

講義資料

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

統計力学 (C)

フロンティア材料研究所 神谷利夫

元素戦略研究センター 松石 聡

講義予定 火・金 16:15~17:55

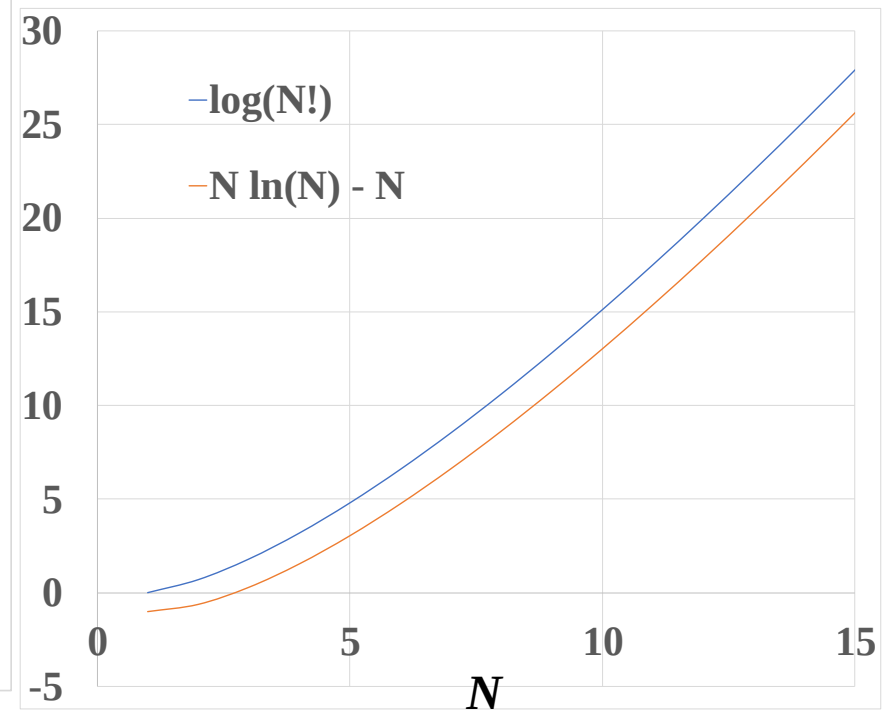
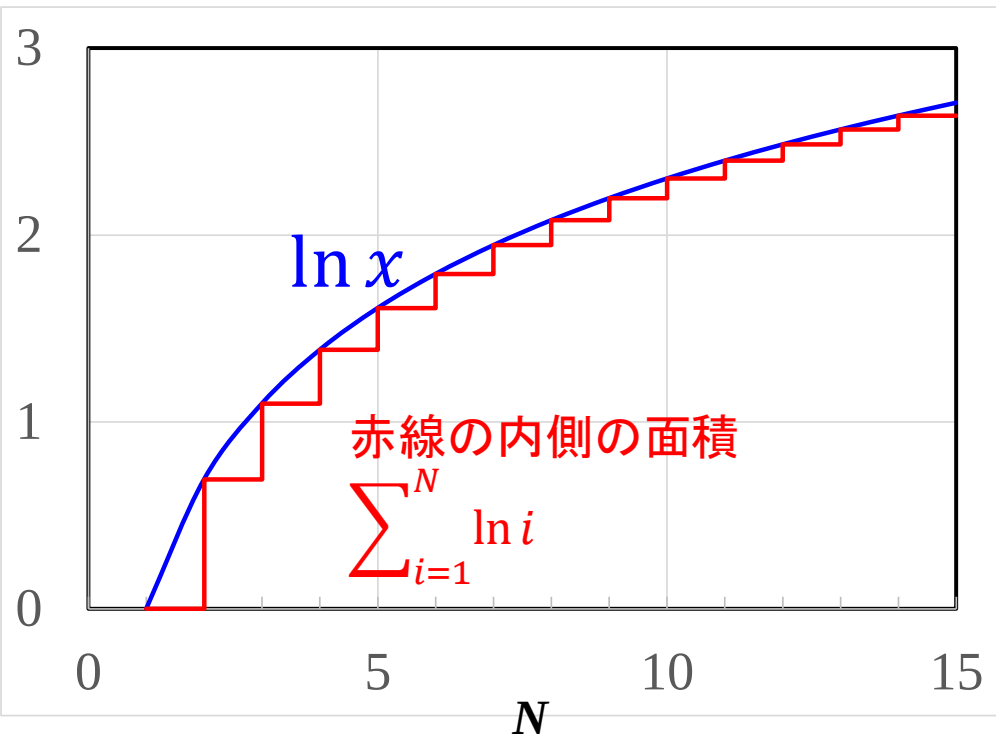
第01回	10/1	熱力学の復習	(神谷)
第02回	10/5	気体分子運動論 Maxwell分布	(神谷)
第03回	10/8	Maxwell分布 古典統計力学の基礎 I (位相空間)	(神谷)
第04回	10/12	古典統計力学の基礎 II (微視的状态の数、エルゴード仮説、Boltzmann分布)	(神谷)
第05回	10/15	正準理論、量子統計力学における等確率の原理	(神谷)
第06回	10/19	量子統計力学の基礎 I (Pauliの排他律、Fermi-Dirac分布)	(神谷)
第07回	10/22	量子統計力学の基礎 II (Bose-Einstein分布)	(神谷)
第08回	10/26	復習	(神谷)
第09回	11/2	理想Bose気体、固体の比熱 (Einstein、Debyeの比熱式)	(松石)
第10回	11/5	光子と熱輻射	(松石)
第11回	11/9	理想Fermi気体、金属中の電子	(松石)
第12回	11/12	半導体中の電子、Fermi準位、ドーピング	(松石)
第13回	11/16	スピン系の磁化率	(松石)
第14回	11/19	復習	
第15回	11/26	試験	

