

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

課題 2021/10/1

課題： Legendre変換と自由エネルギーの
関係について述べよ
数行程度の説明でよい

課題 2021/10/5

課題:

統計分布関数はなぜエネルギーに関して指数関数の形になっているのか、
数行以内で説明せよ

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5日(火) 23:59:59

課題 2021/10/5

課題:

統計分布関数はなぜエネルギーに関して
指数関数の形になっているのか、
数行以内で説明せよ

課題 2021/10/5 質問

分布関数は速度成分 v_x^2, v_y^2, v_z^2 の個別の成分ではなく、その大きさ v^2 のみの関数で、角度の情報は入っていない。すなわち

$$f(X) = P(v_x, v_y, v_z) = P(\mathbf{v}) = f(v^2)$$

が成り立つ。このようなベクトルのうちその大きさのみによって決まる関数の例として点電荷の周りの電位を表す式 $\phi(\mathbf{r}) = (1/4\pi\epsilon_0)r^{-1}$ などがある。

さらに等方性から各軸の確率は独立で $P(v_x, v_y, v_z) = P(v_x)P(v_y)P(v_z)$ となり以上から

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

という関数方程式が成り立つ。そしてこの関数方程式は数学的に純粹に関数方程式

$$f(\xi + \eta + \zeta) = g(\xi)g(\eta)g(\zeta)$$

を解けばよく、そこから $f(x) = Ae^{-x}$ という解がでてくる。

講義を聞いていてこの箇所が講義中はずいていけなくなってしまったのですが、このような解釈で合っていますか？

理解の仕方はOK

課題 2021/10/8

課題:

Lagrangeの未定乗数法について調べ、
数行以内で説明せよ。
厳密な証明はしなくてもよい

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10日(日) 23:59:59

課題 2021/10/8

課題: Lagrangeの未定乗数法について調べ、数行以内で説明せよ。
厳密な証明はしなくてもよい

問題: 2変数 (x, y) について、 $g(x, y) = 0$ の制約条件のもとで $F(x, y)$ を最大あるいは最小にする (x, y) を求めよ

Lagrangeの未定乗数法:

・ λ を未知の定数 (未定乗数) とし、 $L(x, y) = F(x, y) - \lambda g(x, y)$ について、 $\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{\partial L}{\partial y} = \frac{\partial L}{\partial \lambda} = 0$ を解けばよい

簡単な例: $g(x, y) = x^2 + 2y^2 - 1 = 0$, $F(x, y) = x + y$ 。

$$L(x, y) = x + y - \lambda(x^2 + 2y^2 - 1)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial L}{\partial x} = 1 - 2\lambda x = 0 \quad \frac{\partial L}{\partial y} = 1 - 4\lambda y = 0 \quad \frac{\partial L}{\partial \lambda} = x^2 + 2y^2 - 1 = 0$$

$$\Rightarrow x = \frac{1}{2}\lambda^{-1} \quad y = \frac{1}{4}\lambda^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{制約条件 } x^2 + 2y^2 - 1 = \lambda^{-2} \left[\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 2\left(\frac{1}{4}\right)^2 \right] - 1 = \lambda^{-2} \frac{3}{8} - 1 = 0$$

$$\lambda^{-1} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \Rightarrow x = \sqrt{\frac{2}{3}} \quad y = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}$$

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)

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14日(木) 23:59:59

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

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

古典統計力学

- ・ 位相空間内の実現可能な状態は、エネルギーが同じで位相空間の体積が同じであれば、十分長い時間では等しい確率で起こる

量子統計力学

すべての固有状態 (固有値ではない) が等確率で出現する

課題 2021/10/19

課題:

問題1 Fermi-Dirac分布関数、Bose-Einstein分布関数、Maxwell-Boltzmann分布関数の式を書き、横軸を電子のエネルギー、縦軸を確率とするグラフ(概略図)を**手書き**で描け。

横軸には**化学ポテンシャル μ** を明示し、分布関数に特徴的な変化、数値を書き込め。

また、 **μ から $k_B T$ だけ離れたエネルギーにおける分布関数の値**を図中に示せ。

問題2 何か質問を1つ書け。

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19日(火) 23:59:59

課題 2021/10/19

課題:

問題1 Fermi-Dirac分布関数、Bose-Einstein分布関数、Maxwell-Boltzmann分布関数の式を書き、横軸を電子のエネルギー、縦軸を確率とするグラフ(概略図)を**手書き**で描け。

