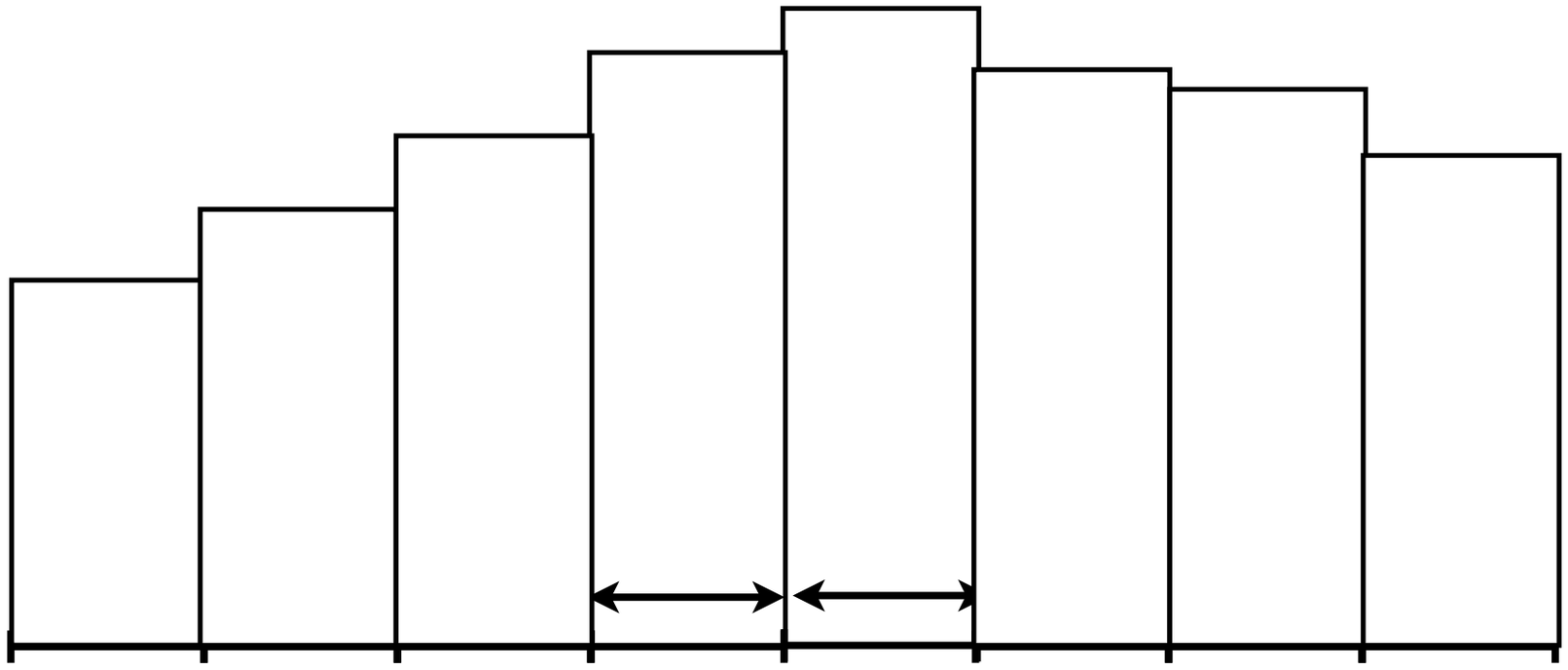
$$\Delta_{k_n} = \frac{\pi}{L}$$

$$f(x) = \lim_{L\to\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{i\frac{n\pi}{L}x}$$

$$f(x) = \lim_{L\to\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{c(k_n)}{\Delta_{k_n}} e^{ik_n x} \Delta_{k_n}$$

$$F(k) \equiv \frac{c(k_n)}{\Delta_{k_n}}$$

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{ikx} dk$$



$$k_n \equiv \frac{n\pi}{L}$$

$$\Delta_{k_n} = \frac{\pi}{L}$$

$$f(x) = \lim_{L\to\infty} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{i\frac{n\pi}{L}x}$$

$$f(x) = \lim_{L\to\infty} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{c(k_n)}{\Delta_{k_n}} e^{ik_n x} \Delta_{k_n}$$

$$F(k) \equiv \frac{c(k_n)}{\Delta_{k_n}}$$

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{ikx} dk$$

$$F(k) = \frac{c(k_n)}{\Delta_{k_n}} = \lim_{L\to\infty} \frac{L}{\pi} \frac{1}{2L} \int_{-L}^{L} f(x) e^{-ik_n x} dx$$
$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx$$

Fourier Transform　フーリエ変換

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{ikx} dk$$

$$F(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx$$

$F(k)$は波$\exp(ikx)$の振幅を表す

Fourier Transform ：$f(x) \rightarrow \quad F(k)$

$$\mathcal{F}[f(x)] \equiv F(k) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-ikx}dx$$

$$\mathcal{F}^{-1}[F(k)] \equiv f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k)e^{ikx}dx$$

Fourier Inverse Transform ： $F(k) \rightarrow f(x)$

Fourier Transform ：$f(x) \rightarrow \quad F(k)$

$$\mathcal{F}[f(x)] \equiv F(k) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-ikx}dx$$

$$\mathcal{F}^{-1}[F(k)] \equiv f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k)e^{ikx}dx$$

Fourier Inverse Transform ： $F(k) \rightarrow f(x)$

疑問として

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{ikx} dk$$

$$F(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx$$

$$\begin{aligned} f(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{ikx} dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x') e^{-ikx'} dx' \right] e^{ikx} dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} f(x') \underbrace{\left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik(x'-x)} dk \right]}_{?} dx' \end{aligned}$$

疑問として

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{ikx} dk$$

$$F(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx$$

$$\begin{aligned} f(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{ikx} dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x') e^{-ikx'} dx' \right] e^{ikx} dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} f(x') \underbrace{\left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik(x'-x)} dk \right]}_{?} dx' \end{aligned}$$

疑問として

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{ikx} dk$$

$$F(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} dx$$

$$\begin{aligned} f(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} F(k) e^{ikx} dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(x') e^{-ikx'} dx' \right] e^{ikx} dk \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} f(x') \underbrace{\left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik(x'-x)} dk \right]}_{?} dx' \end{aligned}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik(x'-x)}dk = \lim_{K\to\infty}\int_{-K}^{K} e^{-i(x'-x)k}dk$$

$$= \lim_{K\to\infty} \frac{1}{-i(x'-x)}[e^{-i(x'-x)K} - e^{i(x'-x)K}]$$

$$= \lim_{K\to\infty} \frac{2\sin(x'-x)K}{(x'-x)}$$

$$= \lim_{K\to\infty} 2\frac{\sin KX}{X}$$

$$\lim_{X\to 0} \frac{2\sin(KX)}{X} = 2K$$

$$\text{zero cross point}: \ \sin(KX) = 0$$

$$KX = -\pi, \pi$$

$$X = -\frac{\pi}{K}, \frac{\pi}{K}$$

$$
\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik(x'-x)}dk &= \lim_{K\to\infty}\int_{-K}^{K} e^{-i(x'-x)k}dk \\
&= \lim_{K\to\infty}\frac{1}{-i(x'-x)}[e^{-i(x'-x)K} - e^{i(x'-x)K}] \\
&= \lim_{K\to\infty}\frac{2\sin(x'-x)K}{(x'-x)} \\
&= \lim_{K\to\infty} 2\frac{\sin KX}{X}
\end{aligned}
$$

$$
\lim_{X\to 0}\frac{2\sin(KX)}{X} = 2K
$$

$$
\text{zero cross point}: \ \sin(KX) = 0
$$

$$
KX = -\pi, \pi
$$

$$
X = -\frac{\pi}{K}, \frac{\pi}{K}
$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik(x'-x)}dk = \lim_{K\to\infty}\int_{-K}^{K} e^{-i(x'-x)k}dk$$

$$= \lim_{K\to\infty} \frac{1}{-i(x'-x)}[e^{-i(x'-x)K} - e^{i(x'-x)K}]$$

$$= \lim_{K\to\infty} \frac{2\sin(x'-x)K}{(x'-x)}$$

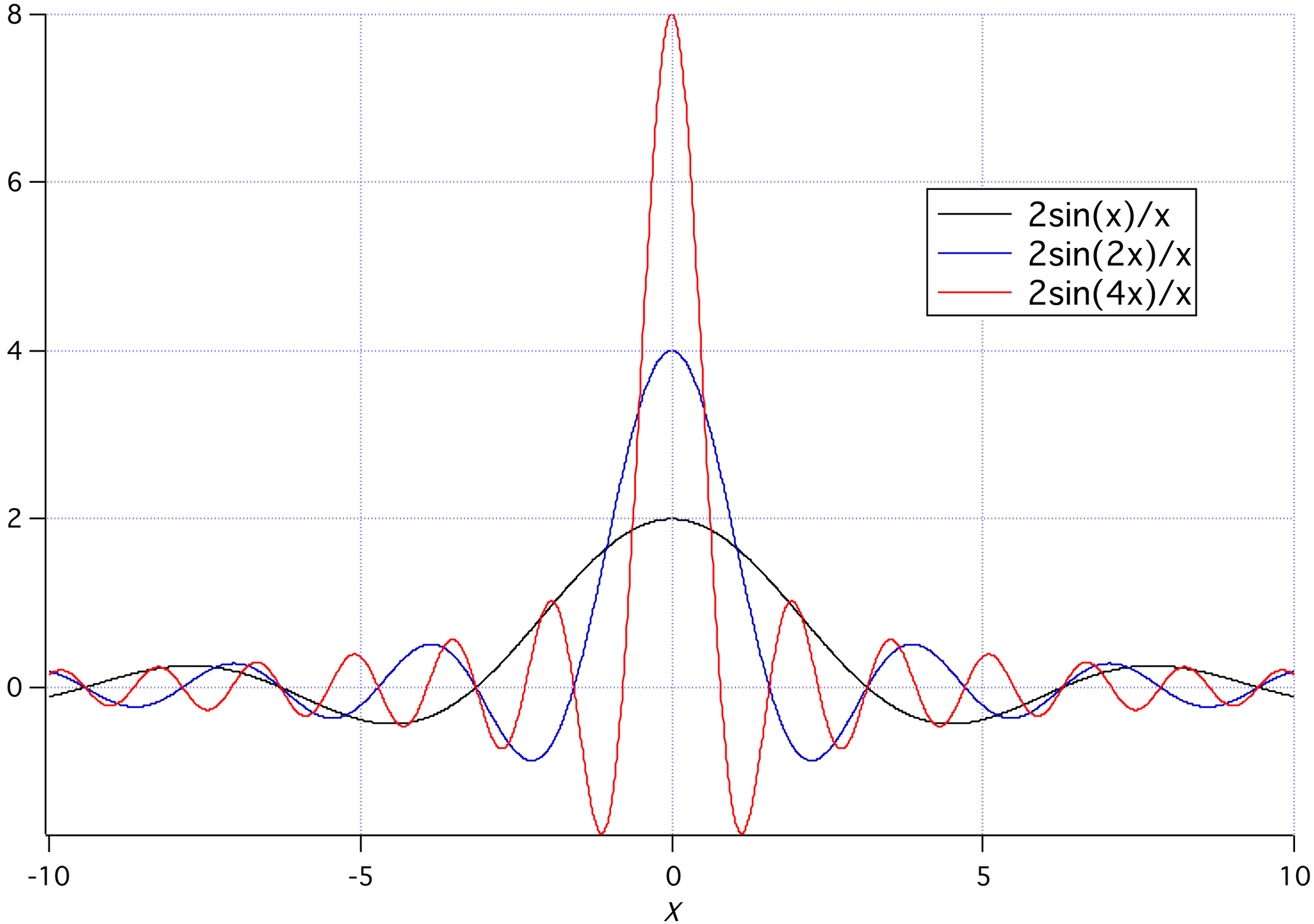
$$= \lim_{K\to\infty} 2\frac{\sin KX}{X}$$

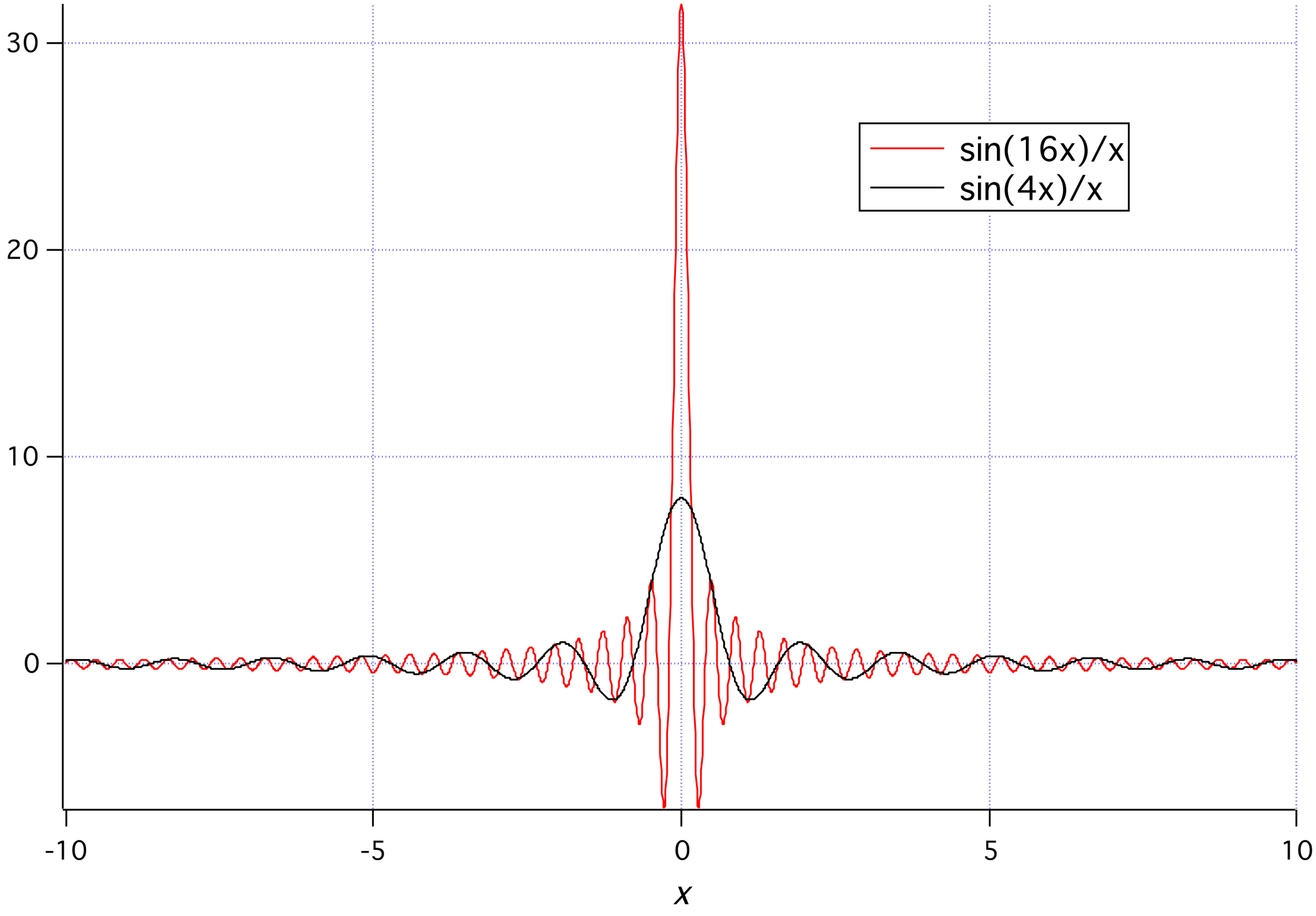
$$\lim_{X\to 0} \frac{2\sin(KX)}{X} = 2K$$