Stirlingの公式

$\ln N!$ ($N \gg 1$) の近似式

$$\ln N! = \sum_{i=1}^N \ln i$$

$$\sim \int_1^N \ln x dx = (x \ln x - x) \Big|_1^N = N \ln N - N + 1$$



課題 2021/10/12: 出題ミス

課題:

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

課題の問題点: 変数が少ないため、全エネルギーと熱平衡条件を満足する解がない
未知変数が N_1, N_2 の2つしかないのに、束縛条件だけで2つある。

$$N = N_1 + N_2$$

$$E = E_1 N_1 + E_2 N_2 = N_1 (E_1 - E_2) + E_2 N$$

$$N_1 = \frac{E - NE_2}{E_1 - E_2}$$

$$N_2 = \frac{NE_1 - E}{E_1 - E_2}$$

例えば $E_1 < E_2$ で $E = NE_2$ の場合、

$$N_1 = 0$$

$$N_2 = N$$

となり、すべての粒子が高いエネルギーの状態を占めることになる
「負の温度 (統計分布から定義された仮想的な温度)」

課題 2021/10/12

課題:

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

解答: Boltzmann分布 (正準分布) を適用

正準理論より、 $\{r_i, p_i\}$ で指定されない状態でもBoltzmann分布の分布関数は使える

$$\frac{N_i(r_i, p_i)}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{E_i(r_i, p_i)}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i(r_i, p_i)}{k_B T}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}$$

$$N_1 = N \frac{\exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)}$$

$$N_2 = N \frac{\exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right)}$$

課題 2021/10/15

課題:

古典統計力学と量子統計力学における等重率の原理の違いについて簡単に説明せよ

提出方法: OCW-i

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

提出期限: 10月15日(金) 23:59:59

Gibbsのパラドックス

川勝年洋、統計力学

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

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

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

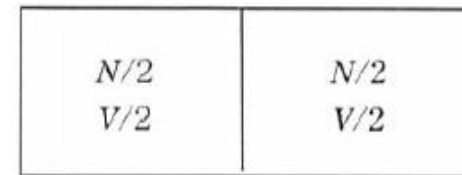
理想気体のHelmholtzエネルギー: $F = -Nk_B T \left[\ln \left\{ V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right\} \right] = U - TS = \frac{3}{2} Nk_B T - TS$

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

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

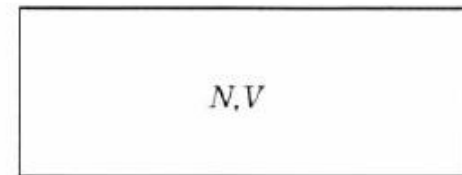
各粒子が占める体積は $V/2$ なので

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



仕切りを取ると、 N 個の粒子が V の体積をとるので

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



となる。部屋にあった粒子が同じ種類であれば全エントロピーは変わらないはずだが、(4.12)式を使うと $Nk_B \ln 2$ だけエントロピーが変化し、矛盾する。

§ 5.1 古典分配関数の修正 (修正 Boltzmann 分布)