横軸には**化学ポテンシャル μ** を明示し、分布関数に特徴的な変化、数値を書き込め。

また、 **μ から $k_B T$ だけ離れたエネルギーにおける分布関数の値**を図中に示せ。

問題2 何か質問を1つ書け。

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19日(火) 23:59:59

課題 2021/10/19 で出た質問

Q: $k_B T$ の値

A: 300Kで26meVになることを確認してみてください。次元も $PV=nRT$ から $k_B T$ がエネルギーであることを確認できます。

Q: 古典統計力学と量子統計力学で扱う問題のスケールはどの程度か？

A: 長さでの区別はありません。プランク定数 h が無視できるか、量子力学のエネルギー準位間隔が $k_B T$ より十分小さいか、 $(e - \mu) / k_B T \gg 1$ の場合、古典近似 (Boltzmann分布) がよい近似になります。

Q: 古典統計力学では粒子を区別できないとして W や分配関数を $N!$ で割る必要があった。Boltzmann分布以外では必要がないのか。

Q: フェルミ粒子は粒子の交換に反対称とのことだが、古典統計力学のように粒子の区別を論じる必要はないのか

A: Fermi-Dirac分布、Bose-Einstein分布は、粒子を区別できないとして、各状態に配置できる電子数だけの条件から導出されている。

Q: Bose-Einstein凝縮はBose-Einstein分布を関係しているのか

A: 後半の講義で説明

Q: 試験勉強はどのようなことをしたらよいか

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

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22日(金) 23:59:59

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: 固定 n 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」の過程は、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條倍を考慮する