zero cross point : $\sin(KX) = 0$

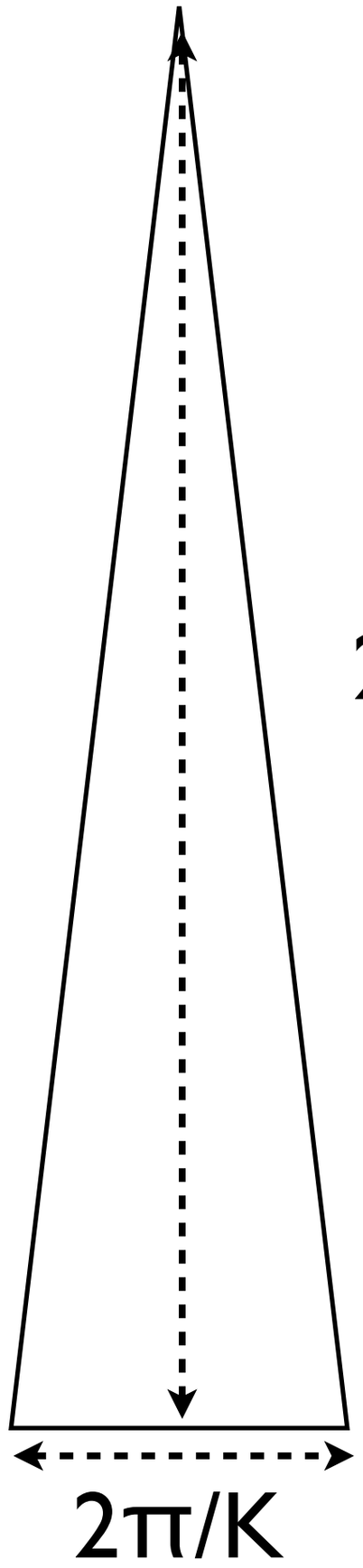
$$KX = -\pi, \pi$$

$$X = -\frac{\pi}{K}, \frac{\pi}{K}$$


8
6
4
2
0
-10
-5
0
5
10
X
2sin(x)/x
2sin(2x)/x
2sin(4x)/x


sin(16x)/x
sin(4x)/x
30
20
10
0
-10
-5
0
5
10
x

$$\lim_{K \to \infty}$$



$$(2\pi/K)(2K)/2 = 2\pi$$

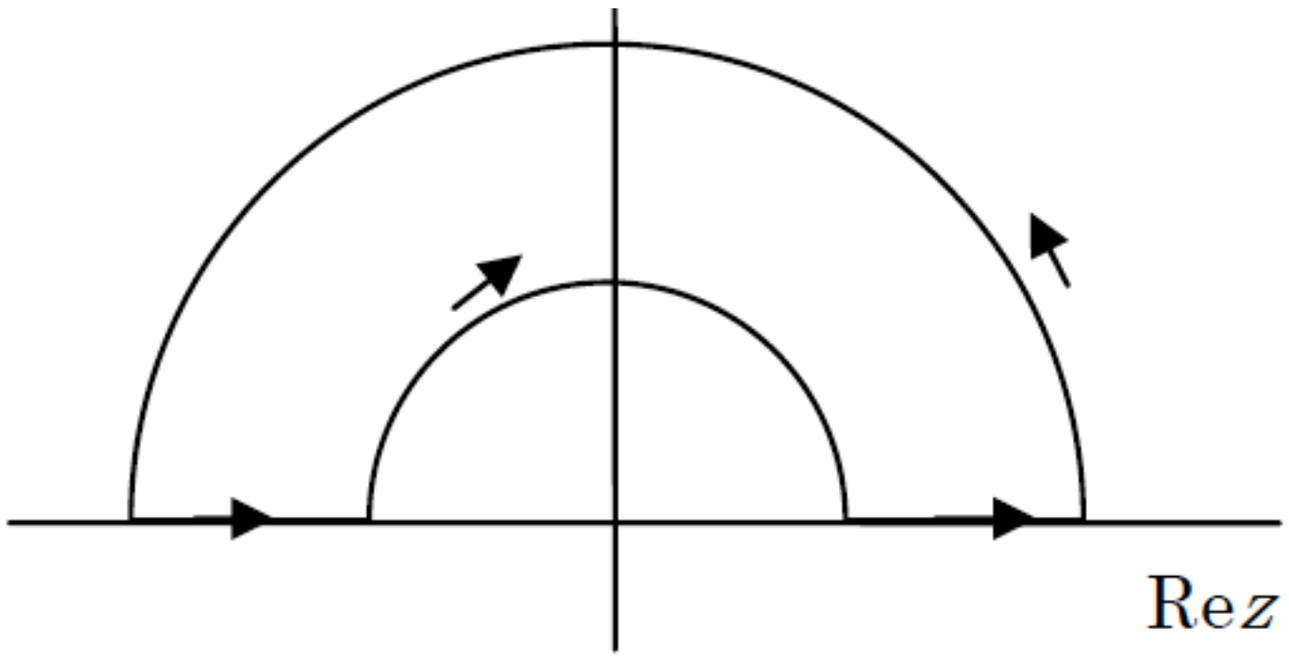
$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik(x'-x)}\,dk = 2\pi\delta(x'-x)$$

は，Fig.4 に示した複素平面での経路積分より求めることができる。$C = 2\pi$ となる。

$$
\begin{aligned}
C\int_{-\infty}^{\infty} dX\delta(X) &= C = \int_{-\infty}^{\infty} dX \frac{2\sin(LX)}{X} \\
&= 2\mathrm{Im}\int_{-\infty}^{\infty} dz \frac{e^{iLz}}{z} = 2\mathrm{Im}\int_{-\infty}^{\infty} dZ \frac{e^{iZ}}{Z}, \quad (Z = zL) \\
&= 2\mathrm{Im} i\pi = 2\pi
\end{aligned}
$$

デルタ関数の積分形は従って以下のように与えられる。

$$
\int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ik(x'-x)} = 2\pi\delta(x'-x)
$$



留数の定理を使う

Figure 5: Contour to calculate $\int e^{iz}/z$

デルタ関数の性質

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} 0, & x \neq x_0 \\ \infty, & x = x_0 \end{cases}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x - x_0) dx = f(x_0)$$

デルタ関数の性質

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} 0, & x \neq x_0 \\ \infty, & x = x_0 \end{cases}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x - x_0) dx = f(x_0)$$

デルタ関数の性質

$$\delta(x - x_0) = \begin{cases} 0, & x \neq x_0 \\ \infty, & x = x_0 \end{cases}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - x_0) dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x - x_0) dx = f(x_0)$$

FTの例

$$k \leftrightarrow x$$

$$\omega \leftrightarrow t$$

exp[i(*kx*-*ωt*)]

パルス（デルタ関数）

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t}dx$$

$$f(t) = \delta(t)$$

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t)e^{-i\omega t}dx$$

$$= \frac{1}{2\pi}e^{0} = \frac{1}{2\pi}$$

FTの例

$$k \leftrightarrow x$$

$$\omega \leftrightarrow t$$

exp[i(*kx*-*ωt*)]

パルス（デルタ関数）

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t}dx$$

$$f(t) = \delta(t)$$

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t)e^{-i\omega t}dx$$

$$= \frac{1}{2\pi}e^{0} = \frac{1}{2\pi}$$

FTの例

$$k \leftrightarrow x$$

$$\omega \leftrightarrow t$$

exp[i(*kx*-*ωt*)]

パルス（デルタ関数）

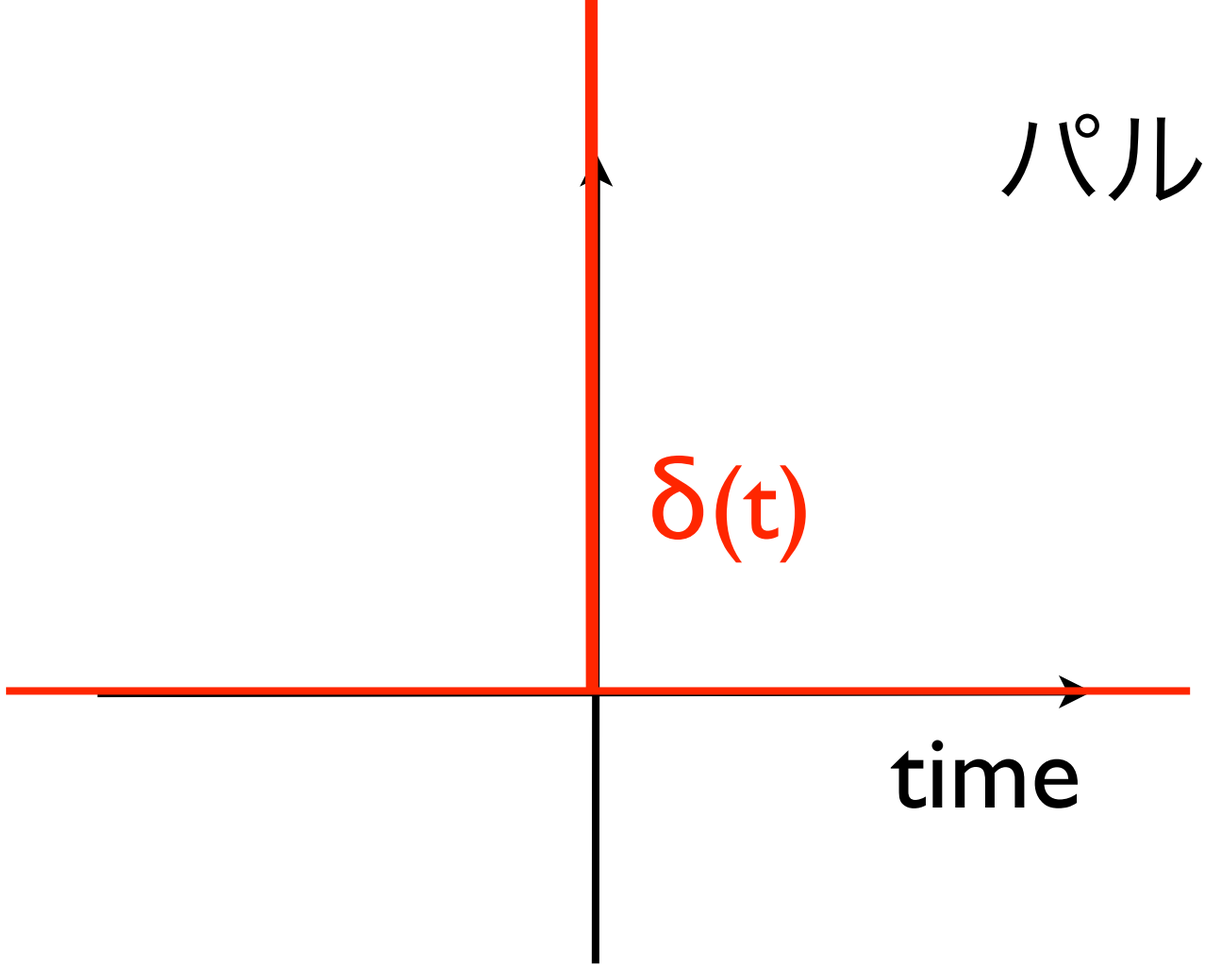
$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t}dx$$

