

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	大正準理論、量子統計力学の基礎	(神谷)
第07回	10/22	量子統計力学の基礎	(神谷)
第08回	10/26	古典統計力学の応用と問題、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	

前半の出題範囲

講義資料ダウンロード: <http://conf.msl.titech.ac.jp/StatisticsC.html>

- ・ 出題範囲は基本的に教科書の範囲
- ・ 基本的な考え方の理解を重視
- ・ 数式展開を暗記しないといけない問題は出さない。
- ・ ただし、基本的な考え方に必要な数式、たとえば
W、Stirlingの式、Boltzmannの原理、統計分布関数の形と使い方、
は出題範囲。
- ・ 公式を覚えていないとわからない(不定)積分などは試験問題中で与える

統計力学(C) 前半の習得目標

- ・ 統計分布関数の考え方: 等確率の原理、最大配置数
位相空間、小正準集団、正準集団、大正準集団
- ・ 統計力学の問題の解き方: 統計分布関数、分配関数の使い方
自由エネルギー
- ・ エネルギー等分配則

課題 2021/10/22

問題1 デュロンプティの法則など、古典統計力学が適用できないのはどのような場合か。3行程度で説明せよ

問題2 追加質問を受け付ける

課題 2021/10/19 で出た質問

Q: Lagrangeの未定乗数法では β を $1 / k_B T$ として扱っているので
未知の定数ではないのではないのか

Q: 温度 T や化学ポテンシャル μ がLagrangeの未定乗数という意味のみを持っていた
が、他の物理的意味はあるのか

Q: $\beta = 1 / k_B T$ になる理由がよくわからない

Q: $\beta = 1 / k_B T$ の導出は結局やっていなかったように思う。詳しく説明してほしい

Q: Γ_0 空間の a^M の体積が何を表しているかわからない

Q: μ 空間、 Γ 空間、 Γ_0 空間がよくわからない

Q: μ 空間と Γ 空間は古典統計力学を考えることを前提にしているから出てくるのか

Q: 量子統計では位相空間を考えてはいけないので、 μ 空間と Γ 空間を考えなくても
いいのか

Q: 古典統計力学と量子統計力学の2つを考えることにどのような意味があるのか

Q: 古典統計力学は現在も現場レベルで使われているのか

Q: 古典統計力学のエネルギー等分配則において分子振動を無視する理由

課題 2021/10/22 で出た質問

Q: 統計力学における「縮退」の意味

Q: 「電子相関が弱い」と「相互作用が弱い」の仮定は、実際には差し障りないのか

A: 「相互作用が弱い」という条件は、正準理論で解消。

「電子相関が強い」場合は、電子配置によってエネルギー準位が変化する
場合を考慮する

Q: Bose粒子では $E < \mu$ はありえないのか

また、Bose-Einstein分布やMaxwell-Boltzmann分布で確率が1を超えるのはどう
いうことか

A: Boltzmann因子は1を超えるが、確率は越えない。

$$f(E) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right): \text{この } f(E) \text{ が確率}$$

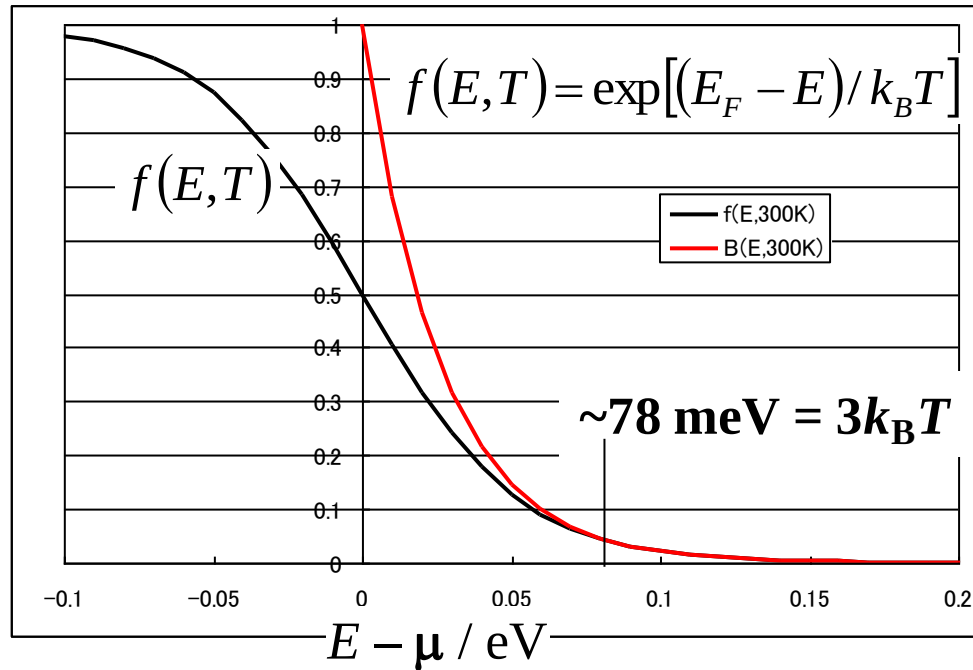
化学ポテンシャルは全粒子数に一致するように決まる。

化学ポテンシャルを使うと、Bose-Einstein分布、Fermi-Dirac分布、Maxwell-Boltzmann分布が与えるのは、エネルギー E_i を持つ粒子数 N_i

$$f(E) = \exp\left(-\frac{E - \mu}{k_B T}\right): \text{この } f(E) \text{ は粒子数 } N_i$$

Q: ラグランジアンとハミルトニアンの違い

Fermi-Dirac分布関数: 縮退



$$f(E, T) = \exp[(E_F - E)/k_B T]$$

$$\Rightarrow 0 \quad (E - E_F \gg k_B T)$$

$(E - E_F)/k_B T$ が大きい状態はBoltzmann分布と同じ振る舞いをする
非縮退電子ガス : Boltzmann分布で近似できる場合

$$\frac{E_C - E_F}{k_B T} \gg 1: \text{非縮退半導体 } (E_C: \text{伝導帯下端})$$

縮退した電子ガス: Fermi-Dirac分布を使わないといけない場合

$$\frac{E_C - E_F}{k_B T} \ll 1, \frac{E_C - E_F}{k_B T} < 0: \text{縮退半導体 } (E_C: \text{伝導帯下端})$$