粒子を区別できる場合: 自由エネルギー、エントロピーなどが示量性量にならない

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

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

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

修正: 同じ種類の原子や分子を区別することはできない

f^N を $N!$ で割る必要がある: 修正 Boltzmann 分布

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

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

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

$V \Rightarrow V/N$ と示性性量に修正され、
 S は示量性量となっている (N に比例)

§ 4.6 なぜ分配関数が便利なのか

分配関数 $f = \sum_i \exp(-e_i/k_B T)$ (4.37)

$$d(\ln f) = \frac{df}{f} = -\frac{\sum_i e_i \exp(-e_i/k_B T)}{\sum_i \exp(-e_i/k_B T)} d\left(\frac{1}{k_B T}\right) = -\frac{E}{N} d\left(\frac{1}{k_B T}\right) \quad (4.38)$$

$$d(-Nk_B \ln f) = E d\left(\frac{1}{T}\right) = -E \frac{dT}{T^2} \quad (4.40)$$

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

熱力学のGibbs-Hermholtzの式

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

・ E は系の全エネルギー = 内部エネルギー U

$$F = -Nk_B T \ln f = -k_B T \ln f^N \quad (4.41)$$

分配関数が計算できれば U , Helmholtzエネルギーが即座にわかる

正準理論

- 正準集団
 - 全エネルギーが変化する系
 - Γ_0 空間での最大確率の分布
- 分配関数
 - 分配関数 Z
 - ボルツマンの原理
 - 気体への応用
 - 不完全気体
- 量子統計力学における正準理論

分布関数のまとめ

1. Maxwellの速度分布関数

- ・ 理想気体
- ・ 分子間の相互作用はない。分子のエネルギーは保存。 $e = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2$: 近似

2. Maxwell-Boltzmann分布

- ・ 外部ポテンシャル $U_{ex}(\mathbf{r}_i)$ (調和振動子のばね $U_{ex}(\mathbf{r}_i) = \frac{m\omega^2}{2} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0|^2$ など) を考慮

$$e_i \cong \sum_i \left(\frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + U_{ex}(\mathbf{r}_i) \right)$$

- ・ 粒子のエネルギーを $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ で考える: 位相空間
- ・ 粒子間に弱い相互作用があるが、

粒子の集団の全エネルギーは粒子のエネルギーの和で近似 $e = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2$: 近似

⇒ 粒子の集団が小正準集団、等確率の原理を適用

3. 正準理論

- ・ 一般的な相互作用について、近似のない正確な統計分布
- ・ 粒子1つずつ別の位相空間 (μ 空間) を考えても解決できない
 - ・ 粒子すべてを含む位相空間 (Γ 空間) を考える
 - ・ Γ 空間同士ではエネルギーのやり取りができる
 - ・ Γ 空間が集まったエネルギーが保存される Γ_0 空間を考える

⇒ Γ_0 空間が小正準集団。等確率の原理を適用

注: どの場合でも、エネルギー e_i を取る確率は Boltzmann 因子 (Gibbs 因子) で決まる
 $\exp(-e_i/k_B T)$

「正準」理論とは

正準理論 (canonical): canon

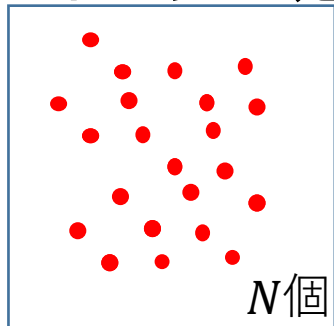
原則, 標準, 根本原理 + 正則 = 正準?

個別の原理などに依存しない、
一般性の高い理論

【注意】Maxwell-Boltzmann分布の導出において配置数 W を計算する際、
それぞれの状態 i が $\{r_i, p_i\}$ の関数であることは使っていない。
=> W の計算と Maxwell-Boltzmann分布は、抽象的な状態へ一般化できる