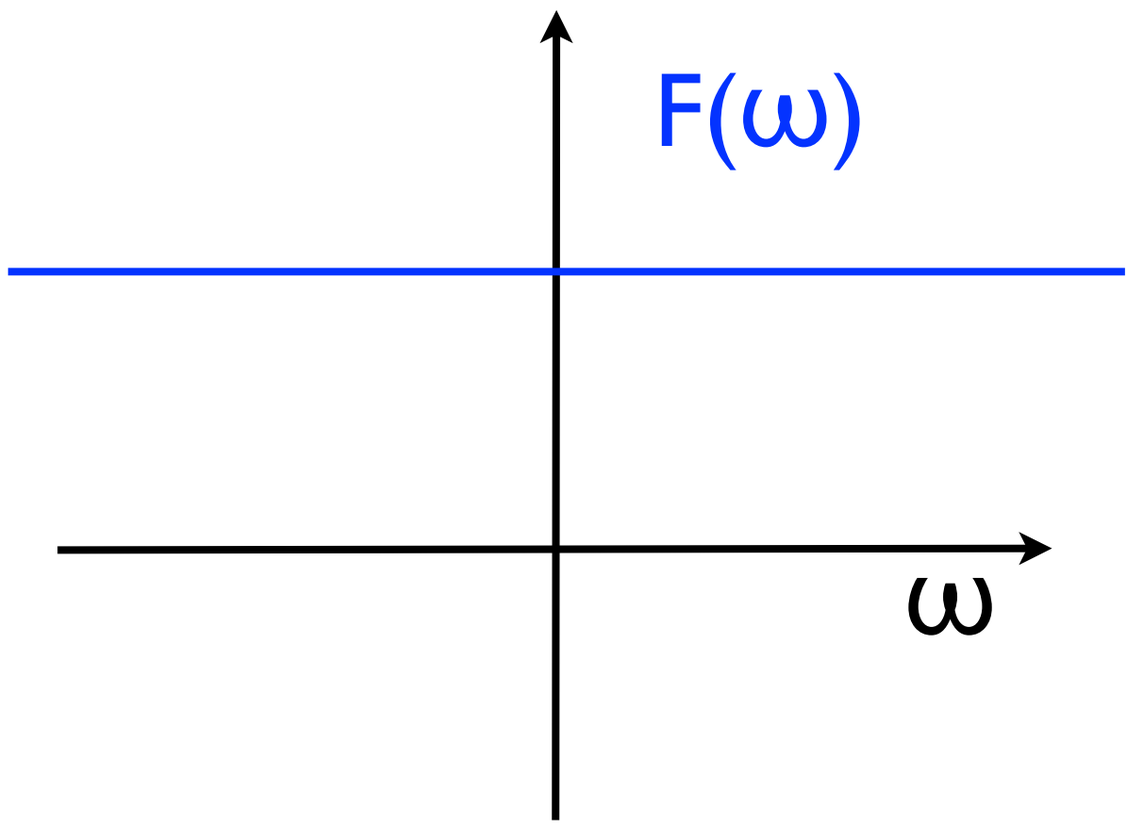
$$f(t) = \delta(t)$$

$$F(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t)e^{-i\omega t}dx$$

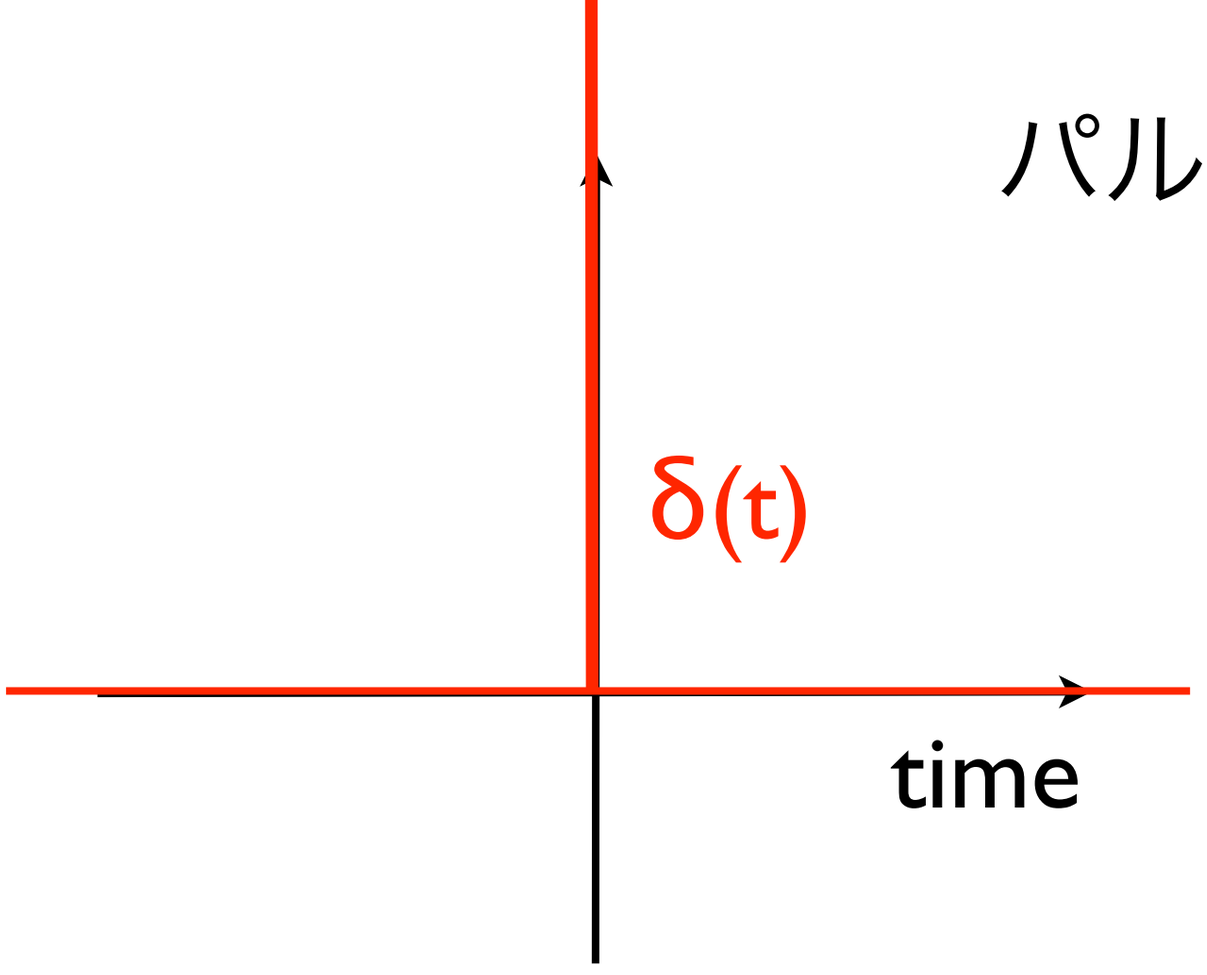
$$= \frac{1}{2\pi}e^{0} = \frac{1}{2\pi}$$

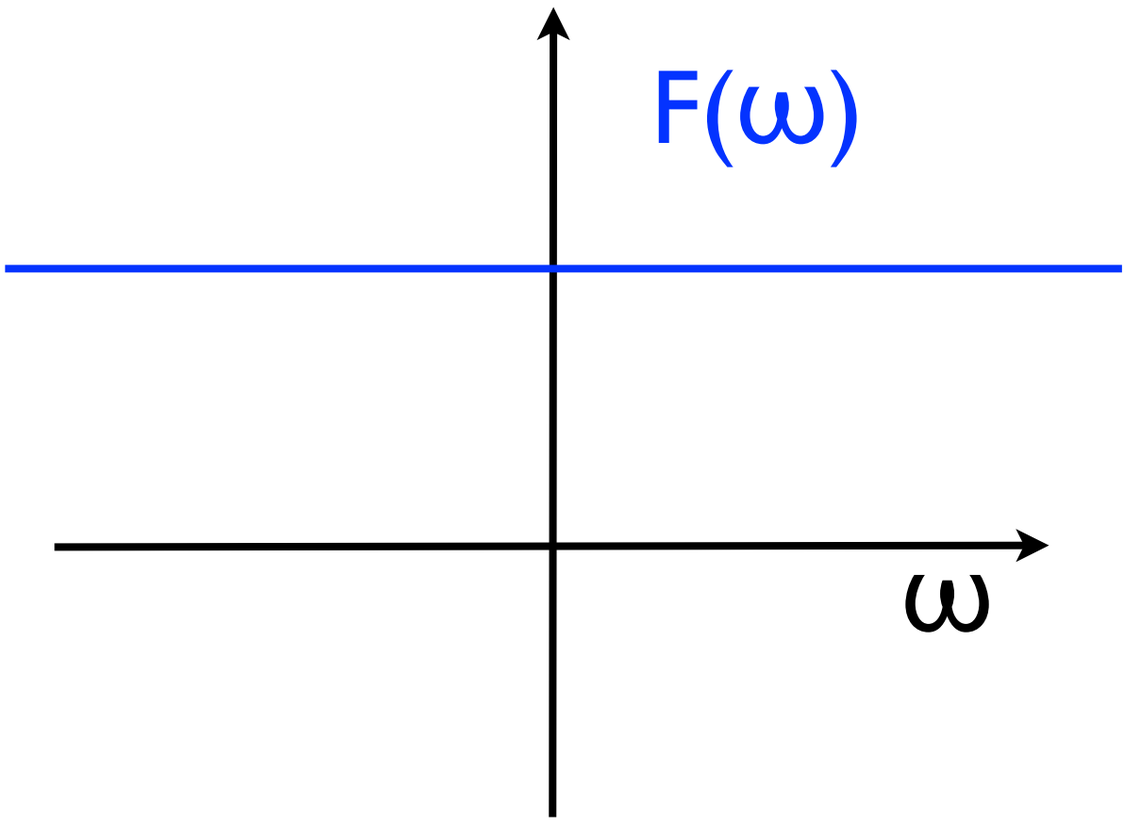
パルスは，いろんな振動数の
波の重ね合わせ





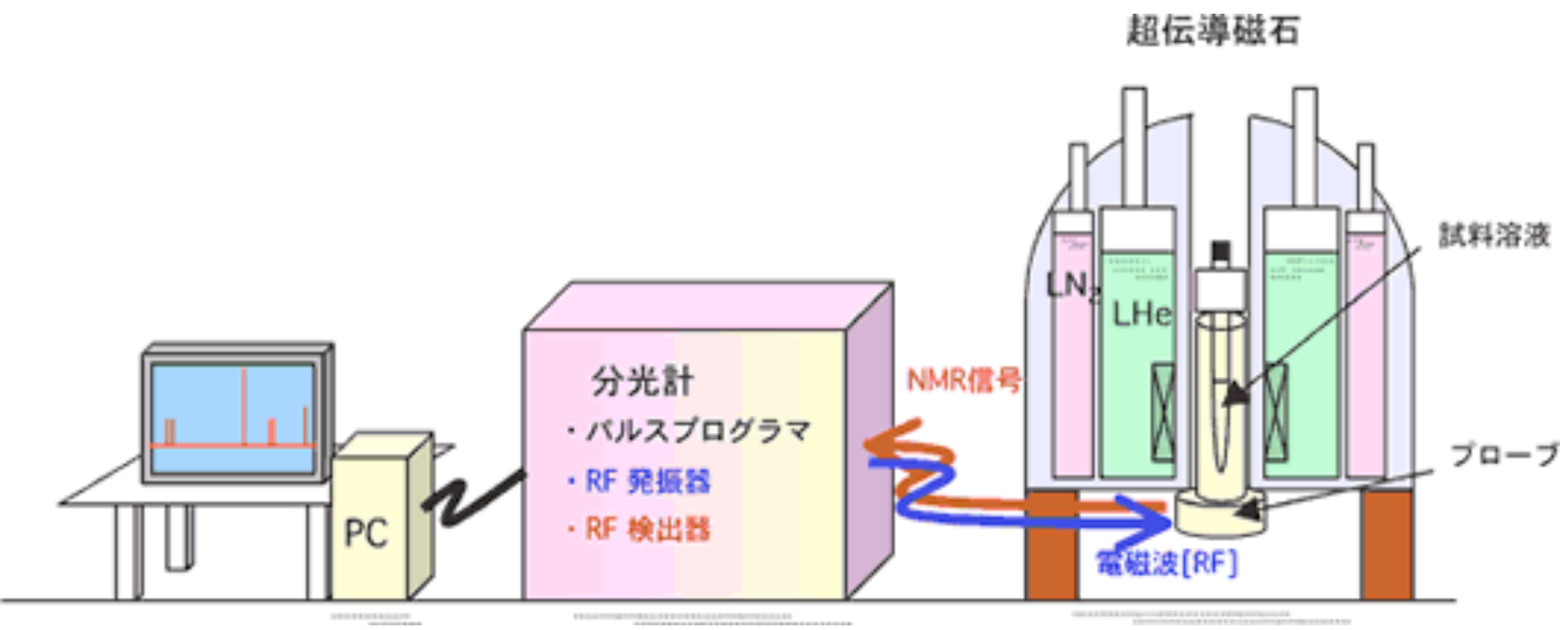
パルスは，いろんな振動数の
波の重ね合わせ

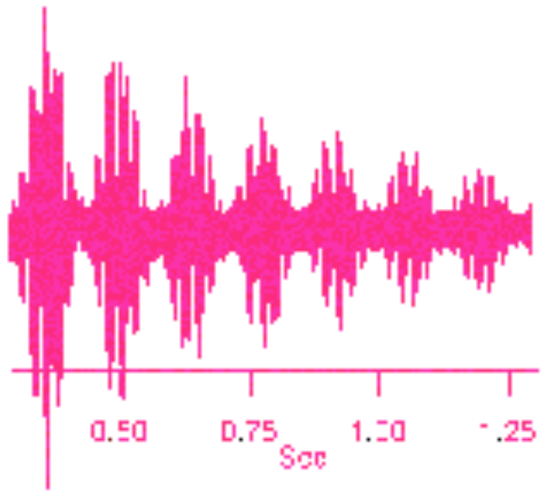


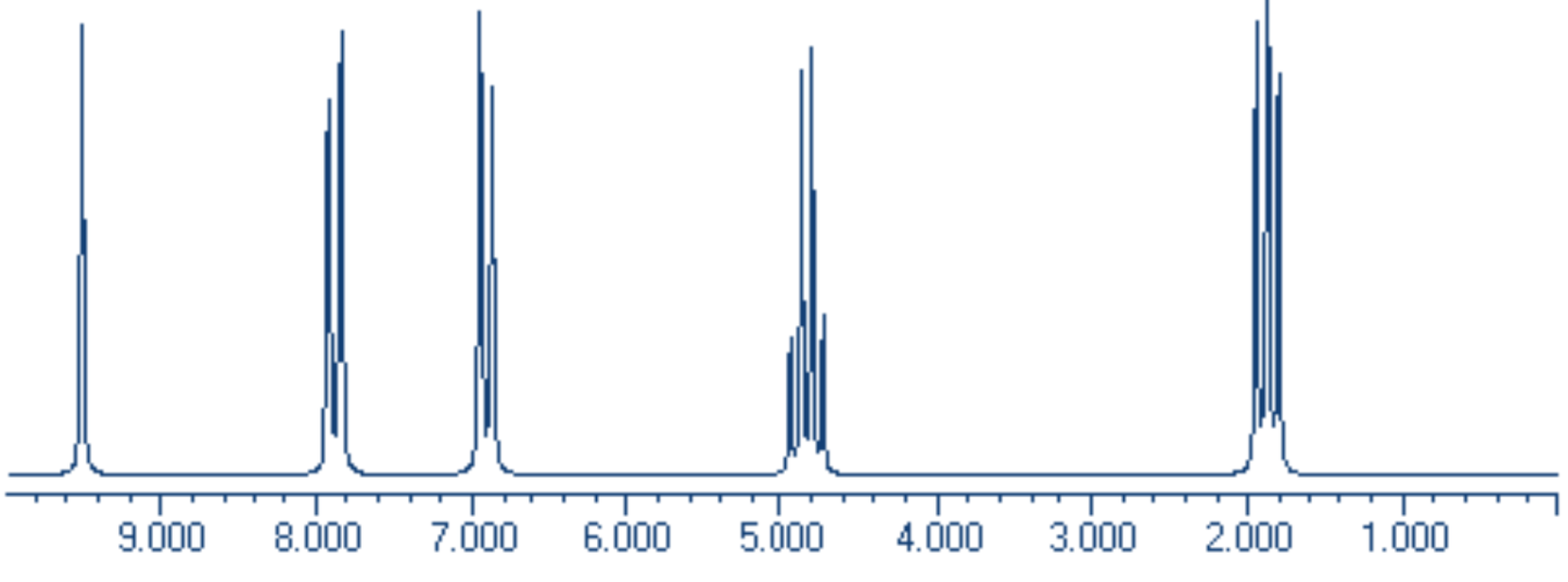


FT-NMR

FT-NMR


超伝導磁石
PC
分光計
・パルスプログラマ
・RF 発振器
・RF 検出器
NMR信号
LN2
LHe
試料溶液
プローブ
電磁波[RF]