⇔ 量子力学の縮退: エネルギー固有値が同じ複数の状態があること

参考: 電子相関のあるFermi分布

太田英二、坂田亮-半導体の電子物性光学、裳華房

電子相関: E_i は占有電子数 n_i によって変化 (一般に n_i が増えると E_i は上がる)

ドナー準位: g_i 重に縮退しているが、電子が1つ入ると E_i が上がり、
2つ目以上は入れなくなる

- ・ 中性ドナー は g_{D0} に縮退し、 $N_D^0 = N_D - N_D^+$ 個の電子が占めており、
イオン化ドナーは g_{D+} に縮退し、 $N_D^+ = N_D - N_D^0$ 個の状態が残っている

$$\text{ドナー準位の配置数 } W_D = \frac{N_D!}{N_D^0!(N_D - N_D^+)!} g_{D0}^{N_D^0} g_{D+}^{N_D - N_D^0}$$

$$\frac{N_D^0}{N_D} = f_D(E_D) = \frac{1}{1 + \frac{g_{D+}}{g_{D0}} \exp(\beta(E_D - E_F))}$$

$$\text{アクセプター準位: } \frac{N_A^-}{N_A} = f_A(E_A) = \frac{1}{1 + \frac{g_{A0}}{g_{A-}} \exp(\beta(E_A - E_F))}$$

$$\frac{N_A^0}{N_A} = \frac{1}{1 + \frac{g_{A-}}{g_{A0}} \exp(\beta(E_F - E_A))}$$

縮退度はドナーやアクセプターの軌道によって変わる: Si中のPやBの例:

中性ドナーでは $\uparrow, \downarrow$ スピンの2つの状態のうち1つだけを電子が占めているので $g_{D0} = 2$,

イオン化すると占有電子数が0になるので $g_{D+} = 1$

イオン化アクセプターではすべてを電子が占有しているので $g_{A-} = 1, g_{A0} = 2$

Siの価電子帯上端のように、さらにバンドが2つ縮退していると $g_{A0} = 4$

量子力学が古典近似できる条件

量子力学の古典極限の条件

1. プランク定数 h が無視できる場合
2. 量子力学のエネルギー準位間隔が $k_B T$ より十分小さい場合

量子統計力学の古典極限の条件

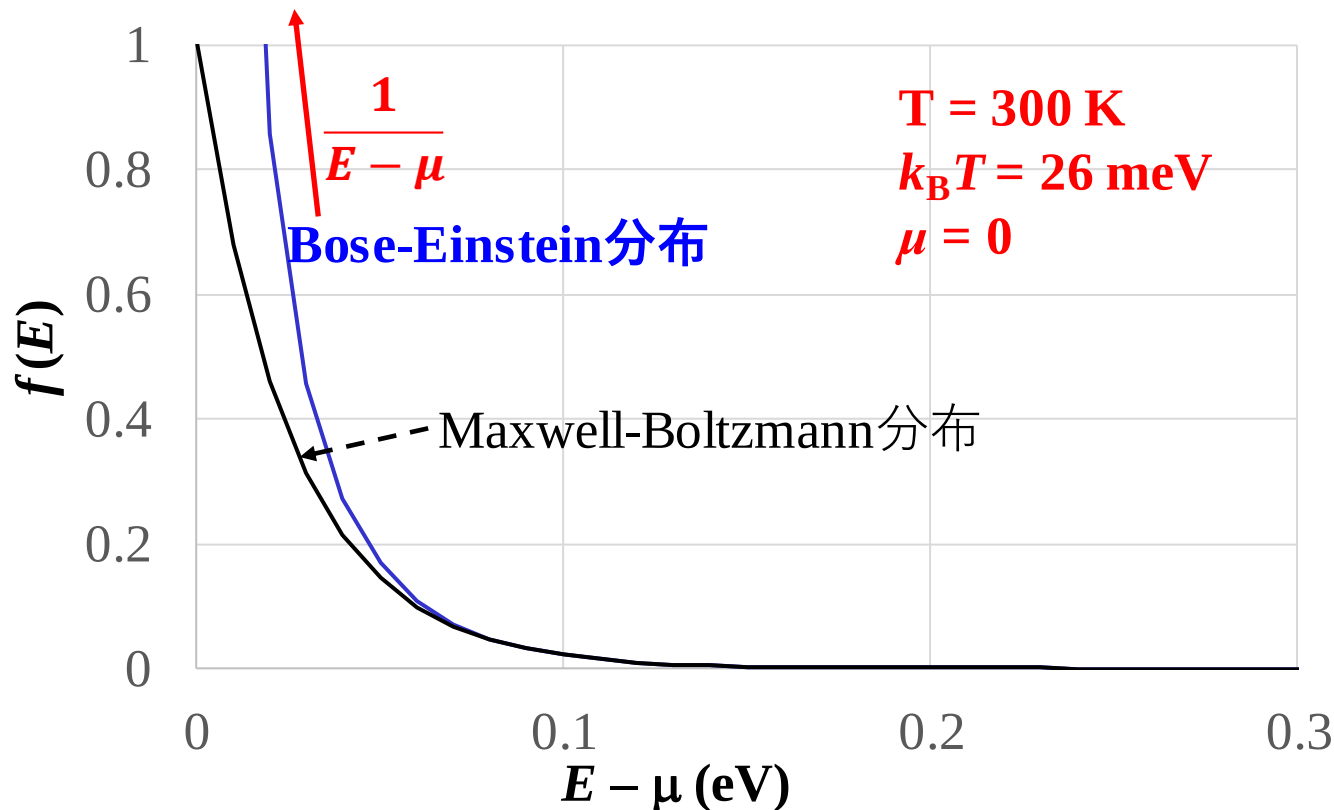
1. $(e - \mu) / k_B T \gg 1$ の場合

Bose-Einstein分布関数

Bose-Einstein分布: $f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] - 1}$

- $E \rightarrow \mu$ で $(E - \mu)^{-1}$ に従って発散
- $f(E) \geq 0$ でなければいけないので、BE統計は、 $E \geq \mu$ のみで意味がある
- $(E - \mu)/k_B T \gg 1$ の場合: Maxwell-Boltzmann近似に漸近 (古典領域)

$$f(E) = \exp[-(E - \mu)/k_B T]$$



ラグランジアンからハミルトニアンへ

ネーターの定理 (1915):