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。

化学ポテンシャルは全粒子数に一致するように決まる。

Q: ラグランジアンとハミルトニアンの違い

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

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

1. プランク定数 h が無視場合
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

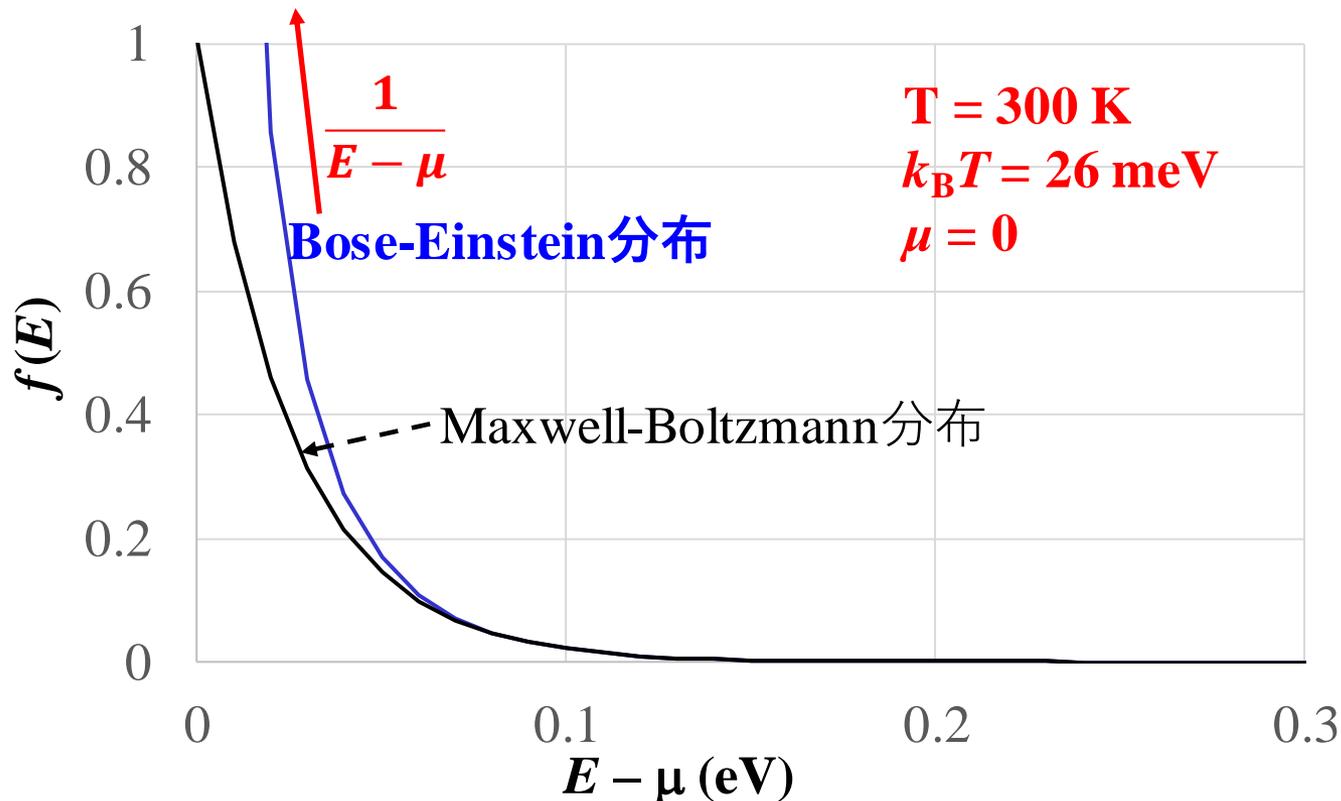
1. $(e - \mu) / k_B T \gg 1$ の場合

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、 $E > \mu$ 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)

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

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

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

(3.15)から、

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

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

$$\alpha = \frac{m}{2k_B T}$$
 (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

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

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

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

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

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

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

$V = \text{一定}$ で、(7.31) と (7.32) を比較

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

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

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

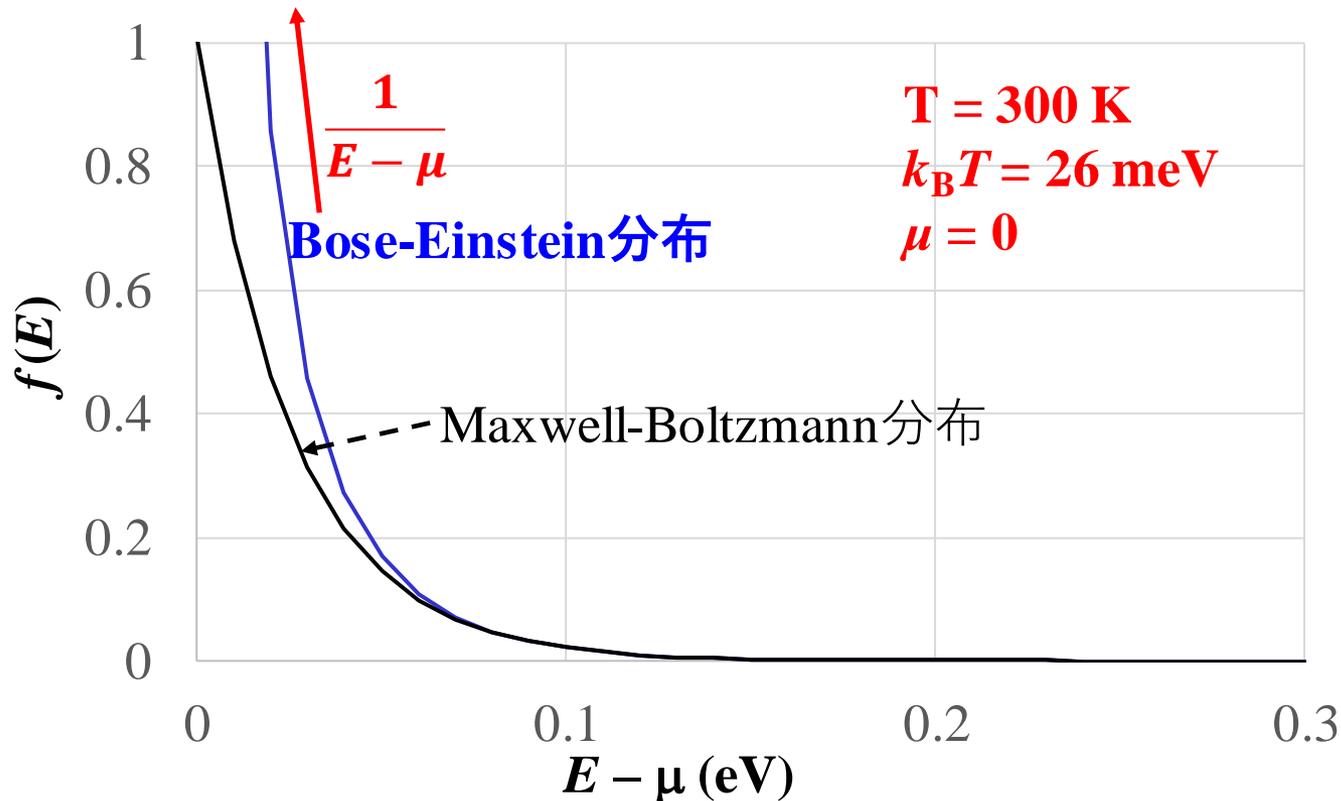
1. $(e - \mu) / k_B T \gg 1$ の場合

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)