0.50
0.75
1.00
1.25
Sec


9.000
8.000
7.000
6.000
5.000
4.000
3.000
2.000
1.000

Gauss関数のFT

$$\mathcal{F}[f(x)] \equiv F(k) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-ikx}dx$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Ax^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{A}}$$

$$f(x) \quad = \quad A\exp(-\alpha x^2), \quad \alpha > 0$$

$$F(k) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dx A e^{-\alpha x^2 - ikx} = \frac{A}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha\left(x-i\frac{k}{2\alpha}\right)^2 - \frac{k^2}{4\alpha}}$$

$$= \frac{A}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} = \frac{A}{2\sqrt{\pi\alpha}}e^{-\frac{k^2}{4\alpha}}$$

$$f(x) = \frac{A}{2\sqrt{\pi\alpha}}\int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} e^{ikx} = \frac{A}{2\sqrt{\pi\alpha}}\int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-\alpha\left(k-i2\alpha x\right)^2 - \alpha x^2}$$

$$= \frac{A}{2\sqrt{\pi\alpha}} 2\sqrt{\alpha\pi}e^{-\alpha x^2} = Ae^{-\alpha x^2}$$

Gauss関数のFT

$$\mathcal{F}[f(x)] \equiv F(k) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-ikx}dx$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Ax^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{A}}$$

$$f(x) \quad = \quad A\exp(-\alpha x^2), \quad \alpha > 0$$

$$\begin{aligned} F(k) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dx A e^{-\alpha x^2} e^{-ikx} = \frac{A}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha\left(x+i\frac{k}{2\alpha}\right)^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} \\ &= \frac{A}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} = \frac{A}{2\sqrt{\pi\alpha}}e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{A}{2\sqrt{\pi\alpha}}\int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} e^{ikx} = \frac{A}{2\sqrt{\pi\alpha}}\int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-\frac{1}{4\alpha}(k-2i\alpha x)^2} e^{-\alpha x^2} \\ &= \frac{A}{2\sqrt{\pi\alpha}} 2\sqrt{\alpha\pi} e^{-\alpha x^2} = A e^{-\alpha x^2} \end{aligned}$$

Gauss関数のFT

$$\mathcal{F}[f(x)] \equiv F(k) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-ikx}dx$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Ax^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{A}}$$

$$f(x) \quad = \quad A\exp(-\alpha x^2), \quad \alpha > 0$$

$$\begin{aligned} F(k) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dx A e^{-\alpha x^2} e^{-ikx} = \frac{A}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha\left(x+i\frac{k}{2\alpha}\right)^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} \\ &= \frac{A}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} = \frac{A}{2\sqrt{\pi\alpha}}e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} \end{aligned}$$

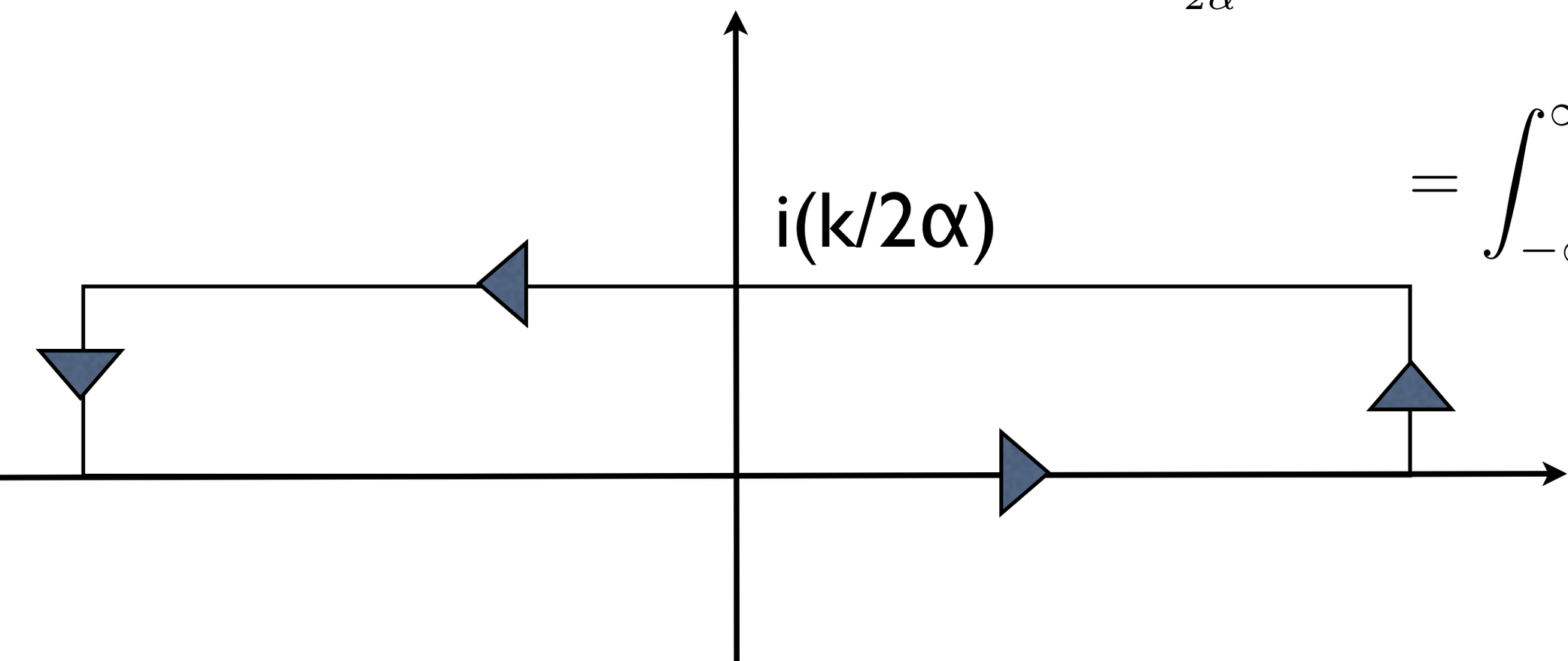
$$\begin{aligned} f(x) &= \frac{A}{2\sqrt{\pi\alpha}}\int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} e^{ikx} = \frac{A}{2\sqrt{\pi\alpha}}\int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-\frac{1}{4\alpha}(k-2i\alpha x)^2} e^{-\alpha x^2} \\ &= \frac{A}{2\sqrt{\pi\alpha}} 2\sqrt{\alpha\pi} e^{-\alpha x^2} = Ae^{-\alpha x^2} \end{aligned}$$

$$-\alpha(x+i\frac{k}{2\alpha})^2 = -\alpha(x^2+2i\frac{k}{2\alpha}x-\frac{k^2}{4\alpha^2})$$

$$= -\alpha x^2 - ikx + \frac{k^2}{4\alpha}$$

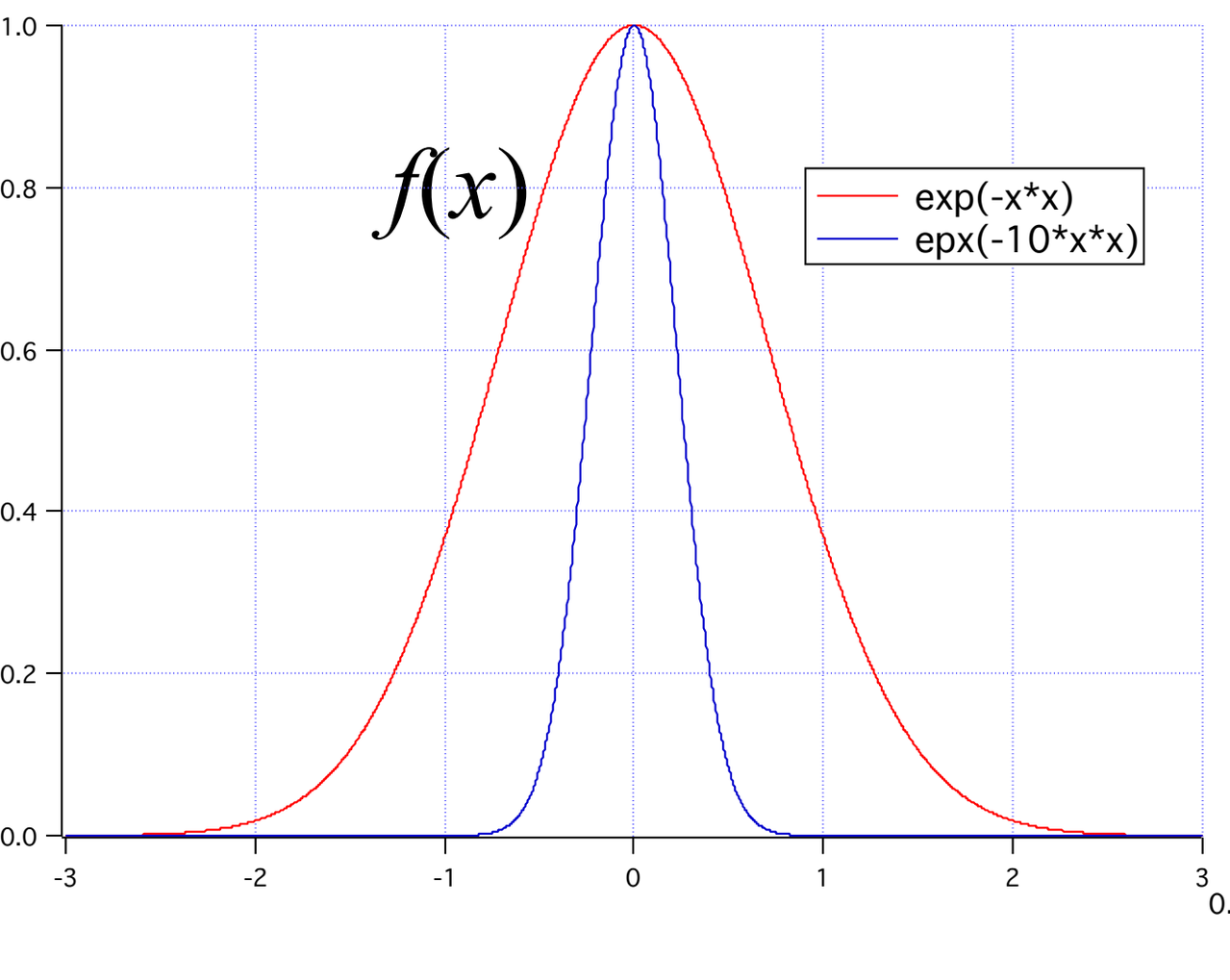
$$z = x + i\frac{k}{2\alpha}, \quad dz = dx$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha(x+i\frac{k}{2\alpha})^2} dx = \int_{-\infty+i\frac{k}{2\alpha}}^{\infty+\frac{k}{2\alpha}} e^{-\alpha z^2} dz$$



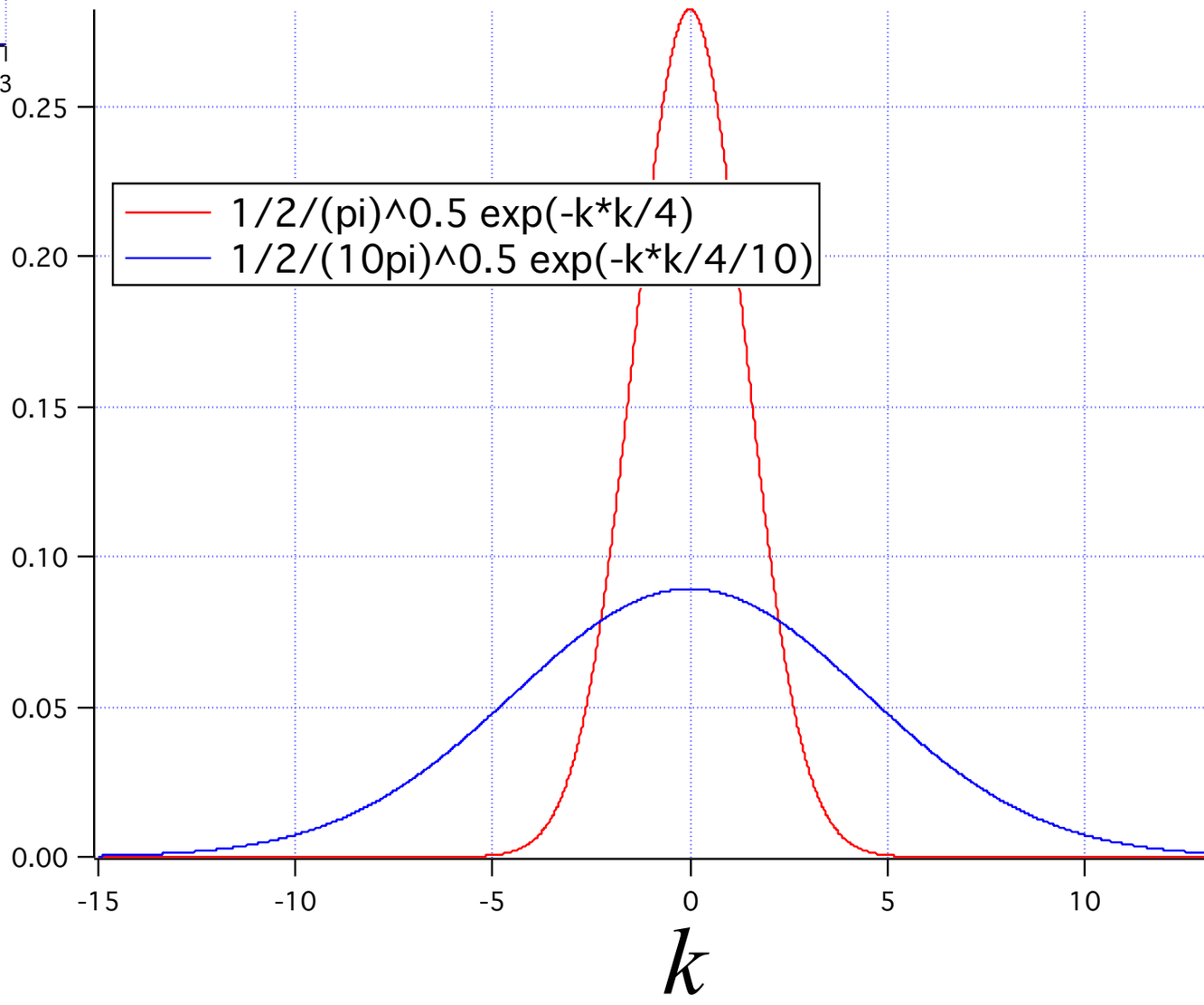
$$= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha z^2} dz$$