系に連続的な対称性がある場合はそれに対応する保存則が存在する

現代素粒子物理学: 新しい素粒子の相互作用

1. 実験結果から要請される対称性をもつラグランジアン $L(q_i, \dot{q}_i)$ を作る
2. 一般化運動量を求める $p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}$
3. ハミルトニアンを作る $H(q, p) = \sum_j p_j \dot{q}_j - L$
4. ハミルトニアンから導出される結果が他の実験結果を説明できるかどうかを検証する

極座標系などでもこの手順を使うと便利

Maxwellの速度分布式

仮定1: 独立性: 分子の3方向 (v_x, v_y, v_z) の速度成分は互いに独立。独立事象の確率

$$f(v_x, v_y, v_z) = g(v_x)g'(v_y)g''(v_z) \quad (3.6')$$

仮定1': 等方性: 分子の3方向 (v_x, v_y, v_z) の速度分布関数は同じ。

$$g(v) = g'(v) = g''(v) \quad (3.6'')$$

仮定2: 回転対称性: 系を回転させても結果は変わらないので、
 f は座標系の角度 (θ, ϕ) に依存せず、 $|v|$ だけの関数になる。

あとの都合があるので、変数を v^2, v_x^2, v_y^2, v_z^2 とする。

$$f(v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x^2)g(v_y^2)g(v_z^2) \quad (3.7')$$

この条件だけから f に関する微分方程式を導出できる

$$f''(\xi) = \alpha^2 f(\xi) \quad (3.9)$$

$$f(v^2) = Ae^{-\alpha v^2} \quad (3.10)$$

Aとαの決定

規格化条件: $N/V = \iiint_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y dv_z A e^{-\alpha v^2}$ (3.13)

$$= A \iiint_{-\infty}^{\infty} dv_x e^{-\alpha v_x^2} dv_y e^{-\alpha v_y^2} dv_z e^{-\alpha v_z^2} = A[(\pi/\alpha)^{1/2}]^3 \quad (3.15)$$

圧力: $dP/dt = -2mA dS \int_0^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y dv_z v_x^2 \exp(-\alpha v^2)$

$$p = -\frac{dF}{dS} = -\frac{d(dP/dt)}{dS} = \frac{mA}{2\alpha} (\pi/\alpha)^{3/2} \quad (3.21)$$

(3.15)から、

$$p = \frac{m}{2\alpha} \frac{N}{V} \quad (3.22)$$

理想気体の状態方程式 $pV = Nk_B T$ (注: 温度の定義と関係づけている) (3.23)

$$\frac{m}{2\alpha} \frac{N}{V} = \frac{Nk_B T}{V} \quad (3.24)$$

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

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

β の決定

Maxwellの速度分布式

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

Boltzmann分布

$$f(e) = \frac{1}{Z} e^{-\beta e}$$

$$e = \frac{m}{2} v^2 \text{ の場合にMaxwell分布に一致} \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$$

量子統計分布

$$f(e_i) = \frac{1}{e^{\beta'(e_i - \mu)} \mp 1}$$

古典極限 $f(e_i) = e^{-\beta'(e_i - \mu)}$ でBoltzmann分布に一致

$$\Rightarrow \beta' = \beta = \frac{1}{k_B T}$$

α, β の物理的な意味: 第一法則から

フェルミ分布の場合

$$\ln W = \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i)] \quad (7.22)$$

$n_i \rightarrow n_i + \delta n_i$ の変分を取る

$$d(\ln W) = \sum_i \{\ln(g_i - n_i) - \ln n_i\} \delta n_i \quad (7.28)$$

$$- \frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta e_i} + 1} \Rightarrow \ln \frac{g_i - n_i}{n_i} = \alpha + \beta e_i$$

$$d(\ln W) = \sum_i (\alpha + \beta e_i) dn_i \quad (7.29)$$

$$\sum_i dn_i = dN, \sum_i e_i dn_i = dE$$

$$dE = \frac{1}{\beta} d(\ln W) - \frac{\alpha}{\beta} dN \quad (7.32)$$

$$\text{熱力学第一法則} \quad dU = -pdV + TdS + \mu dN \quad (7.31)$$

$V = \text{一定}$ で、(7.31) と (7.32) を比較

$$S = \frac{1}{\beta T} \ln W \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\alpha = -\beta \mu = -\beta \frac{\mu}{k_B T}$$

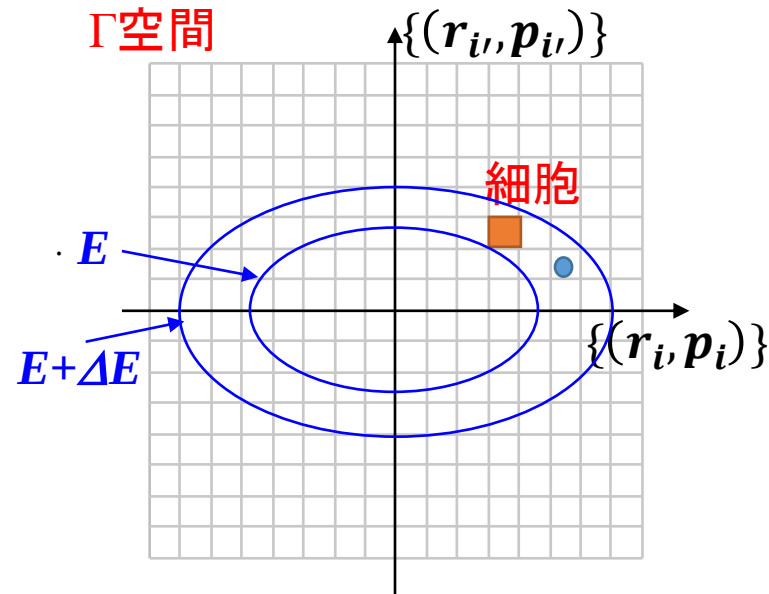
基本は Γ 空間

系A : N 個の粒子を含み、状態は $\{(r_i, p_i), i = 1, 2, \dots, N\}$ で指定される

Γ 空間: N 個の粒子の $\{(r_i, p_i), i = 1, 2, \dots, N\}$ を変数とする $6N$ 次元空間

系の状態は、 Γ 空間中の1点に対応する

等重率の原理: Γ 空間を同じ体積 a で分割すると、同じエネルギーを持つ
細胞が現れる確率は同じ (小正準集団)