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



導入

状態変数、状態量、自由エネルギー

状態変数: マクロな系の状態を指定する変数。

$$n_i, T, P, V$$

これら4種の状態変数のうち自由にえられるのは3種だけ
物質ごとに、 $g(n_i, T, P, V) = 0$ の制約がある: 状態方程式

状態量: 系の状態を表す物理量。

$$U, S, H, F, G \text{ など}$$

- ・ 平衡状態では、状態変数の一意的関数 $f(n_i, T, P, V)$
(履歴に依存しない)

⇔ W, Q などは履歴に依存するので状態量ではない

自由エネルギー:

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

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

など

統計力学

微視理論から多粒子のマクロ状態を統計的に説明する

1. 自由エネルギー U, H, F, G を微視理論で表現する
物性を計算できる
2. 自由エネルギー U, H, F, G を巨視変数 T, P, V, S で表現する
熱力学と対応させられる

方法

1. 全ての粒子に関する運動方程式を解く
 $N_A \sim 10^{23}$ 個の粒子の方程式を正確に解くことはできない
2. 個々の粒子の運動を理解することはあきらめ、
統計的に取り扱う

統計力学

個々の粒子の運動を理解することはあきらめ、統計的に取り扱う

- 系の時間変化は調べない
- ・異なる状態 X の系を集めた統計母集団「アンサンブル」の確率分布を求める: **統計分布関数** $f(X)$
- ・物性 P の統計平均値 (期待値) $\langle P \rangle = \frac{\sum_X P(X)f(X)}{Z}$
が実験で観測されるとする ($Z = \sum_X f(X)$: 分配関数)

系の状態を記述する微視的な変数 X は何か

経験的に、それぞれの粒子の座標、運動量 r_i, P_i

→ $\{r_i, P_i\}$ を独立変数とする空間「**位相空間**」を考える

これから学ぶ方法:

1. $\{r_i, P_i\}$ で表される状態の場合の数を考え、最も出やすい分布として統計分布関数を求める
2. 実は、空間の**対称性**と**関数の制約条件**だけから統計分布関数を求められる: **正準分布 (カノニカル分布)**