Gauss関数のFT



x

$F(k)$



Fourier Transform ：$f(x) \rightarrow F(k)$

$$\mathcal{F}[f(x)] \equiv F(k) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-ikx}dx$$

$$\mathcal{F}^{-1}[F(k)] \equiv f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k)e^{ikx}dx$$

Fourier Inverse Transform: $F(k) \rightarrow f(x)$

Fourier Transform ：$f(x) \rightarrow F(k)$

$$\mathcal{F}[f(x)] \equiv F(k) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-ikx}dx \tag{1}$$

$$\mathcal{F}^{-1}[F(k)] \equiv f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k)e^{ikx}dx \tag{2}$$

Fourier Inverse Transform: $F(k) \rightarrow f(x)$

$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Bx^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{B}}$ を用いて

$$f(x) \quad = \quad A\exp(-\alpha x^2), \quad \alpha > 0$$

のFTを式(1)を使って表せ。また得られた$F(k)$を式(2)に代入して，$f(x)$に戻ることを示せ。

Gauss関数のFT

$$\mathcal{F}[f(x)] \equiv F(k) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-ikx}dx$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-Bx^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{B}}$$

$$f(x) \quad = \quad A\exp(-\alpha x^2), \quad \alpha > 0$$

$$F(k) = \quad \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dx A e^{-\alpha x^2} e^{-ikx} = \frac{A}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha\left(x+i\frac{kx}{2\alpha}\right)^2} e^{-\frac{k^2}{4\alpha}}$$

$$= \quad \frac{A}{2\pi}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} = \frac{A}{2\sqrt{\pi\alpha}}e^{-\frac{k^2}{4\alpha}}$$

$$f(x) \quad = \quad \frac{A}{2\sqrt{\pi\alpha}}\int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-\frac{k^2}{4\alpha}} e^{ikx} = \frac{A}{2\sqrt{\pi\alpha}}\int_{-\infty}^{+\infty} dk e^{-\frac{1}{4\alpha}(k-2i\alpha x)^2} e^{-\alpha x^2}$$

$$= \frac{A}{2\sqrt{\pi\alpha}} 2\sqrt{\alpha\pi} e^{-\alpha x^2} = Ae^{-\alpha x^2}$$

Fourier Transform ：$f(t) \rightarrow F(\omega)$

$$\mathcal{F}[f(t)] \equiv F(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t}dt$$

$$\mathcal{F}^{-1}[F(\omega)] \equiv f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega)e^{i\omega t}d\omega$$

Fourier Inverse Transform: $F(\omega) \rightarrow f(t)$

FTの性質：(I)線形性

$$\mathcal{F}[f(t)] = F(\omega), \quad \mathcal{F}[g(t)] = G(\omega)$$

$$\mathcal{F}[af(t) + bg(t)] = aF(\omega) + bG(\omega)$$

FTの性質：(I)線形性

$$\mathcal{F}[f(t)] = F(\omega), \quad \mathcal{F}[g(t)] = G(\omega)$$

$$\mathcal{F}[af(t) + bg(t)] = aF(\omega) + bG(\omega)$$

定義よりそれぞれ積分すればよい

FTの性質：(II)時間推移則

$$\mathcal{F}[f(t-t_0)] = F(\omega)e^{-i\omega t_0}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}[f(t-t_0)] &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(t-t_0)e^{-i\omega t}dt \\
&= \frac{e^{-i\omega t_0}}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(t-t_0)e^{-i\omega(t-t_0)}d(t-t_0) \\
&= e^{-i\omega t_0}F(\omega)
\end{aligned}$$

FTの性質：(II)時間推移則

$$\mathcal{F}[f(t-t_0)] = F(\omega)e^{-i\omega t_0}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}[f(t-t_0)] &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(t-t_0)e^{-i\omega t}dt \\
&= \frac{e^{-i\omega t_0}}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(t-t_0)e^{-i\omega(t-t_0)}d(t-t_0) \\
&= e^{-i\omega t_0}F(\omega)
\end{aligned}$$

FTの性質：(II')周波数推移則

$$\mathcal{F}^{-1}[F(\omega-\omega_0)] = f(t)e^{i\omega_0 t}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}^{-1}[F(\omega-\omega_0)] &= \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega-\omega_0)e^{i\omega t}d\omega \\
&= e^{i\omega_0 t}\int_{-\infty}^{\infty} F(\omega-\omega_0)e^{i(\omega-\omega_0)t}d(\omega-\omega_0) \\
&= e^{i\omega_0 t}f(t)
\end{aligned}$$

FTの性質：(II')周波数推移則

$$\mathcal{F}^{-1}[F(\omega-\omega_0)] = f(t)e^{i\omega_0 t}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{F}^{-1}[F(\omega-\omega_0)] &= \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega-\omega_0)e^{i\omega t}d\omega \\ &= e^{i\omega_0 t}\int_{-\infty}^{\infty} F(\omega-\omega_0)e^{i(\omega-\omega_0)t}d(\omega-\omega_0) \\ &= e^{i\omega_0 t}f(t)\end{aligned}$$

FTの性質：(III)相似性

$$\mathcal{F}[f(at)] = \frac{1}{a}F(\frac{\omega}{a})$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}[f(at)] &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(at)e^{-i\omega t}dt \\
&= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(at)e^{-i(\omega/a)(at)}\frac{1}{a}d(at) \\
&= \frac{1}{a}F(\frac{\omega}{a})
\end{aligned}$$

FTの性質：(III)相似性

$$\mathcal{F}[f(at)] = \frac{1}{a}F(\frac{\omega}{a})$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{F}[f(at)] &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(at)e^{-i\omega t}dt \\
&= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(at)e^{-i(\omega/a)(at)}\frac{1}{a}d(at) \\
&= \frac{1}{a}F(\frac{\omega}{a})
\end{aligned}$$

FTの性質：(IV)微分

$$\mathcal{F}[\frac{df(t)}{dt}] = i\omega F(\omega)$$

$$\mathcal{F}[\frac{df(t)}{dt}] = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{df(t)}{dt} e^{-i\omega t} dt$$

$$= \left[f(t)e^{-i\omega t}\right]_{-\infty}^{\infty} - \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(t)(-i\omega)e^{-i\omega t} dt$$

$$= i\omega F(\omega), \qquad f(-\infty) = f(\infty) = 0$$

$$(fg)' = f'g + fg', \int fg' = fg - \int f'g$$

FTの性質：(IV)微分

$$\mathcal{F}[\frac{df(t)}{dt}] = i\omega F(\omega)$$

$$\mathcal{F}[\frac{df(t)}{dt}] = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{df(t)}{dt} e^{-i\omega t} dt$$

$$= \left[f(t)e^{-i\omega t}\right]_{-\infty}^{\infty} - \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} f(t)(-i\omega)e^{-i\omega t} dt$$

$$= i\omega F(\omega), \qquad f(-\infty) = f(\infty) = 0$$

$$(fg)' = f'g + fg', \int fg' = fg - \int f'g$$

FTの性質：(IV')２階微分

$$\mathcal{F}[\frac{d^2 f(t)}{dt^2}] = (i\omega)^2 F(\omega)$$

$$g(t) = \frac{df(t)}{dt}$$

$$\mathcal{F}[g(t)] = G(\omega) = i\omega F(\omega)$$

$$\mathcal{F}[\frac{dg(t)}{dt}] = i\omega G(\omega) = (i\omega)^2 F(\omega)$$

FTの性質：(IV')２階微分

$$\mathcal{F}[\frac{d^2 f(t)}{dt^2}] = (i\omega)^2 F(\omega)$$

$$g(t) = \frac{df(t)}{dt}$$

$$\mathcal{F}[g(t)] = G(\omega) = i\omega F(\omega)$$

$$\mathcal{F}[\frac{dg(t)}{dt}] = i\omega G(\omega) = (i\omega)^2 F(\omega)$$

FTの性質：(V)積分

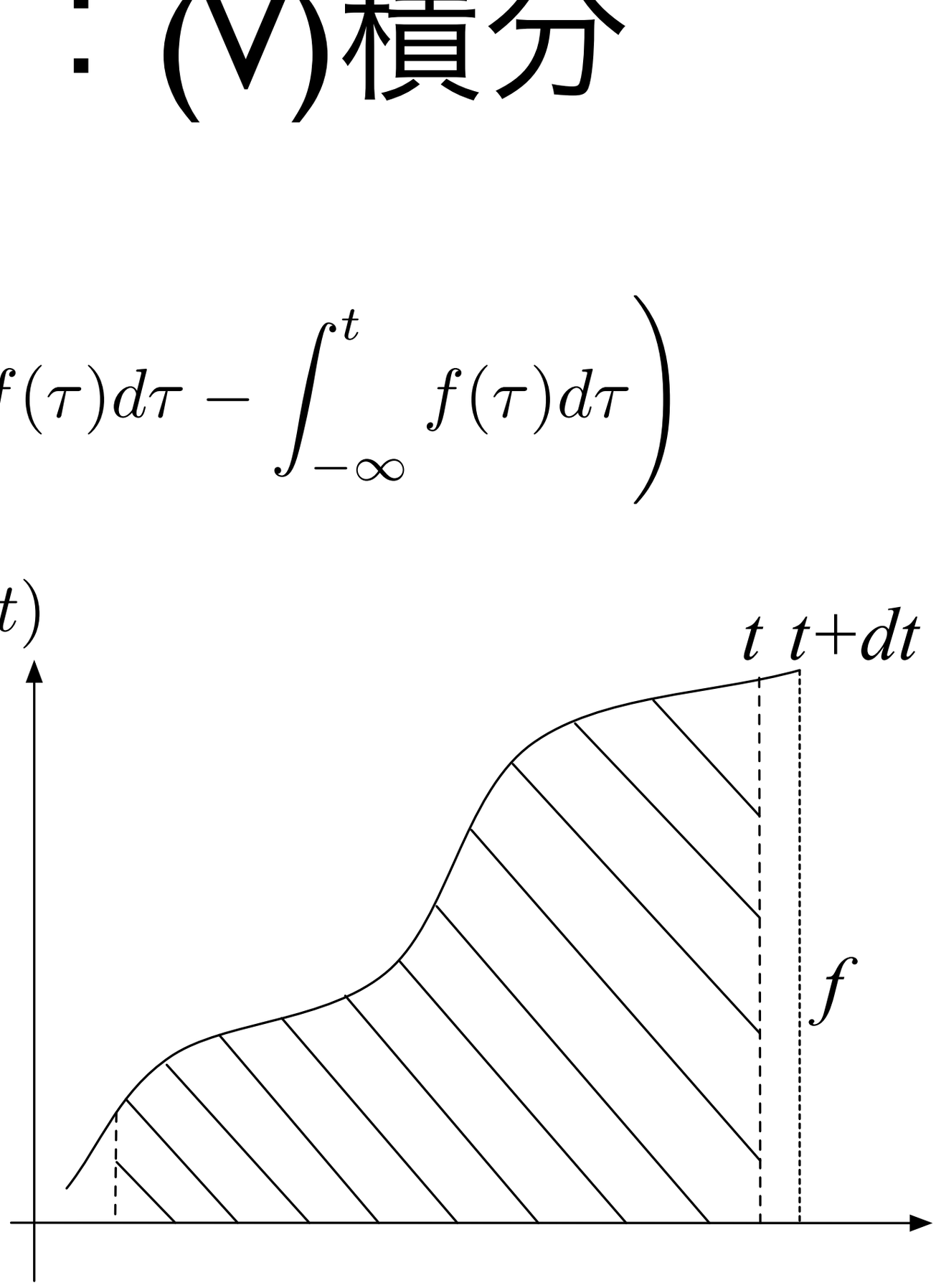
$$g(t) = \int_{-\infty}^{t} f(\tau)d\tau$$

$$\frac{dg(t)}{dt} = \lim_{dt\to 0} \frac{1}{dt}\left(\int_{-\infty}^{t+dt} f(\tau)d\tau - \int_{-\infty}^{t} f(\tau)d\tau\right)$$

$$= \lim_{dt\to 0} \frac{f(t)dt}{dt} = f(t)$$

$$\mathcal{F}[\frac{dg(t)}{dt}] = i\omega G(\omega) = F(\omega)$$

$$G(\omega) = \frac{F(\omega)}{i\omega}$$



FTの性質：(VI)たたみ込み

2.5 Convolution:たたみこみ

たとえば，ある時間で外力 $f(t)$ が系に働いた場合，瞬間的な応答と遅れてくる応答が得られる場合が多い。$r(t)$ を外力がない場合からの応答のずれとすると

$$r(t) \quad = \quad \chi^{\infty} f(t) + \int_{-\infty}^{t} \phi(t-t') f(t') dt' \tag{36}$$

ここで，χ^{∞} は瞬間的な応答への比例定数で，$\phi(t-t')$ は，t' の時間に働いた外力が t 応答にどの程度寄与する応答関数である。$t > t'$ の時のみ意味を持つので，$\phi(t-t') = 0, t-t' < 0$ としてよい。このようにおけば積分範囲を拡張して

$$r(t) \quad = \quad \chi^{\infty} f(t) + \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(t-t') f(t') dt' \tag{37}$$

とかける。この式全体をフーリエ変換して, 角振動数 ω 空間にもっていくと,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} r(t)e^{i\omega t}dt = \chi^{\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{i\omega t}dt + \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(t-t')f(t')dt'e^{i\omega t}dt \tag{38}$$

$$r(\omega) = \chi^{\infty} f(\omega) + \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(t-t')f(t')e^{i\omega(t-t')}e^{i\omega t'}dt'dt \tag{39}$$

第２項の二重積分では，積分範囲がどちらも $-\infty$ から $+\infty$ なので, $T = t - t'$ の積分と t' の積分を独立におこなってよい。すなわち,

$$r(\omega) = \chi^{\infty} f(\omega) + \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(T)e^{i\omega T}dT \int_{-\infty}^{+\infty} f(t')e^{i\omega t'}dt' \tag{40}$$

$$= \chi^{\infty} f(\omega) + \phi(\omega)f(\omega) \tag{41}$$

$\chi(\omega) = \chi^{\infty} + \phi(\omega)$ と定義すれば

$$r(\omega) = \chi(\omega)f(\omega) \tag{42}$$

となる。特に，以下の積分をたたみ込み (convolution) といい

$$\phi(t) * f(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(t-t')f(t')dt' \tag{43}$$

のように定義する。上の関係から $\phi(l) * f(l)$ のフーリエ変換はそれぞれのフーリエ変換の積 $\phi(\omega)f(\omega)$ になる。

If $f(x)$ is real, i.e. $f(x) = f(x)^*$, the Fourier transform is $F(\omega) = F(-\omega)^*$(conjugate symmetric).