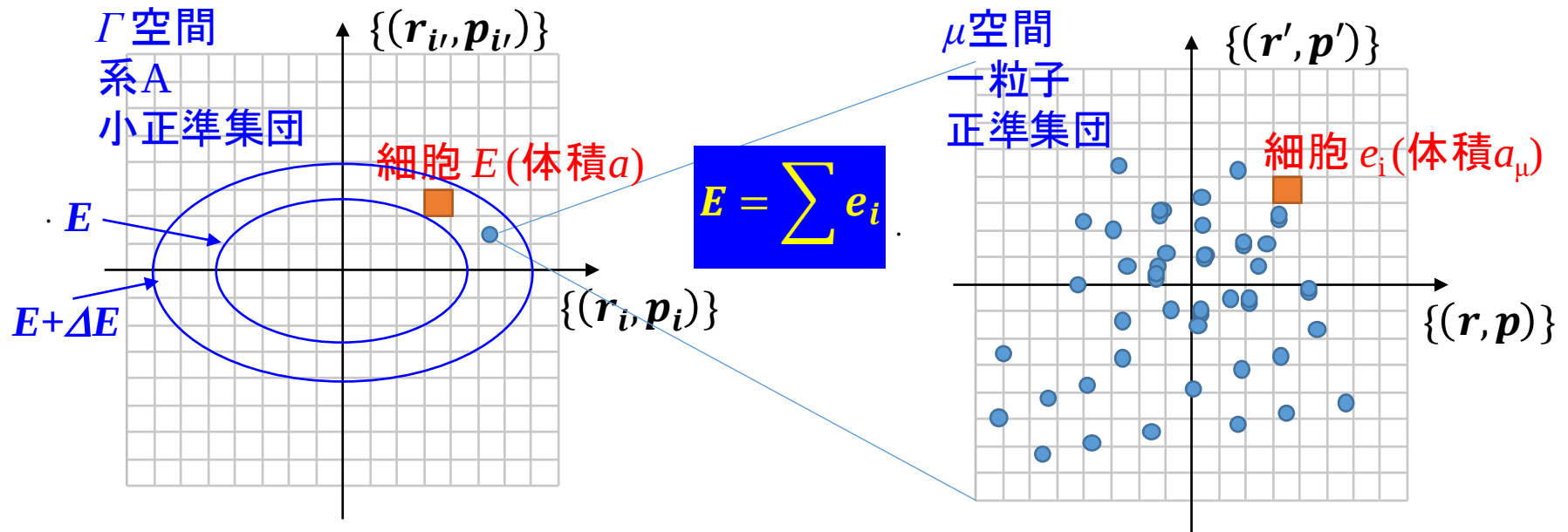
系Aが小正準集団だと、異なるエネルギーを持つ集団の出現確率は
分からない

正準集団を集めて小正準集団を作る必要: Boltzmann分布の場合

系Aが小正準集団: N 個の異なるエネルギーを持つ粒子の集団

μ 空間: 1個の粒子の状態 (r_i, p_i) は1点で表される

N 粒子の系Aの状態は Γ 空間の1点で指定でき, μ 空間中の N 個の点に対応する



$\Rightarrow \mu$ 空間中の細胞 i に N_i 個の粒子が配置された状態の配置数 W

$\Rightarrow \Gamma$ 空間中の異なる点に対応する: 同じ配置(状態)の全体積は aW

等確率の原理: Γ 空間が小正準集団であれば、出現確率は aW に比例

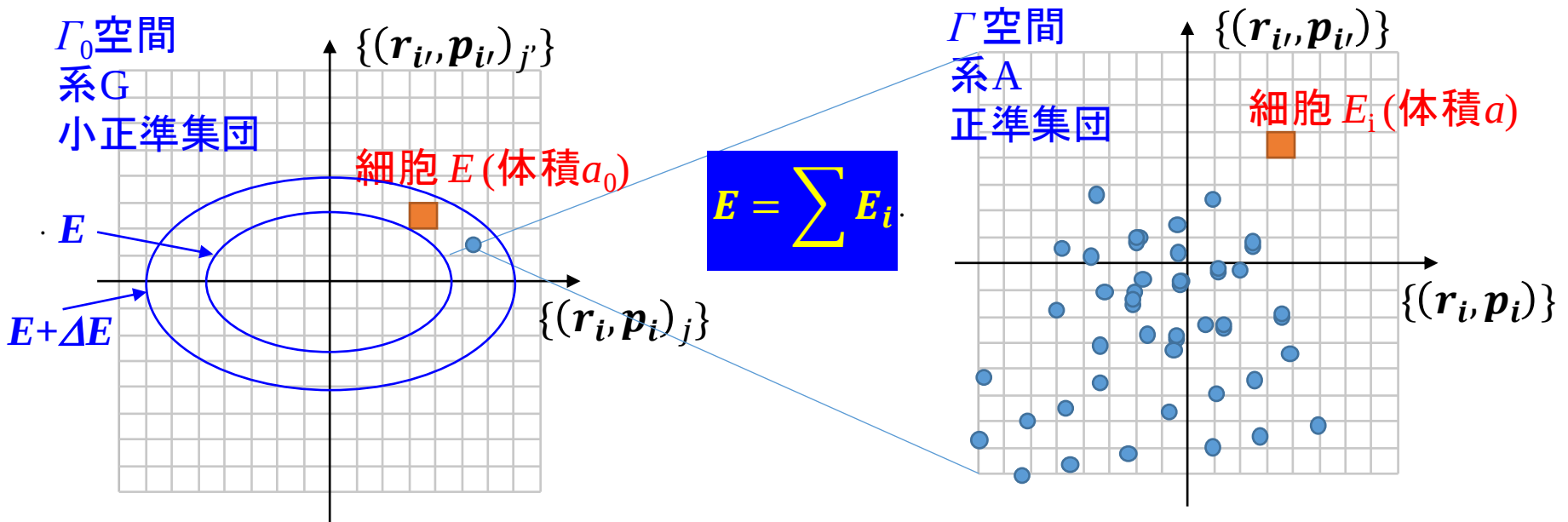
$\Rightarrow$ 最大配置数の状態が観測される状態

次元当たりの細胞の長さを l とする: μ 空間の細胞の体積 $a_\mu = l^6$

Γ 空間の細胞の体積 $a = l^{6N} = a_\mu^N$

正準統計: 正準集団を集めて小正準集団を作る必要

小正準集団 系Aからは異なるエネルギーを持つ集団の出現確率は分からない
⇒ 系Aの異なる状態(エネルギーが変われる)を集めて小正準集団 系Gを作る
 Γ_0 空間: M 個の状態の異なる系A $\{(r_i, p_i)_j, i = 1, 2, \dots, N\}, j = 1, 2, \dots, M$ を集める。
 M 個の系の状態は Γ_0 空間の1点で指定でき, Γ 空間中の M 個の点に対応する

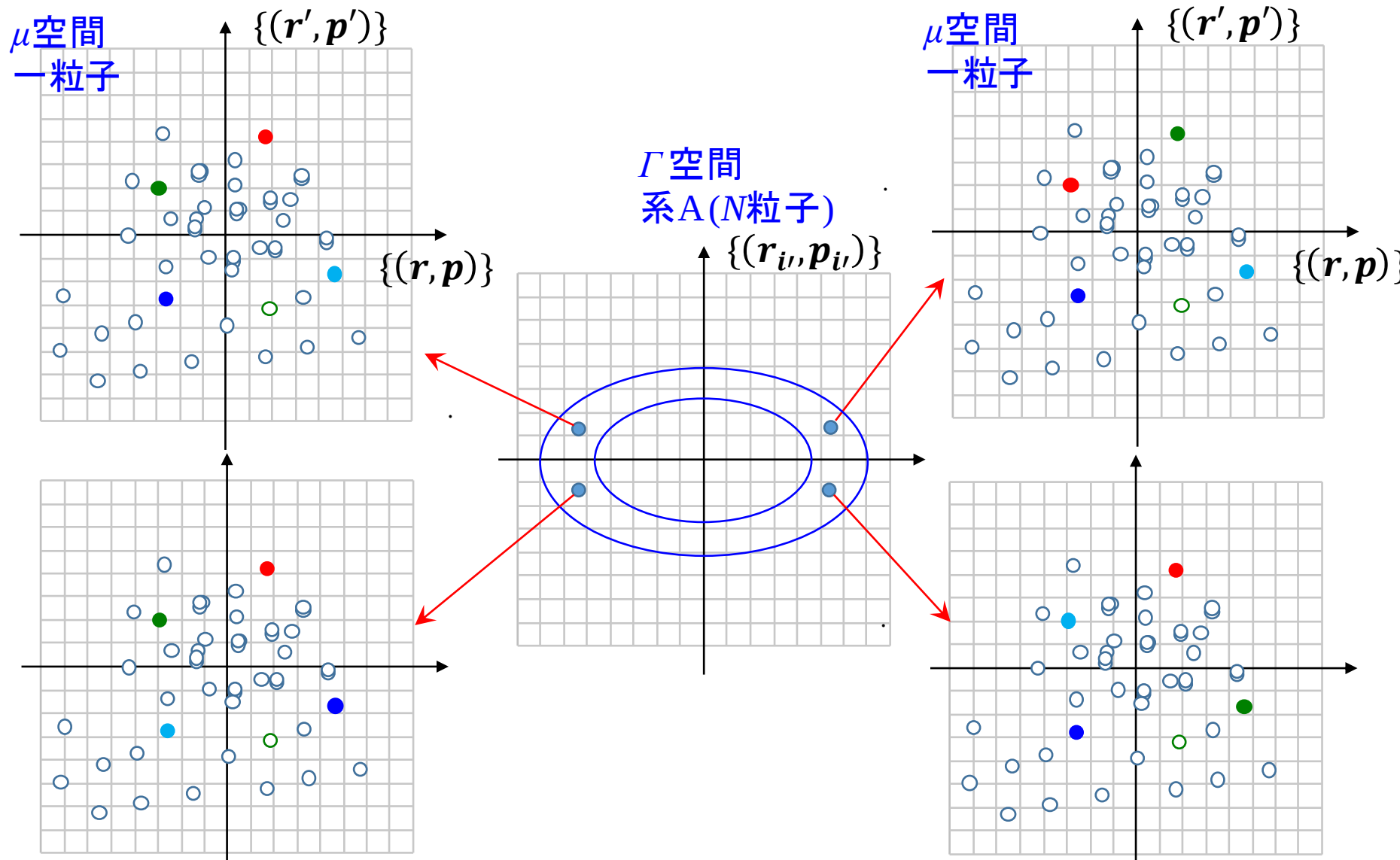


⇒ Γ 空間中の細胞 i に M_i 個の系Aが配置された状態の配置数 W