小正準集団と正準集団

小正準集団:
全エネルギー一定



f : 運動の自由度

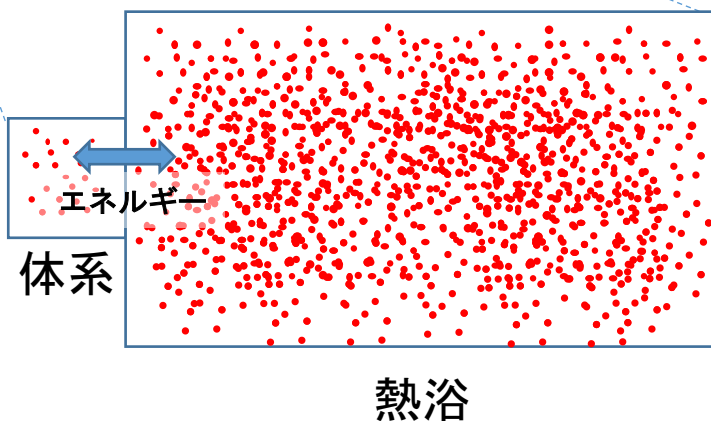
体系の状態= Γ 空間上の代表点

$2f$ 個の変数で指定可能 $(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$

小正準集団 $E = e^{(1)} + e^{(2)} + \dots + e^{(N)} = \text{一定}$



E が一定ではない場合を考える

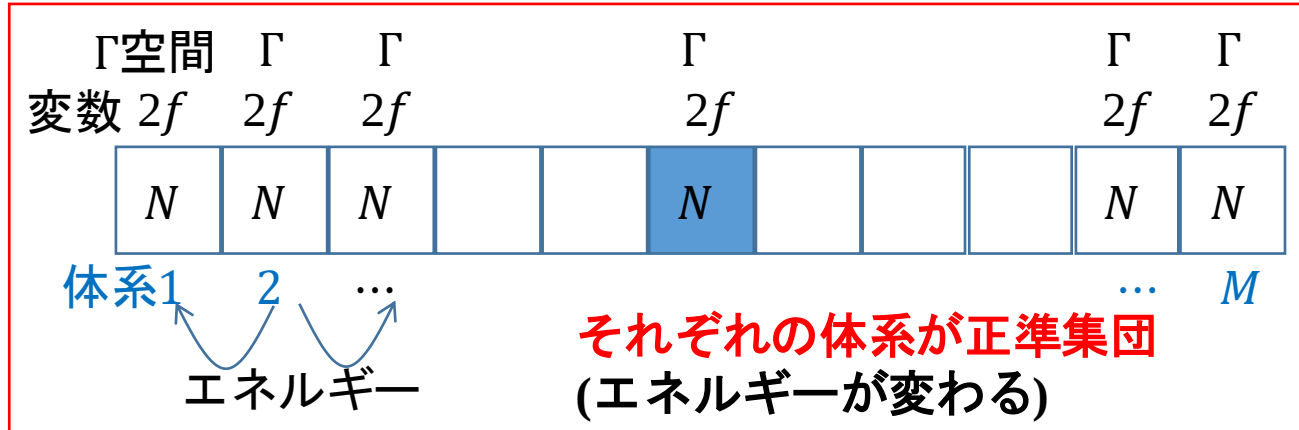


- ・ 大きな熱浴に接触し、
エネルギーのやりとりをする
- ・ 体系+熱浴の全エネルギーは保存:
全系は小正準集団
- ・ エネルギーのやり取りは全体の
エネルギーに比べごくわずか

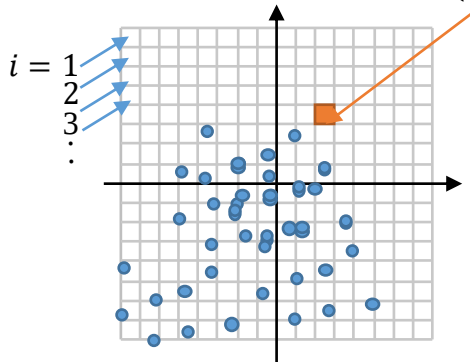
正準集団(カノニカルアンサンブル)

- 相互作用を無視できない一般的な場合を扱う
- 粒子の数**とエネルギーではなく、**粒子が集まった体系の数**とエネルギーに着目

Γ_0 空間 $2fM$ 個の変数 Γ_0 空間全体の系は小正準集団(エネルギー一定)



Γ 空間に多数の体系の
状態を重ねる



細胞(体積 a)

Γ 空間を一定の体積 a で分割する

細胞 i : エネルギー E_i

この状態を取る体系の数 M_i

Γ_0 空間中での体積 = a^M

M 個の体系を各細胞にそれぞれ $M_1, M_2, M_3, \dots, M_i, \dots$ 個に分ける配置数

$$W = \frac{M!}{M_1! M_2! \dots M_i! \dots} \quad (6.1)$$

$M_1, M_2, M_3, \dots$ の組を与える体積 = $W a^M$: 出現する確率に比例

§ 6.1 正準集団の統計: 全体の流れ

小正準集団: N, E が一定の状態 $\omega = \{r_i, p_i\}$ が出現する確率 $p(\omega)$ は等しい
等重率の原理

$$p(\omega) = 1 / W(E, N)$$

$W(E, N)$: $\{E, N\}$ をとる状態 ω の数 (配置数)