他の重要な性質

$$
\begin{aligned}
f(x) &= \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) e^{i\omega x} \mathrm{d}\omega, \quad F(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-i\omega x} \mathrm{d}x \\
F(\omega)^* &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)^* e^{i\omega x} \mathrm{d}x = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{i\omega x} \mathrm{d}x \\
F(-\omega)^* &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-i\omega x} \mathrm{d}x = F(\omega)
\end{aligned}
$$

If $f(x)$ is even, i.e. $f(x) = f(-x)$, the Fourier transform is $F(\omega) = F(-\omega)$ (even).

$$
\begin{aligned}
F(-\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{\infty}^{+\infty} f(x) e^{i\omega x} \mathrm{d}x = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(-x) e^{-i\omega(-x)} \mathrm{d}x \\
X &= -x, \mathrm{d}X = -\mathrm{d}x, x = -\infty \to X = +\infty, x = +\infty \to X = -\infty \\
F(-\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{+\infty}^{-\infty} f(X) e^{-i\omega X} (-1) \mathrm{d}X = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(X) e^{-i\omega X} \mathrm{d}X = F(\omega)
\end{aligned}
$$

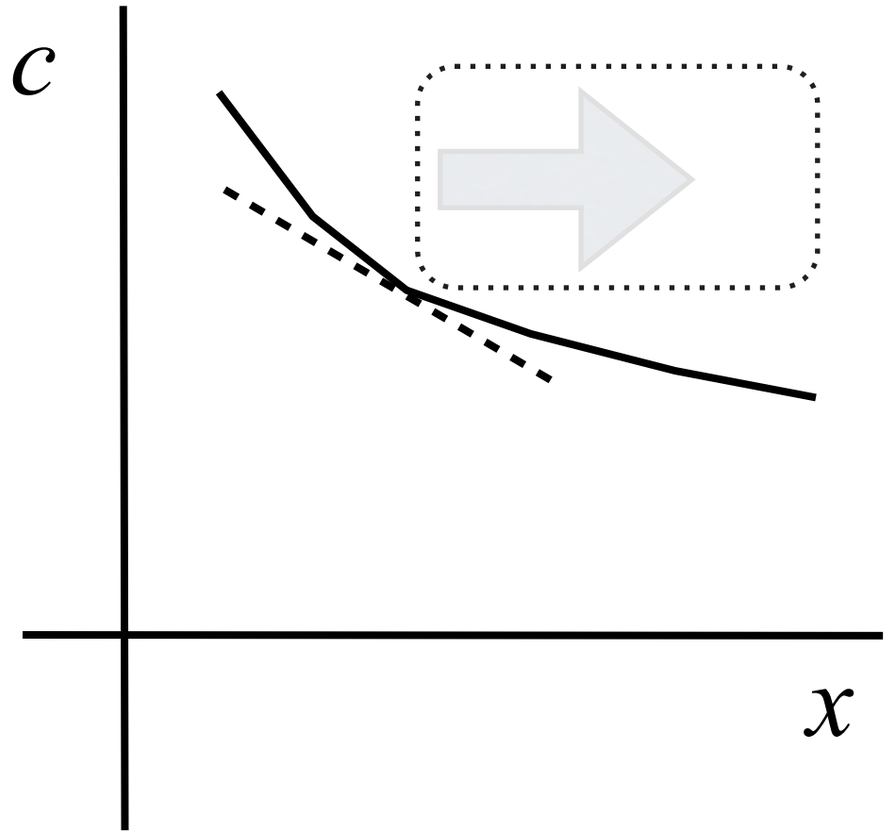
If $f(x)$ is odd, i.e. $f(x) = -f(-x)$, the Fourier transform is $F(\omega) = -F(-\omega)$ (odd).

$$
\begin{aligned}
-F(-\omega) &= \frac{-1}{2\pi} \int_{\infty}^{+\infty} f(x) e^{i\omega x} \mathrm{d}x = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(-x) e^{-i\omega(-x)} \mathrm{d}x \\
X &= -x, \mathrm{d}X = -\mathrm{d}x, x = -\infty \to X = +\infty, x = +\infty \to X = -\infty \\
-F(-\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{+\infty}^{-\infty} f(X) e^{-i\omega X} (-1) \mathrm{d}X = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(X) e^{-i\omega X} \mathrm{d}X = F(\omega)
\end{aligned}
$$

FTを何故使うのか

- 偏微分方程式の解法
- いったんFTを行いその空間（逆空間）で代数方程式を解く
- 逆変換で実空間の階を得る

拡散



$$J(x,t) = -D\frac{\partial c(x,t)}{\partial x}$$

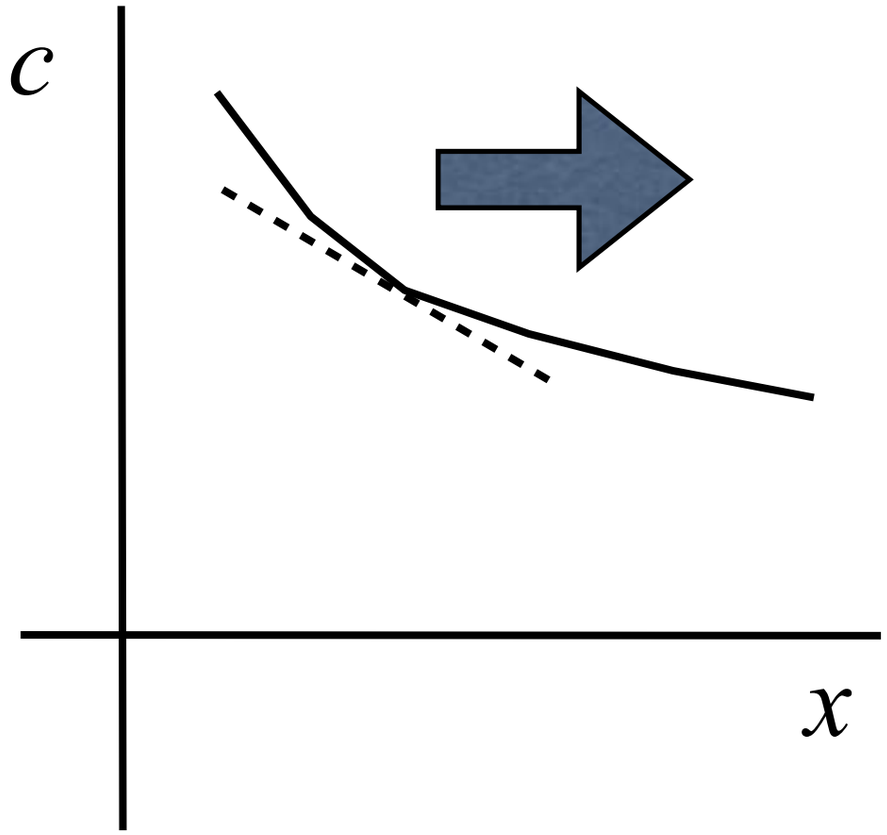
Fickの第一法則

J : 流速(flux) [mol m^{-2} s^{-1}]

D : 拡散定数(diffusion constant) [mol m^{-2} s^{-1} mol^{-1} m^3 m]

= [m^2 s^{-1}]

拡散



$$J(x,t) = -D\frac{\partial c(x,t)}{\partial x}$$

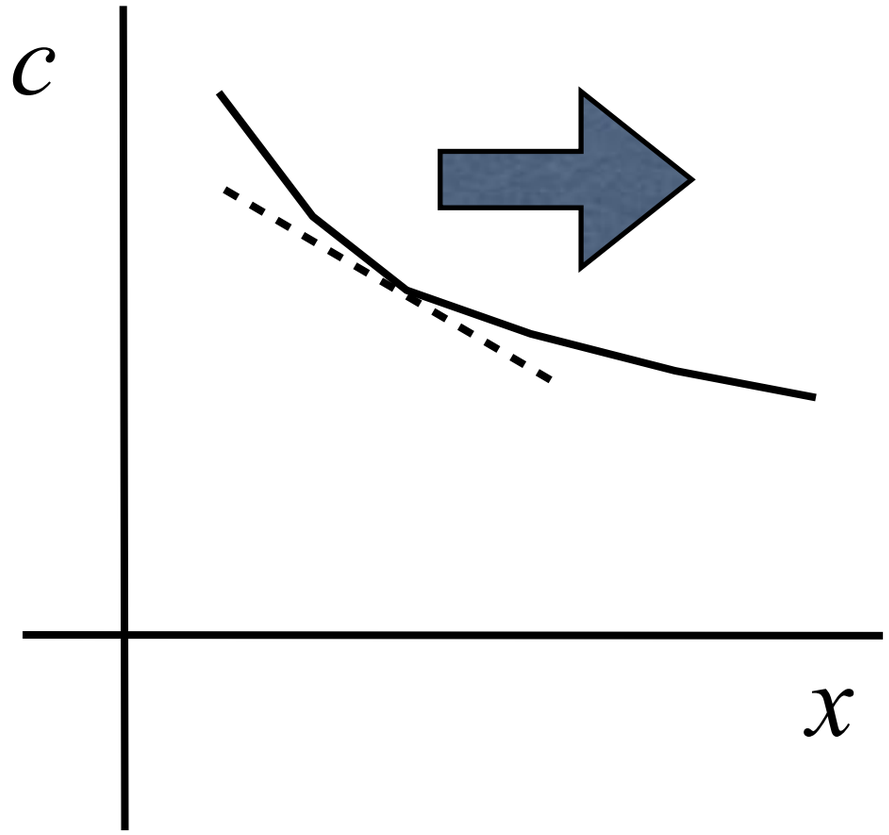
Fickの第一法則

J : 流速(flux) [mol m^{-2} s^{-1}]

D : 拡散定数(diffusion constant) [mol m^{-2} s^{-1} mol^{-1} m^3 m]

= [m^2 s^{-1}]

拡散



$$J(x,t) = -D\frac{\partial c(x,t)}{\partial x}$$

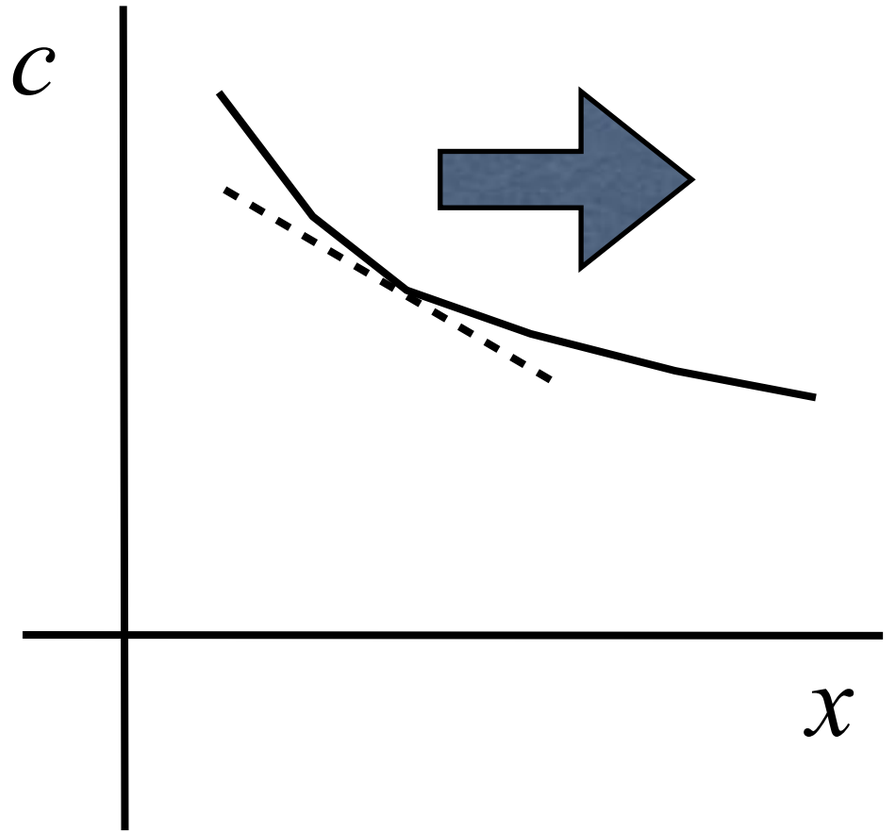
Fickの第一法則

J : 流速(flux) [mol m^{-2} s^{-1}]

D : 拡散定数(diffusion constant) [mol m^{-2} s^{-1} mol^{-1} m^3 m]

= [m^2 s^{-1}]

拡散



$$J(x,t) = -D\frac{\partial c(x,t)}{\partial x}$$

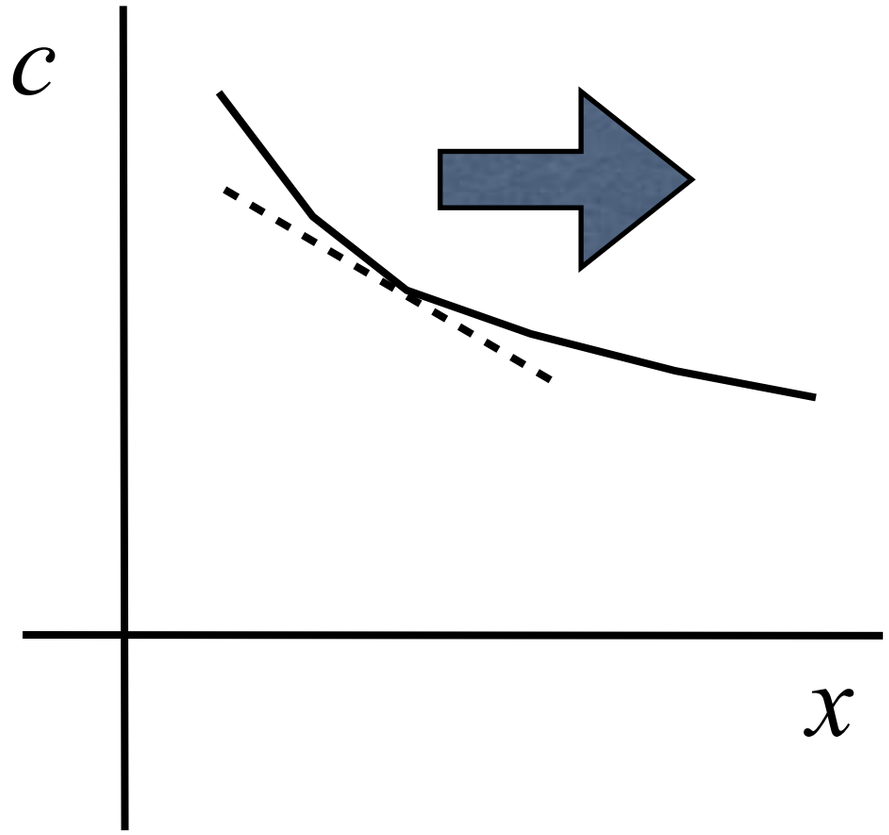
Fickの第一法則

J : 流速(flux) [mol m^{-2} s^{-1}]