⇒ Γ_0 空間中の異なる点に対応する: 同じ配置(状態)の全体積は $a_0 W$
等確率の原理: Γ_0 空間が小正準集団であれば、出現確率は $a_0 W$ に比例
⇒ 最大配置数の状態が観測される状態
一次元当たりの細胞の長さを l とする: Γ 空間の細胞の体積 $a = l^{6N}$
 Γ_0 空間の細胞の体積 $a_0 = l^{6NM} = a^M$

修正 Boltzmann 分布: 何を数えすぎているのか

N 個の同種の粒子の Γ 空間: 粒子に番号を付けて区別している

$\Rightarrow \Gamma$ 空間中には、粒子を入れ替えても同じ状態 (下の4つの μ 空間) の点がある



古典統計力学の問題

異種2原子分子気体
エネルギー等分配則
デュロン・プティの法則

§ 5.3 極性気体: 重心運動と相対運動

原子A: 質量 m_A , 電荷 q , 位置 $\mathbf{r}_A$, 速度 $\mathbf{v}_A$

原子B: 質量 m_B , 電荷 $-q$, 位置 $\mathbf{r}_B$, 速度 $\mathbf{v}_B$

$$m_A \frac{d}{dt} \mathbf{v}_A = \mathbf{F}_A + \mathbf{F}_{B \rightarrow A} \quad \mathbf{F}_A, \mathbf{F}_B: A, B \text{ にかかる外力}$$

$$m_B \frac{d}{dt} \mathbf{v}_B = \mathbf{F}_B + \mathbf{F}_{A \rightarrow B} \quad \mathbf{F}_{A \rightarrow B} = -\mathbf{F}_{B \rightarrow A}: A \text{ が } B \text{ に及ぼす力}$$