正準集団 : N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

小正準集団 M を位相空間中で多数の正準集団に分割し、それらを取るエネルギーと体系の数をそれぞれ、エネルギー $E_1, E_2, \dots$ 、 $M_1, M_2, \dots$ とする。

配置数が最大になる条件から、正準分布 $p(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ が導出される。

$$W = \frac{M!}{M_1! \cdots M_i! \cdots} \quad (6.1) \text{ [(4.12) と同じ]}$$

$$M_i = \frac{M}{Z} \exp(-\beta E_i) \quad (6.4) \text{ [(4.22) と同じ]}$$

$$Z = \sum \exp(-\beta E_i) \quad (6.5) \text{ [(4.37) の } f \text{ と同じ]}$$

Γ_0 空間での最大確率の分布

- 二つの条件のもと、配置数 W を最大化

- 体系の数一定 $\quad \quad \quad : \sum_i M_i = M \quad (6.2)$

- 全エネルギー一定 $\quad \quad : \sum_i E_i M_i = E_0 \quad (6.3)$

最大化: $\ln W = M \ln M - \sum_i M_i \ln M_i$

- **Maxwell – Boltzmann分布**

$$M_i = \frac{M}{Z} \exp(-\beta E_i) \quad (6.4)$$

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad \text{分配関数 (状態和)} \quad (6.5)$$

- **Γ 空間での積分形**

$$M_i = \frac{M}{Z} \exp(-\beta E(r, q))$$

$$Z = \int \exp(-\beta E(\mathbf{r}, \mathbf{q})) d\mathbf{r} d\mathbf{q} \quad (6.6)$$

分配関数 (状態和) Z

- M 個のうちの 하나가エネルギー E_i の状態を占める確率

$$p_i = \frac{M_i}{M} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i) = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} \quad (6.7)$$

体積一定で、 $\ln Z$ を β で微分

$$\frac{d(\ln Z)}{d\beta} = \frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = \frac{\frac{dZ}{d\beta} \sum_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} = \frac{-\sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)}$$

確率分布に対するエネルギー平均値

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i p_i = \frac{\sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} \quad (6.8)$$

$$\therefore \frac{d(\ln Z)}{d\beta} = -\langle E \rangle \quad \Rightarrow \quad d(\ln Z) = -\langle E \rangle d\beta \quad (6.9)$$

正準統計の導出: エネルギーから

宮下精二、熱・統計力学 (培風館 1993)

正準集団 : N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

正準集団A (エネルギー E_1), **B** ($E_2 = E - E_1$) からなる**小正準集団**を考える。

Bは十分大きく、温度 T_B は一定である (熱浴) とみなす。

Aが E_1 を取る確率: $p(E_1) = W_1(E_1)W_2(E - E_1) / W(E)$

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

$p(E_1)$ が最大になる 条件:

$$\begin{aligned} \frac{dp(E_1)}{dE_1} &= \left\{ \frac{dW_1(E_1)}{dE_1} W_2(E - E_1) + W_1(E_1) \frac{dW_2(E - E_1)}{dE_1} \right\} / W \\ &= \frac{dW_1(E_1)}{dE_1} / W_1(E_1) + \frac{dW_2(E - E_1)}{dE_1} / W_2(E - E_1) = \frac{d \ln W_1(E_1)}{dE_1} - \frac{d \ln W_2(E_2)}{dE_2} = 0 \end{aligned}$$

※ $\frac{d \ln W_1(E_1)}{dE_1} = \frac{d \ln W_2(E_2)}{dE_2}$ の左辺、右辺は各正準集団のみの関数

=> 系に依存しない関数 f に等しい (f の変数は平衡を規定する T, P, μ 等のみが許される)

$$W_1(E_1) \propto \exp(fE_1)$$

熱力学との比較から、 $f = -1/(k_B T)$

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

量子統計力学

- Schrödinger方程式と固有状態
- 等重率の原理
- 正準理論

解析力学: ハミルトン方程式

ハミルトニアン $H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_r \mathbf{p}_r \dot{\mathbf{q}}_r - L(\mathbf{q}, \mathbf{p})$