D : 拡散定数(diffusion constant) [mol m^{-2} s^{-1} mol^{-1} m^3 m]

= [m^2 s^{-1}]

拡散



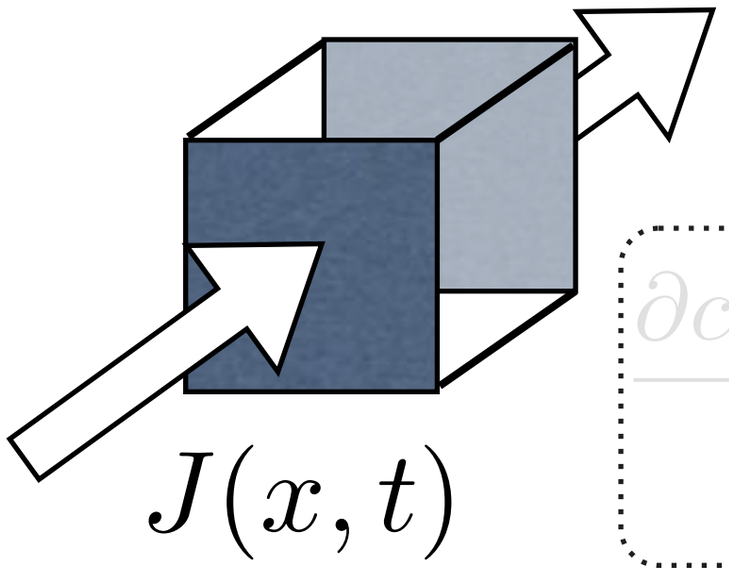
$$J(x,t) = -D\frac{\partial c(x,t)}{\partial x}$$

Fickの第一法則

J : 流速(flux)　[mol m^{-2} s^{-1}]

D : 拡散定数(diffusion constant)　[mol m^{-2} s^{-1} mol^{-1} m^3 m]

= [m^2 s^{-1}]



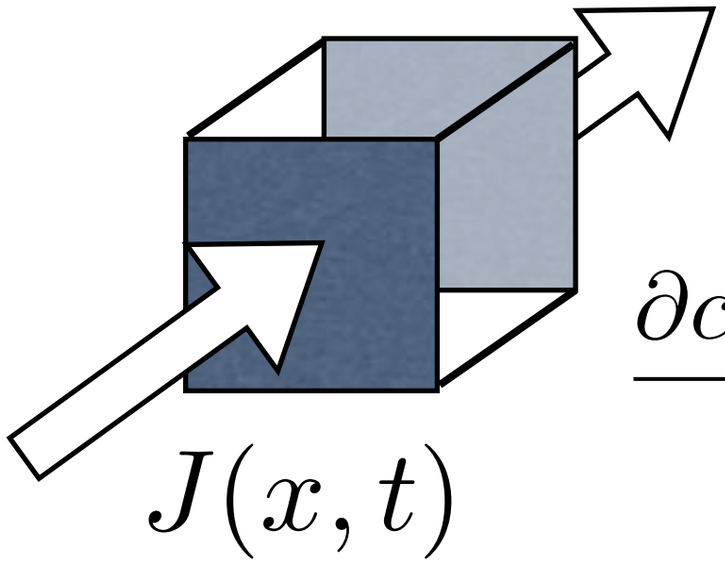
$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t}\underbrace{(Sdx)}_{=dV} = [\underbrace{J(x,t)}_{\text{flux in}} - \underbrace{J(x+dx,t)}_{\text{flux out}}]S$$

$$J(x+dx,t) = J(x,t) + \frac{\partial J}{\partial x}dx$$

$$J(x,t) = -D\frac{\partial c(x,t)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{dx}\left(-\frac{\partial J}{\partial x}\right)dx = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

$$\boxed{\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}}$$



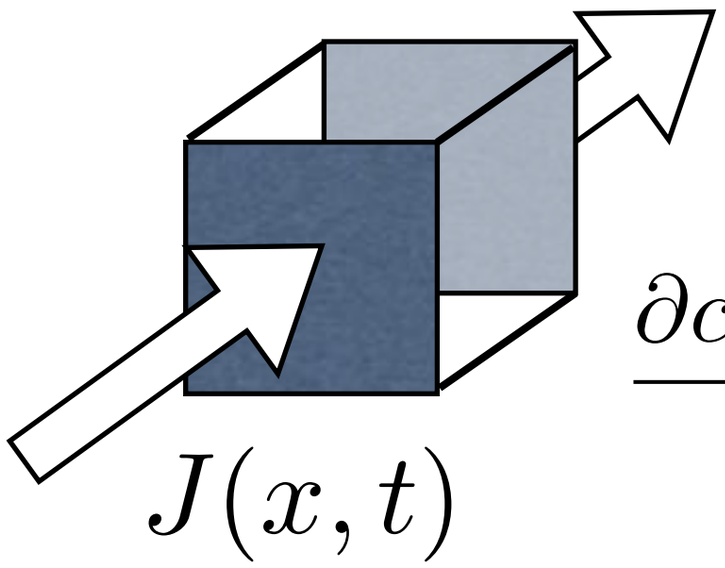
$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t}\underbrace{(Sdx)}_{=dV} = [\underbrace{J(x,t)}_{\text{flux in}} - \underbrace{J(x+dx,t)}_{\text{flux out}}]S$$

$$J(x+dx,t) = J(x,t) + \frac{\partial J}{\partial x}dx$$

$$J(x,t) = -D\frac{\partial c(x,t)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{dx}\left(-\frac{\partial J}{\partial x}\right)dx = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

$$\boxed{\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}}$$



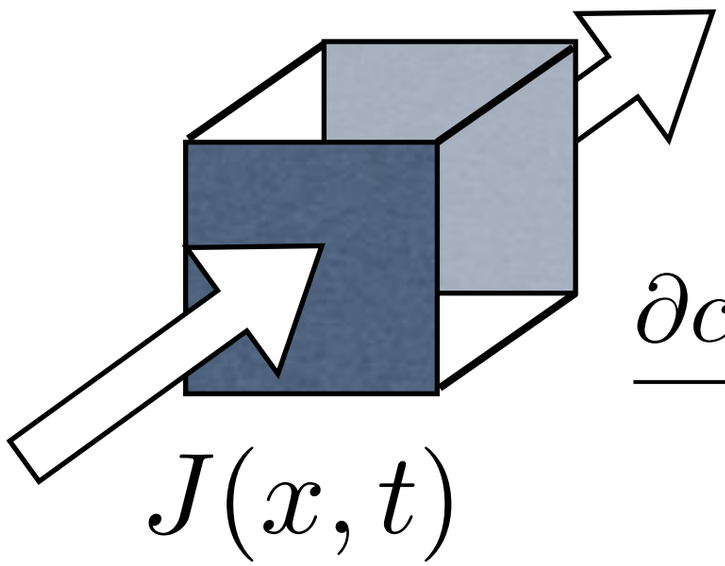
$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t}\underbrace{(Sdx)}_{=dV} = [\underbrace{J(x,t)}_{\text{flux in}} - \underbrace{J(x+dx,t)}_{\text{flux out}}]S$$

$$J(x+dx,t) = J(x,t) + \frac{\partial J}{\partial x}dx$$

$$J(x,t) = -D\frac{\partial c(x,t)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{dx}\left(-\frac{\partial J}{\partial x}\right)dx = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$



$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t}\underbrace{(Sdx)}_{=dV} = [\underbrace{J(x,t)}_{\text{flux in}} - \underbrace{J(x+dx,t)}_{\text{flux out}}]S$$

$$J(x+dx,t) = J(x,t) + \frac{\partial J}{\partial x}dx$$

$$J(x,t) = -D\frac{\partial c(x,t)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{dx}\left(-\frac{\partial J}{\partial x}\right)dx = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

$$\boxed{\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}}$$

拡散方程式のFTによる解法

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$

$$\mathcal{F}[c(x,t)] \equiv c(k,t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} c(x,t)e^{-ikx}dx$$

$$\mathcal{F}[\frac{\partial c(x,t)}{\partial t}] = D\mathcal{F}[\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}]$$

$$\frac{\partial c(k,t)}{\partial t} = -Dk^2 c(k,t)$$

$$c(k,t) = c(k,0)\exp(-Dk^2 t)$$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$

$$\mathcal{F}[c(x,t)] \equiv c(k,t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} c(x,t)e^{-ikx}dx$$

$$\mathcal{F}[\frac{\partial c(x,t)}{\partial t}] = D\mathcal{F}[\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}]$$

$$\frac{\partial c(k,t)}{\partial t} = -Dk^2 c(k,t)$$

$$c(k,t) = c(k,0)\exp(-Dk^2 t)$$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$

$$\mathcal{F}[c(x,t)] \equiv c(k,t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} c(x,t)e^{-ikx}dx$$

$$\mathcal{F}[\frac{\partial c(x,t)}{\partial t}] = D\mathcal{F}[\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}]$$

$$\frac{\partial c(k,t)}{\partial t} = -Dk^2 c(k,t)$$

$$c(k,t) = c(k,0)\exp(-Dk^2 t)$$

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$

$$\mathcal{F}[c(x,t)] \equiv c(k,t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} c(x,t)e^{-ikx}dx$$

$$\mathcal{F}[\frac{\partial c(x,t)}{\partial t}] = D\mathcal{F}[\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}]$$

$$\frac{\partial c(k,t)}{\partial t} = -Dk^2 c(k,t)$$

$$c(k,t) = c(k,0)\exp(-Dk^2 t)$$

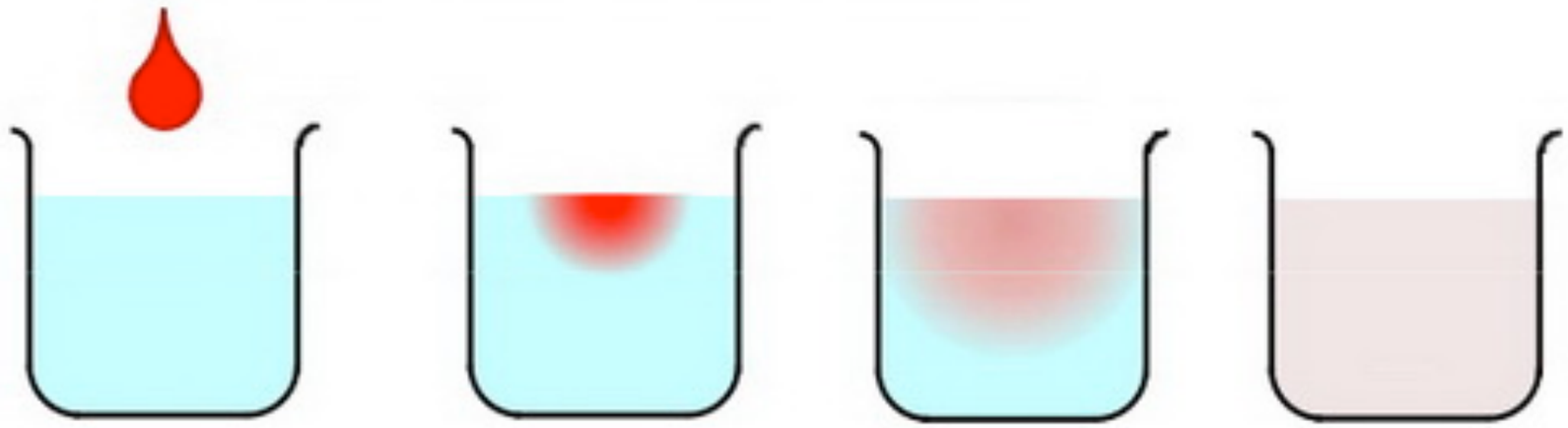
$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$

$$\mathcal{F}[c(x,t)] \equiv c(k,t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} c(x,t)e^{-ikx}dx$$

$$\mathcal{F}[\frac{\partial c(x,t)}{\partial t}] = D\mathcal{F}[\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}]$$

$$\frac{\partial c(k,t)}{\partial t} = -Dk^2 c(k,t)$$

$$c(k,t) = c(k,0)\exp(-Dk^2 t)$$

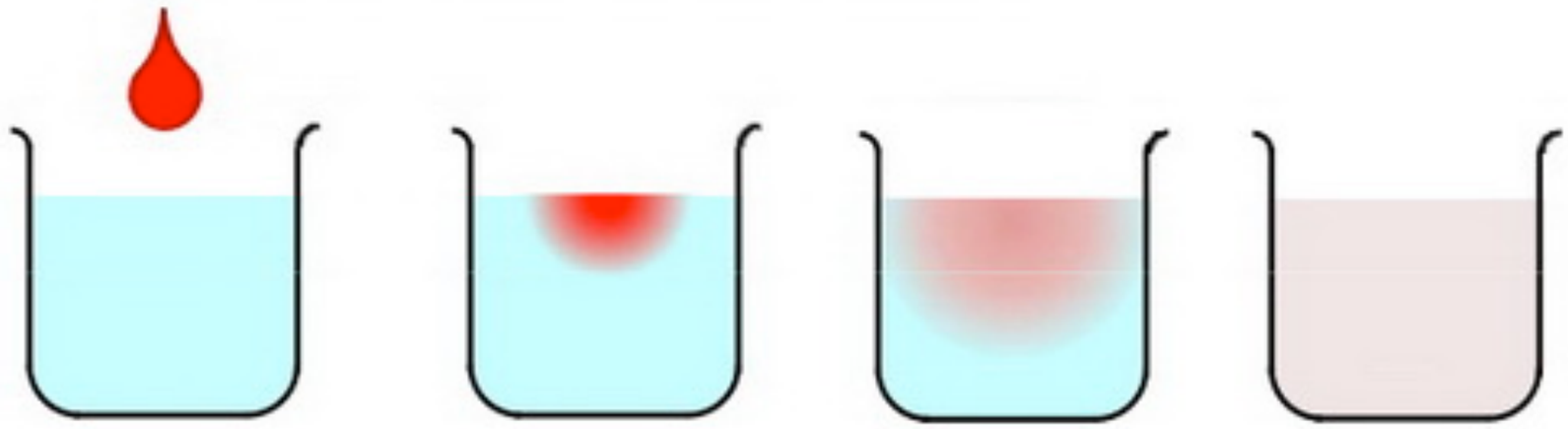


$$c(k,0) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} c(x,0)e^{-ikx}dx$$