重心の運動:

$$(m_A + m_B) \frac{d}{dt} \left(\frac{m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B}{m_A + m_B} \right) = \mathbf{F}_A + \mathbf{F}_B \Rightarrow M \frac{d}{dt} \mathbf{v}_G = \mathbf{F}_{tot}$$

$$\mathbf{r}_G = \frac{m_A \mathbf{r}_A + m_B \mathbf{r}_B}{m_A + m_B}: \text{重心の位置}$$

$$\mathbf{v}_G = \frac{m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B}{m_A + m_B}: \text{重心の速度}$$

$$M = m_A + m_B: \text{全質量}$$

重心を中心とした運動:

$$\mu \frac{d}{dt} (\mathbf{v}_B - \mathbf{v}_A) = \mathbf{F}_{A \rightarrow B} + \frac{m_A \mathbf{F}_B - m_B \mathbf{F}_A}{m_A + m_B}$$

$$\mathbf{v}_R = \mathbf{v}_B - \mathbf{v}_A: \text{相対速度}$$

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

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

§ 5.3 極性気体: 重心運動と相対運動

重心の運動: 質量 $M = m_A + m_B$ の分子の理想気体と同じに扱える

重心を中心とした運動:

相対位置 $\mathbf{r}_R = \mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A$ を極座標 (r, θ, φ) で表して
扱うことができる $\Rightarrow$ 2つの自由度が回転 (θ, φ) 、1つは振動 (r)

N 原子からなる分子の場合:

重心運動の自由度 : 3

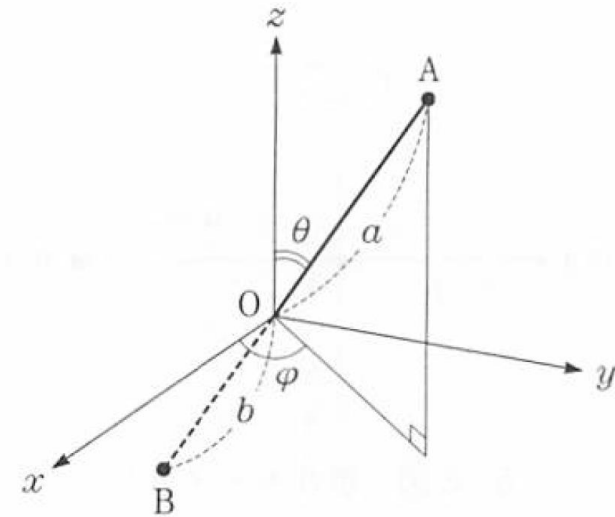
分子の回転の自由度: 2 ($N = 2$)

3 ($N > 2$)

分子内振動の自由度: $N - 5$ ($N = 2$)

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

5-4図 極座標



極座標でのラグランジ方程式

デカルト座標 (x, y, z) と極座標 (r, θ, φ) :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{オイラー・ラグランジの方程式} \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r} - \frac{\partial L}{\partial q_r} = 0$$

極座標でのハミルトニアン

1. ラグランジアンからの導出:

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

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

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

並進エネルギー 回転エネルギー

2. デカルト座標 (x, y, z) から極座標 (r, θ, φ) への変換による導出:

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

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

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

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

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

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

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

§ 5.3 2原子分子気体

原子A, Bからなる分子の重心を原点にとった極座標を考える
各分子のエネルギー

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

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

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

分配関数

$$f_{\text{molecule}} = f_G f_R f_{vib}$$

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

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

振動運動: 考慮してはいけない (計算自体は格子振動と同様)

N個の分子がある場合の全分配関数

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

2原子分子気体: エネルギーの等分配則

N 個の分子がある場合の全分配関数

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

Helmholtzエネルギー

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

圧力

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

エネルギー

$$p = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln f_N = \frac{3N}{2} k_B T + N k_B T = \frac{5N}{2} k_B T: \text{エネルギー等分配則 (自由度5)}$$

§ 5.3 極性気体

HFなどの異種2原子分子では、例えばHが $+q|e|$ に、Fが $-q|e|$ に帯電して

電気双極子 $p_0 = qd$ (d は結合方向のベクトル) をもつ (極性気体 $\Leftrightarrow$ 無極性気体 H_2, CO_2)

5-3図のように**電場 E が z 方向**にかかり、 **p_0 が z 軸から θ 傾いている**場合:

$$U_p = -p_0 \cdot E = -p_0 E \cos \theta \quad (5.28)$$

ハミルトニアンの**双極子ポテンシャル部分**

$$H = -p_0 E \cos \theta \quad (5.36)$$

分極 P : 単位体積中の双極子モーメントの和

$$P = \frac{N}{V} \frac{\int p_0 \cos \theta \cdot \exp(\beta p_0 E \cos \theta) \sin \theta d\theta d\varphi}{\int \exp(\beta p_0 E \cos \theta) \sin \theta d\theta d\varphi}$$

$\beta p_0 E = \alpha$, $\cos \theta = x$ と置換して φ について積分

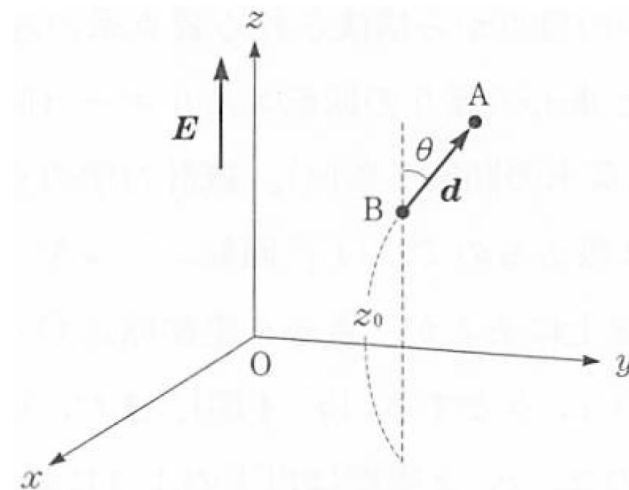
$$P = \frac{N}{V} p_0 \frac{\int x \exp(\alpha x) dx}{\int \exp(\alpha x) dx}$$