ハミルトンの運動方程式 $\frac{\partial \mathbf{q}_r}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_r}, \frac{\partial \mathbf{p}_r}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_r}$

デカルト座標 $H(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) = \sum_i \frac{1}{2m_i} \mathbf{p}_i^2 + V(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$

量子化: Heisenbergの不確定性原理 $\Delta x \cdot \Delta p_x \sim h$

$$q_r p_r - p_r q_r = i\hbar$$

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

$$\hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}, \hat{p}_x = p_x$$

どちらも交換関係を満たす

$$\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar$$

Schrödinger方程式

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

に量子力学の交換関係

$$\hat{x}_i \hat{p}_{x,i} - \hat{p}_{x,i} \hat{x}_i = i\hbar$$

を代入して量子化する。

例えば $\hat{x}_i = x_i, \hat{p}_{x,i} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i}$ と置きかえる

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_l \nabla_l^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \right\} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$$

$$H\Psi(\mathbf{r}_i) = E\Psi(\mathbf{r}_i) \quad \text{Schrödinger方程式}$$

両辺が Ψ に比例する斉次方程式になっているので、

解は 固有値 と 固有関数 として得られる: 固有状態 $\{E_i, \Psi_i(r_j)\}$

§ 4.3 等重率の原理 (エルゴード仮説)

統計力学の問題

本来は時間平均の物理量を知りたいが、
系がとりうる状態の集団平均によって代える

エルゴード仮説

- ・ 全エネルギーが同じ粒子集団の運動の位相空間での軌跡は、十分長い時間をかければ、等エネルギー状態の近傍のすべてを網羅する。
- ・ 位相空間内の領域に費やされる時間は位相空間の体積に比例する

等重率(等確率)の原理: 古典統計

- ・ 位相空間内の実現可能な状態は十分長い時間では等しい確率で起こる

量子力学の問題

- ・ 不確定性原理により、座標と運動量は同時に正確には定まらない
- ・ 座標と運動量は、物理的状态を記述するための「良い指標ではない」
=> 固有状態を使う

等重率(等確率)の原理: 量子統計

すべてのエネルギー固有状態が等確率で出現する

等確率の原理を置き換えると、正準理論はそのまま量子統計にも使える

正準集団 : N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

§ 6.1 正準集団の統計: 古典統計

正準集団 M を位相空間中で多数の小正準集団に分割し、
それらを取るエネルギーと体系の数をそれぞれ、
エネルギー $E_1, E_2, \dots$ 、 $M_1, M_2, \dots$ とする。

配置数 $W = \frac{M!}{M_1! \dots M_i! \dots}$ が最大になる 条件、

小正準集団の E が一定の条件から、正準分布 $p(E_i) \propto \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$ が導出される。

§ 7.3 正準集団の統計: 量子統計

正準集団 M の i 番目の固有状態を、エネルギー固有値 E_i とその数 M_i とする。

配置数 $W = \frac{M!}{M_1! \dots M_i! \dots}$ が最大になる 条件、

小正準集団の E が一定の条件から、正準分布 $p(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ が導出される。

量子統計の場合: E_i を固有状態のエネルギー固有値と置き換えるだけ

$$M_i = \frac{M}{Z} \exp(-\beta E_i)$$

$$Z = \sum \exp(-\beta E_i) \quad (7.41)$$

古典統計力学

- 正準理論 (古典統計力学) の応用
- 大正準分布 (化学ポテンシャル)

古典統計力学の問題の解き方

物理量 P の統計平均を知ることが最終目的

1. 統計分布関数 $f(\{r_i, p_i\})$: Boltzmann分布

$$f(r, p) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{E(r, p)}{k_B T}\right)$$

$$Z = \int \exp\left(-\frac{E(r, p)}{k_B T}\right) dr dp = \sum_i \exp\left(-\frac{E(\{r_i, p_i\})}{k_B T}\right) = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

2. $E(r, p)$ あるいは E_i を書き下す

3. 物理量 $P(r, p)$ の統計平均 (期待値) として物理量を導出

$$\langle P \rangle = \int P(r, p) \cdot f(r, p) dr dp = \sum_i P(r_i, p_i) f(\{r_i, p_i\})$$