$$c(x,0) = c_0\delta(x)$$

$$c(k,0) = \frac{c_0}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)e^{-ikx}dx = \frac{c_0}{2\pi}e^{-ik0} = \frac{c_0}{2\pi}$$

$$c(k,t) = \frac{c_0}{2\pi}\exp(-Dk^2t)$$

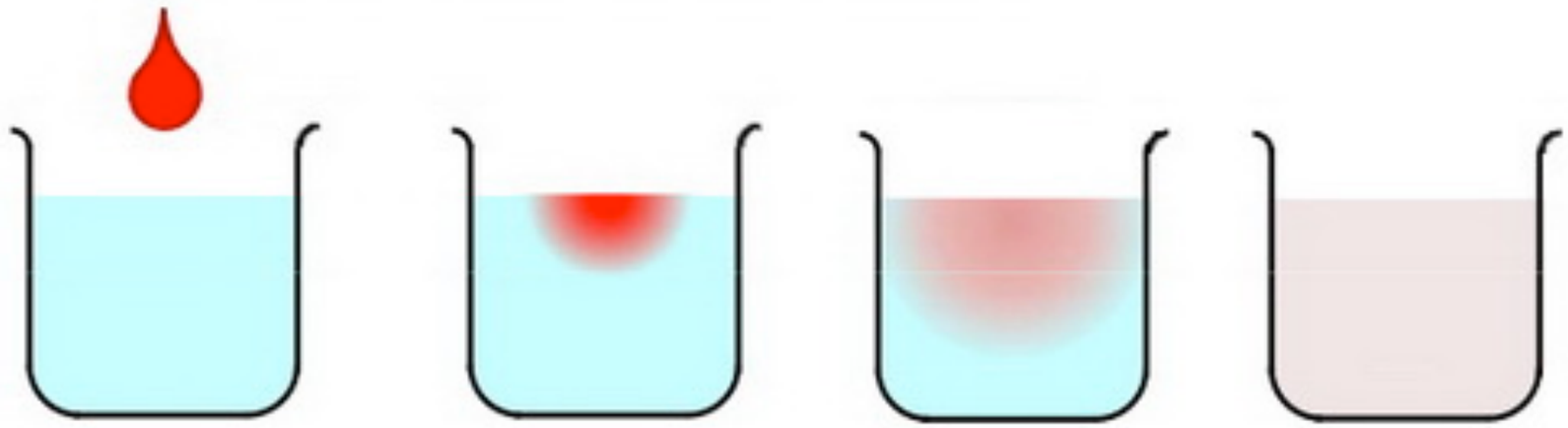


$$c(k,0) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} c(x,0)e^{-ikx}dx$$

$$c(x,0) = c_0\delta(x)$$

$$c(k,0) = \frac{c_0}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)e^{-ikx}dx = \frac{c_0}{2\pi}e^{-ik0} = \frac{c_0}{2\pi}$$

$$c(k,t) = \frac{c_0}{2\pi}\exp(-Dk^2t)$$

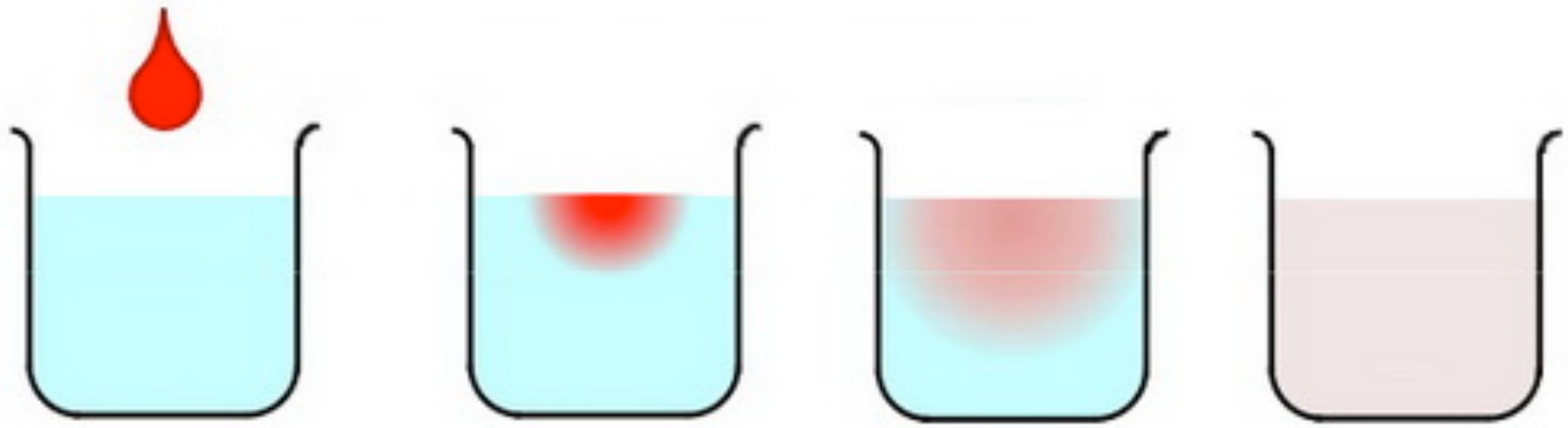


$$c(k,0) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} c(x,0)e^{-ikx}dx$$

$$c(x,0) = c_0\delta(x)$$

$$c(k,0) = \frac{c_0}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)e^{-ikx}dx = \frac{c_0}{2\pi}e^{-ik0} = \frac{c_0}{2\pi}$$

$$c(k,t) = \frac{c_0}{2\pi}\exp(-Dk^2t)$$

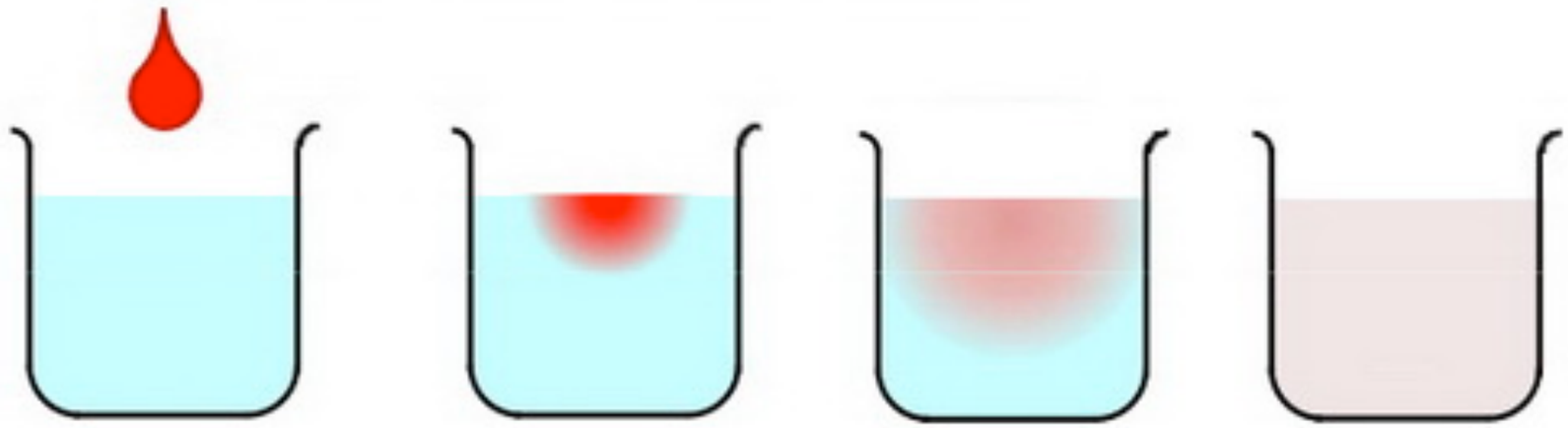


$$c(k,0) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} c(x,0)e^{-ikx}dx$$

$$c(x,0) = c_0\delta(x)$$

$$c(k,0) = \frac{c_0}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)e^{-ikx}dx = \frac{c_0}{2\pi}e^{-ik0} = \frac{c_0}{2\pi}$$

$$c(k,t) = \frac{c_0}{2\pi}\exp(-Dk^2t)$$



$$c(k,0) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} c(x,0)e^{-ikx}dx$$

$$c(x,0) = c_0\delta(x)$$

$$c(k,0) = \frac{c_0}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)e^{-ikx}dx = \frac{c_0}{2\pi}e^{-ik0} = \frac{c_0}{2\pi}$$

$$c(k,t) = \frac{c_0}{2\pi}\exp(-Dk^2t)$$

$$c(x,t) = \mathcal{F}^{-1}[c(k,t)]$$

$$= \frac{c_0}{2\pi}\mathcal{F}^{-1}[\exp(-Dtk^2)]$$

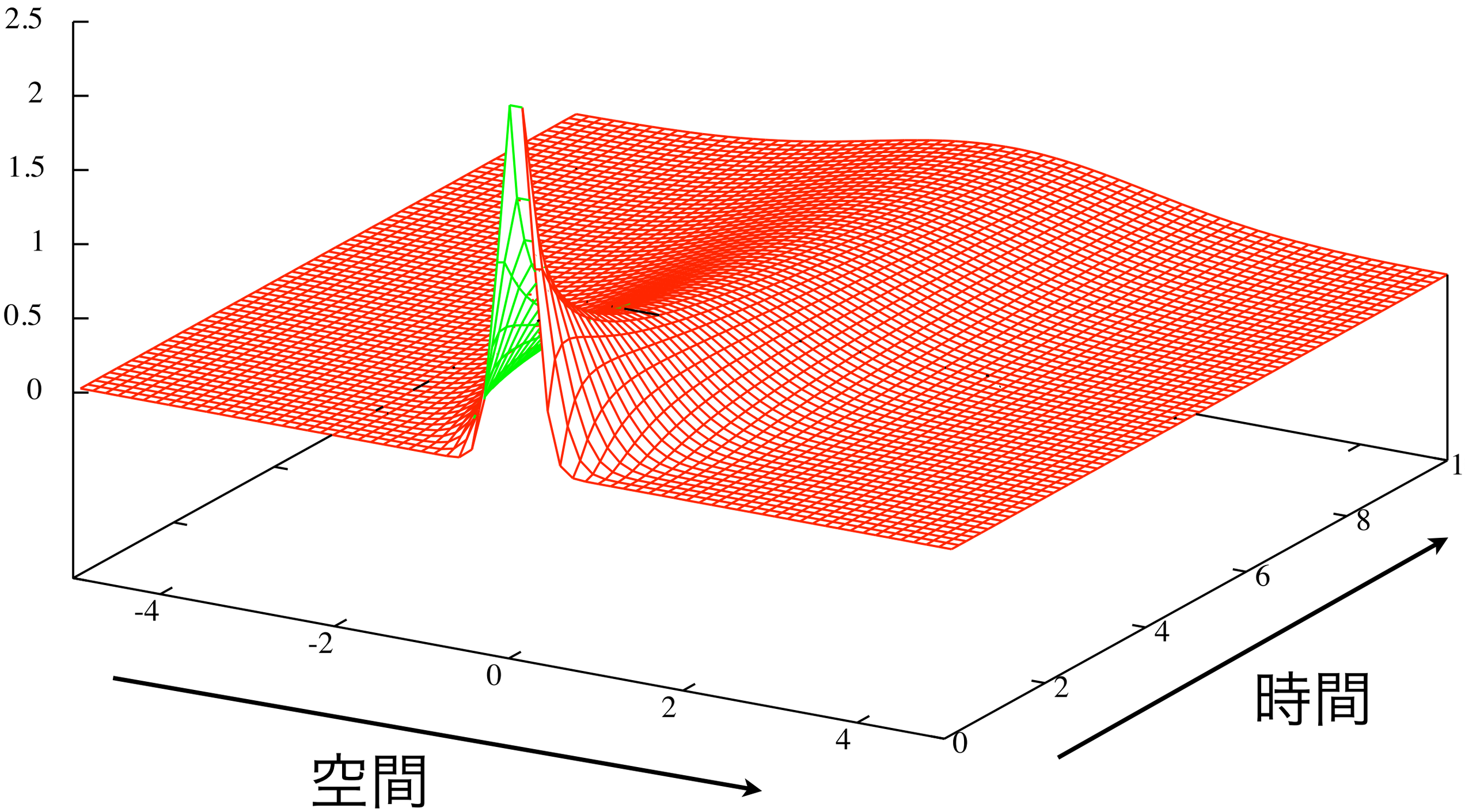
$$= \frac{c_0}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-Dtk^2)e^{ikx}dk$$

$$= \frac{c_0}{2\pi}\exp(-\frac{x^2}{4Dt})\int_{-\infty}^{\infty}\exp\{-Dt[k+ix/(2Dt)]^2\}dk$$

$$= \frac{c_0}{2\pi}\exp(-\frac{x^2}{4Dt})\sqrt{\frac{\pi}{Dt}}$$

$$= \frac{c_0}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp(-\frac{x^2}{4Dt})$$

$$
\begin{aligned}
c(x,t) &= \mathcal{F}^{-1}[c(k,t)] \\
&= \frac{c_0}{2\pi}\mathcal{F}^{-1}[\exp(-Dtk^2)] \\
&= \frac{c_0}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-Dtk^2)e^{ikx}dk \\
&= \frac{c_0}{2\pi}\exp(-\frac{x^2}{4Dt})\int_{-\infty}^{\infty}\exp\{-Dt[k+ix/(2Dt)]^2\}dk \\
&= \frac{c_0}{2\pi}\exp(-\frac{x^2}{4Dt})\sqrt{\frac{\pi}{Dt}} \\
&= \frac{c_0}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp(-\frac{x^2}{4Dt})
\end{aligned}
$$


2.5
2
1.5
1
0.5
0
-4
-2
0
2
4
0
2
4
6
8
10
空間
時間