部分積分から $\int x \exp(\alpha x) dx = \frac{\exp(\alpha x)}{\alpha^2} (\alpha x - 1)$ なので、

$$P = \frac{N}{V} p_0 L(\alpha) \quad (5.49)$$

$L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha}$: Langevin関数

5-3図 電場中の電気双極子



§ 5.5 極性気体の分極: 古典論による分極率

誘電感受率 χ の定義 $P = \chi E = \frac{N}{V} p_0 L(\beta p_0 E)$ (5.49)

$$L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \quad \text{Langevin関数}$$

$$\coth(\alpha) = \frac{e^{\alpha} + e^{-\alpha}}{e^{\alpha} - e^{-\alpha}}$$

$$L(\alpha) \sim \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} + \dots \quad (\alpha = \beta p_0 E \ll 1)$$

$$L(\alpha) \sim 1 \quad (\alpha = \beta p_0 E \gg 1)$$

より、

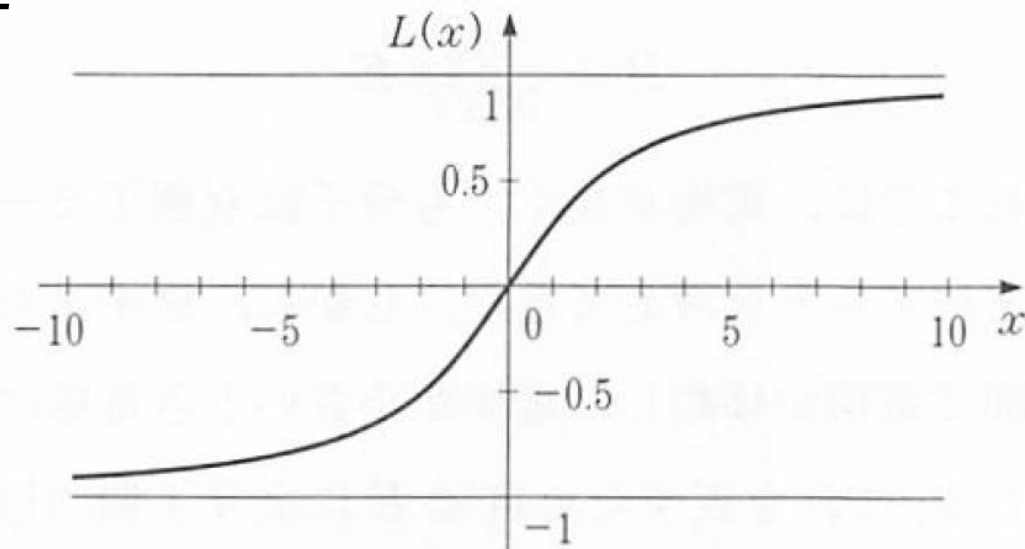
低温・高電界: $P = \frac{N}{V} p_0$ に漸近

高温・低電界: $\chi \sim \frac{N/V}{3k_B T} p_0^2$

誘電率 ϵ : $\epsilon E = \epsilon_0 E + P$

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{N/V}{3k_B T} p_0^2$$

5-6図 Langevin関数



古典統計力学: エネルギー等分配則の限界

エネルギー等分配則: **運動の自由度一つ当たり $\frac{1}{2}k_B T$**

気体でエネルギー分配則が成立する運動の自由度

○ 運動エネルギー

分子の重心の並進運動の自由度 3 ($\langle e_x \rangle$, $\langle e_y \rangle$, $\langle e_z \rangle$)

○ 分子の回転エネルギー

二原子分子 回転の自由度 2
(結合軸周りの回転は除く)

三原子以上の分子 回転の自由度 3

自由度: 一原子当たり 3

二原子分子では合計 6、三原子分子では 9 のはず ???

⇒ **残りの自由度は分子振動だが、「等分配則」では無視されている**

結晶の振動の自由度 (格子振動) では等分配則が成立する

なぜ分子振動だけ無視するのか？

比熱の問題: 量子力学誕生のきっかけ

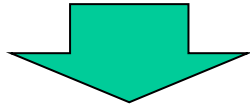
Newton力学と古典統計力学

- ・ 気体や固体の比熱は、自由度ごとに $(1/2)k_B$: 等分配の法則
熱力学第三法則と矛盾

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT$$

C_V が一定だと、 $T \rightarrow 0$ で $S \rightarrow \infty$ となってしまう

- ・ 固体の比熱の実測: 低温で C_V は T^3 に比例して 0 になる



分子・格子振動のエネルギーは量子化されている

- ・ Einsteinモデル: すべての振動は同じエネルギーを持つ
 C_V は低温では $\exp(-\hbar\omega/k_B T)$ に従って 0 になる
熱力学第三法則とは矛盾しないが、
実測の T^3 則を説明できない
- ・ Debyeモデル: 振動数は 0 から ω_D までの分散を持つ
実測の T^3 則を説明できるようになった

なぜ振動の自由度が消えたのか

Debye模型でデュロンプティの法則が成立する条件:

$$x = \frac{\theta_D}{T} = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1$$

振動のエネルギー $\hbar\omega$ が熱エネルギー $k_B T$ より十分に小さいとき

等分配則も量子論でないと正しく説明できない

- エネルギーは量子化され、離散的な E_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) となる
- エネルギー準位 E_i が熱エネルギー $k_B T$ (300Kで 25.9 meV) に比べて大きいと内部エネルギー、比熱に寄与しない

運動エネルギー: 速度の連続関数 ○ (低温で固化すると凍結され、振動の自由度になる)

回転エネルギー: 速度の連続関数 ○ (低温で固化すると凍結され、振動の自由度になる)

振動エネルギー: $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$

典型的な固体の格子振動数 1 THz: $\hbar\omega = 4 \text{ meV} \ll k_B T @ T = 300 \text{ K}$ ○

光学モード振動数 500 cm^{-1} : $\hbar\omega = 62 \text{ meV} > k_B T @ T = 300 \text{ K}$ ×

-OHの伸縮振動数 3300 cm^{-1} : $\hbar\omega = 0.4 \text{ eV} \gg k_B T @ T = 300 \text{ K}$ ×

19世紀: 物理学の完成と破たん

1687年	: Newton Principia 発刊。Newton 力学 完成
1769年	: ワットが新方式の蒸気機関を開発
19世紀半ば	: 高圧蒸気機関の開発、高効率化
19世紀後半	: 自由エネルギーの概念、熱力学 完成、統計力学 の創始
1864年	: Maxwell 方程式、電磁気学 完成
18世紀半ば～19世紀	: 産業革命
1911年	: ラザフォード散乱の実験により原子の構造が解明される

ところが...