4. 分配関数の微分として物理量を導出

$$\text{平均エネルギー} \quad E = -N \frac{d \ln Z}{d(1/k_B T)} \quad (4.34)$$

$$(\text{平均}) \text{ 粒子数 } \langle N \rangle \quad \frac{dZ}{dE_i} = -\frac{1}{k_B T} \sum \exp(-E_i/k_B T) = -\frac{1}{k_B T} \langle N \rangle$$

$$(\text{平均}) \text{ 分極 } \langle \mu \rangle \quad \frac{dZ}{dB} = \frac{1}{k_B T} \sum \mu_i \exp(+\mu_i B/k_B T) = \frac{1}{k_B T} \langle \mu \rangle$$

5. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

$$\text{Helmholtzエネルギー} \quad F = -Nk_B T \ln Z \quad (4.41)$$

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

§ 5.2 固体の比熱: 古典統計 (アインシュタインモデル)

格子振動の Einstein モデル

- ・ 固体中の原子が独立に同じ角振動数 ω で調和振動していると近似

原子1つ、1自由度 (x 方向) あたりで計算：

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

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

$$= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) dp \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{m\omega^2 x^2}{2}\right) dx = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{m\omega^2 \beta}\right)^{1/2} = \frac{2\pi}{\beta\omega}$$

$$\langle e \rangle = \frac{\int e \exp(-\beta e) dr dp}{\int \exp(-\beta e) dr dp} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln f = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\frac{2\pi}{\beta\omega} \right] = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

自由度 (x, p) ごとに分けて計算しなおしてみる

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

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

エネルギーの等分配則: (x, y, z, p_x, p_y, p_z) の各自由度に対して $\frac{k_B T}{2}$ ずつ

§ 5.2 固体の比熱: 古典統計 (アインシュタインモデル)

固体中の原子数 $N \Rightarrow$ 調和振動子は x, y, z の自由度を考えて $3N$

$$U = 3Nk_B T \quad (5.19)$$

1 mol の場合は

$$U = 3RT \quad (5.20)$$

定積モル比熱の定義より

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R \quad (5.21, 22)$$

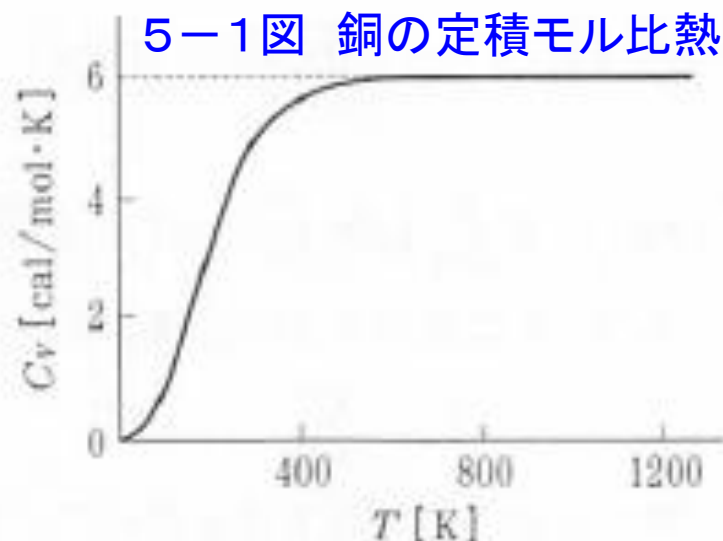
デュロンプティの法則

固体の比熱は、構成元素の種類、温度に依存せず一定 $\sim 25 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ (5.23)

- ・ 室温で実測に良く一致
- ・ 熱力学第三法則と矛盾

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

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



§ 5.8 イジング模型: 2準位モデル (古典論)

Ising model: 分極系の簡単化されたモデル

- ・ 結晶の格子点に**古典的なスピン**が存在
- ・ それぞれのスピンは**独立**
- ・ それぞれのスピンが $+\mu$ と $-\mu$ の磁気モーメントをもつ状態のいずれかをとる

=> 粒子数 $N = 1$ 固定、温度 T での統計平均: **正準集合**

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

$$\text{物性 } P \text{ の平均: } \langle P \rangle = \frac{\sum_i P_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} \quad (6.8)$$

磁場 H 中のスピン μ のエネルギー: $U = \mu B$

スピン状態 $\pm\mu$ を取る確率 ($E_1 = -\mu B, E_2 = \mu B$)

$$P_{\pm} = \frac{e^{\pm\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} \quad (5.70)$$