1. Maxwell方程式からは光速は定数で与えられる。
光速はどの慣性系から測った速度なのか??? (絶対静止系が存在するのか)
2. 原子核のまわりを電子がまわっている。
電荷は加速度運動をしているので、電磁波を放射してエネルギーを失うはず???
3. 古典統計力学で与えられる比熱は温度に依存しない。
熱力学第三法則が満たされない???
4. 黒体放射のエネルギーが無限大になる???

1.に対しては、Einsteinの特殊相対性理論(1905年)で解決
2~4は量子力学の確立の基礎を作った

統計力学まとめ

統計分布関数

Maxwellの速度分布関数: 古典力学、理想気体、空間の等方性から導出

$$f(v)drdv = \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) drdv \quad (3.29)$$

Maxwell-Boltzmann分布: 等重率の原理、最大確率の分布

$$f(E) = Z^{-1} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) = \exp \left(-\frac{E-\mu}{k_B T} \right) \quad (4.29)$$

(大)正準分布: 一般化された統計分布、すべての基本、M-B分布と同じ形

$$\text{大正準分布 } f(E, N) = \exp \left(-\frac{E-N\mu}{k_B T} \right)$$

Fermi-Dirac分布: スピンが半整数(波動関数が粒子の交換で反対称)の粒子

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E-\mu)/k_B T] + 1} \quad (8.5) \quad (\text{電子})$$

Bose-Einstein分布: スピンが整数(波動関数が粒子の交換で対称)の粒子

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E-\mu)/k_B T] - 1} \quad (7.20) \quad ({}^4\text{He, スピンのない原子核})$$

Planck分布: スピンが整数、波動関数が対称の粒子で、粒子数が保存されない

$$f(E) = \frac{1}{\exp[E/k_B T] - 1} \quad (7.21) \quad (\text{光子、フォノン})$$

化学ポテンシャル μ の決め方

μ : 化学ポテンシャル (電子を扱う場合はフェルミエネルギー E_F)

全粒子数 N の条件から決められる

$$N = \sum_i f(E_i) = \int D(E) f(E) dE$$

Maxwell-Boltzmann分布:

$$N = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i - \mu}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

$$\exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right) = N \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) = NZ \quad Z: \text{分配関数}$$

$$f(E_i) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

Fermi-Dirac分布、Bose-Einstein分布:

$$N = \sum_i \frac{1}{\exp[(E_i - \mu)/k_B T] \pm 1}$$

を解く。一般にはコンピュータで数値計算により求める

分布関数から物理量を求める方法

1. 全粒子数 $\Rightarrow \mu$ を決定

$$N = \sum_i f(E_i) = \int f(E) \mathbf{drdp}$$

2. 全エネルギーを計算

$$E = \sum_i E_i f(E_i) = \int E(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{drdp}$$

3a. 統計平均として物理量 P を導出

$$P = \sum_i P_i f(E_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{drdp}$$

3b. 分配関数の微分として物理量を導出

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

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

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

3c. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

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

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

演習

演習

問題1 $\sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{1}{1-x}$ を証明せよ。ただし、 $|x| < 1$ とする。

問題2 $\sum_{i=0}^{\infty} ix^i$ を求めよ。ただし、 $|x| < 1$ とする。

問題3 大分配関数 $Z_G = \sum_{\{n_i\}} \exp(\beta \sum_i (n_i \mu - n_i e_i))$ の
対数微分からはどのような物理量の平均値が求められるか

問題4 Fermi粒子の配置数 $W = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$ (7.11) と制約条件

全エネルギー一定 $: E = \sum e_i n_i$

全粒子数一定 $: N = \sum n_i$

からFermi-Dirac分布関数を導出せよ

演習解答

問題1 $\sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{1}{1-x}$ を証明せよ。ただし、 $|x| < 1$ とする。

$$a = 1 + x^1 + x^2 + x^3 + \dots$$

$$ax = x^1 + x^2 + x^3 + \dots$$

$$\Rightarrow a(1-x) = 1$$

$$a = \frac{1}{1-x}$$

問題2 $\sum_{i=0}^{\infty} ix^i = x \frac{d}{dx} \sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)^2}$

$$\text{問題3 } \frac{d}{dX} \log Z_G = \frac{\sum_{\{n_i\}} \frac{d(\beta \sum_i (n_i \mu - n_i e_i))}{dX} \exp(\beta \sum_i (n_i \mu - n_i e_i))}{\sum_{\{n_i\}} \exp(\beta \sum_i (n_i \mu - E))} = \left\langle \frac{d(\beta \sum_i (n_i \mu - n_i e_i))}{dX} \right\rangle$$

$$\frac{d}{d\beta} \log Z_G = \langle \sum_i (n_i \mu - n_i e_i) \rangle = N\mu - \langle E \rangle$$

$$\frac{d}{d\mu} \log Z_G = \langle \sum_i \beta n_i \rangle = \frac{\langle n_i \rangle}{k_B T}$$

演習解答

問題3 $\ln W = \sum_i \ln \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} = \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i)]$

$$F = \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i)] \\ - \alpha(\sum_i n_i - N) - \beta(\sum_i n_i e_i - E)$$

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = -\ln n_i + 1 + \ln(g_i - n_i) - 1 - \alpha - \beta e_i$$

$$= \ln \frac{(g_i - n_i)}{n_i} - \alpha - \beta e_i = 0$$

$$\frac{(g_i - n_i)}{n_i} = \frac{g_i}{n_i} - 1 = e^{\alpha + \beta e_i}$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta e_i} + 1}$$