磁気モーメントの統計平均

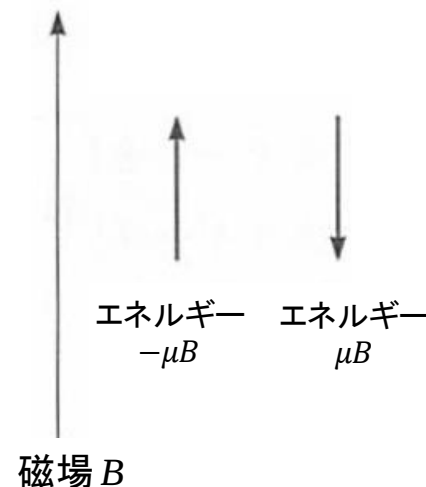
$$\langle \mu \rangle = \frac{(+\mu)e^{\beta\mu B} + (-\mu)e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} = \mu \frac{\sinh(\beta\mu B)}{\cosh(\beta\mu B)} = \mu \cdot \tanh(\beta\mu B) \quad (5.72)$$

$\beta\mu B \ll 1$ のときは

$$\langle \mu \rangle \sim \frac{1}{k_B T} \mu^2 B$$

$$\Leftrightarrow \text{自由に回転できる極性気体分子: } \frac{P}{N/V} \sim \frac{1}{3k_B T} p_0^2 E$$

5-8図 磁場中のイジング・スピン



§ 5.8 イジング模型: 2準位モデル

磁気モーメントの統計平均

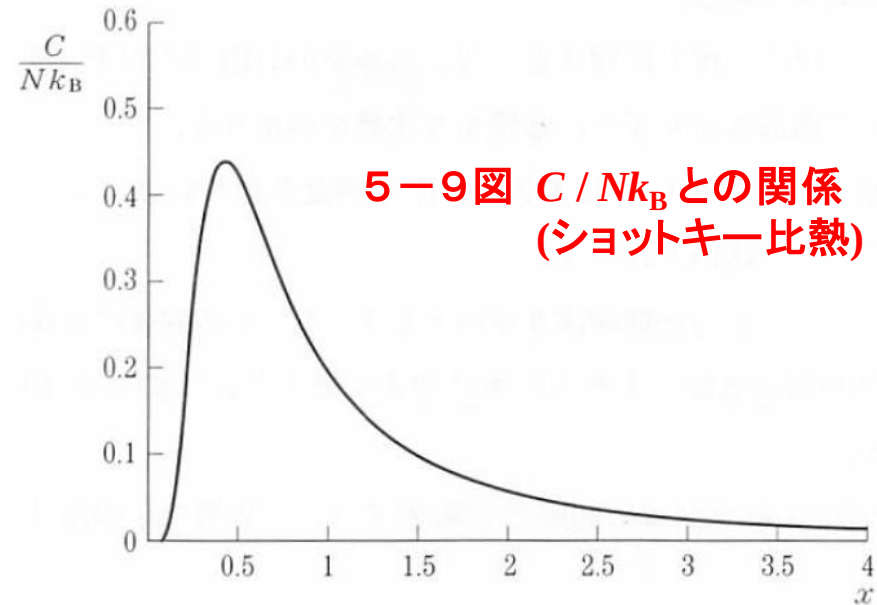
$$\langle \mu \rangle = \mu \frac{\sinh(\beta \mu H)}{\cosh(\beta \mu H)} = \left(\mu \frac{e^{2\beta \mu H} - 1}{e^{2\beta \mu H} + 1} \right) \sim \frac{1}{k_B T} \mu^2 H \quad (\beta \mu H \ll 1)$$

全エネルギーの統計平均

$$\langle E \rangle = \mu H \frac{e^{2\beta \mu H} - 1}{e^{2\beta \mu H} + 1} = \mu H \left(1 + \frac{-2}{e^{2\beta \mu H} + 1} \right)$$

定積比熱

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{4}{k_B T^2} \frac{e^{2\beta \mu H}}{(e^{2\beta \mu H} + 1)^2} (\mu H)^2$$



イジングモデルは、2スピン間のエネルギー差を準位間エネルギー $\Delta E = 2\mu H$ に置き換えると、エネルギーの原点と絶対値を除いて **P.120 [例題]** と同じになる

$$\langle E \rangle = \frac{\Delta E}{2} \frac{e^{\beta \Delta E} - 1}{e^{\beta \Delta E} + 1}$$

$$C_V / k_B = \left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\Delta E / k_B T}}{(e^{\Delta E / k_B T} + 1)^2} = \frac{e^{1/x}}{x^2 (e^{1/x} + 1)^2} \quad \text{ショットキー比熱}$$