「100人を部屋に集めてお金をランダムな相手に渡し続ける」とだんだんと貧富の差が生まれる

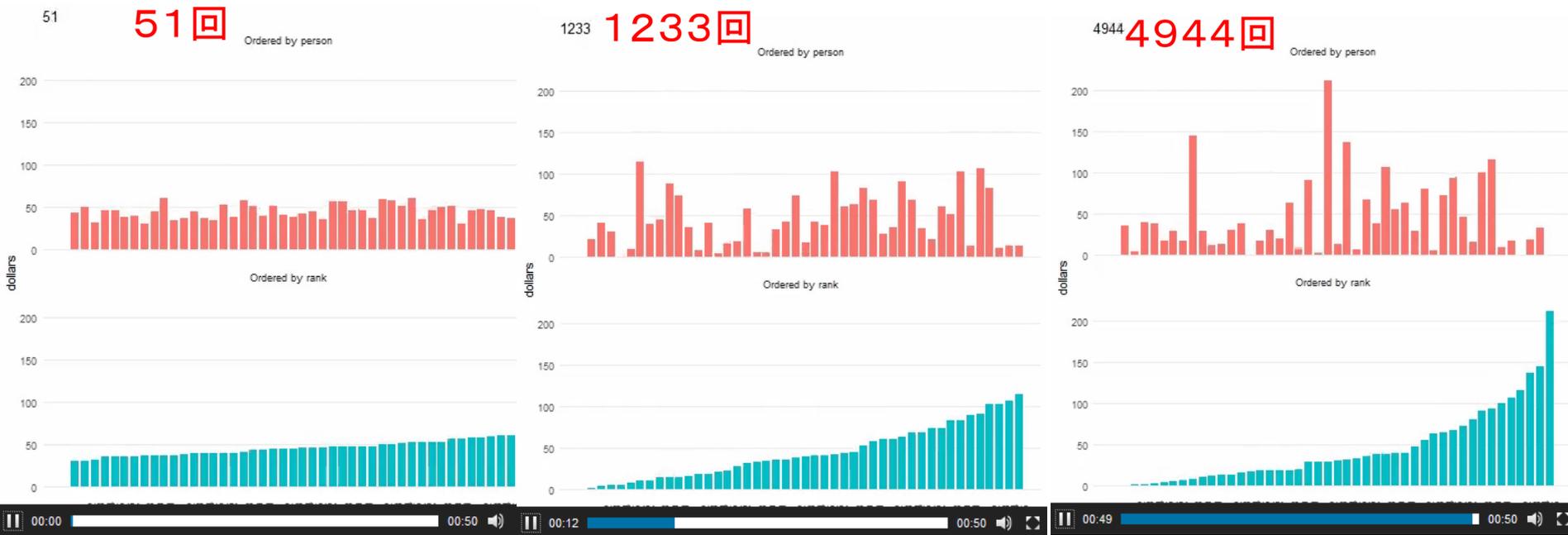
2017/9/11 Gigazine

<http://gigazine.net/news/20170711-random-people-give-money-to-random-other-people/>

100ドルを持った100人を1つの部屋に集めて、それぞれ無作為に選ばれた人に1ドルを渡したらどうなるか。

=> お金を渡す機会が増えれば増えるほど偏り、つまりは貧富の差が生まれる。

\$45を持った45人でスタートした例:



「100人を部屋に集めてお金をランダムな相手に渡し続ける」とだんだんと貧富の差が生まれる

Pythonプログラム: randomtrade.py

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

pythonのインストール (英語):

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/python/InstallPython/InstallPython.html>

使い方: 引数無しで `python randomtrade.py` を実行すると、Usageを表示

`python randomtrade.py npersons value(average) vtrade n(maxiteration) n(plotinterval) n(distribution func)`

使用例: `python randomtrade.py 200 50 1 10000 100 21`

200人が、最初に50ドルずつもっていて、1ドルずつ交換を10000回行う。

100サイクルごとにグラフを更新。

分布関数の横軸は、value(average)の10倍の範囲を21分割する。

実行例: `python randomtrade.py 2000 50 1 100000 100 21`

上段: それぞれの保有金額

中段: 保有金額順に並べ替えた結果

下段: 青線 金額に関する分布関数。

赤線 総数が npersons、

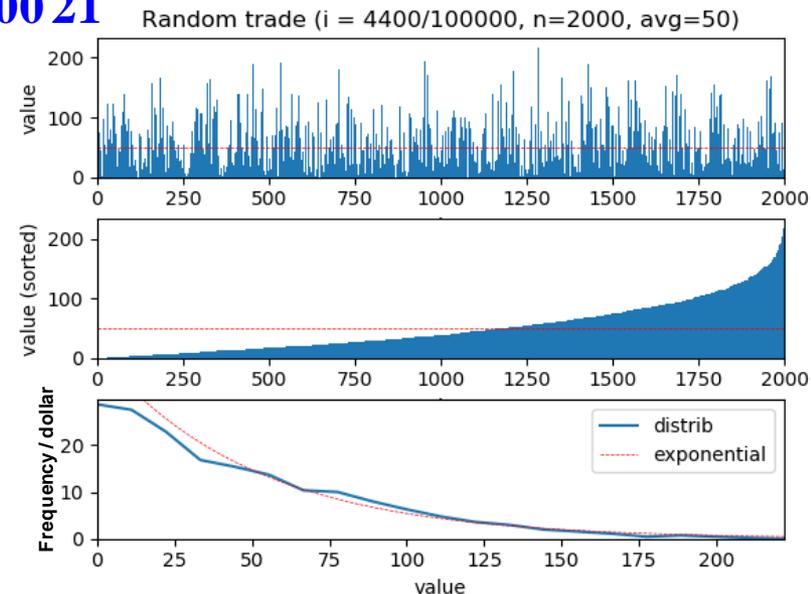
平均所有額 m が value(average)になる

指数関数分布曲線 $f(m) = A \exp(-bm)$

$$b = 1 / \langle m \rangle$$

$$A = Nb$$

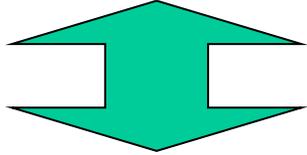
右図は、4400回の交換サイクル終了時の結果



物質中の粒子も同じ: Boltzmann分布

「 N 人が全財産 M_{tot} を分け合います。
それぞれが出会うたびに小さな金額 Δm を交換していくと、
最後にはどのような財産分布になるでしょうか？」

$$P(m) \propto \exp\left(-\frac{m}{\langle m \rangle}\right)$$
$$\langle m \rangle = M_{\text{tot}}/N$$

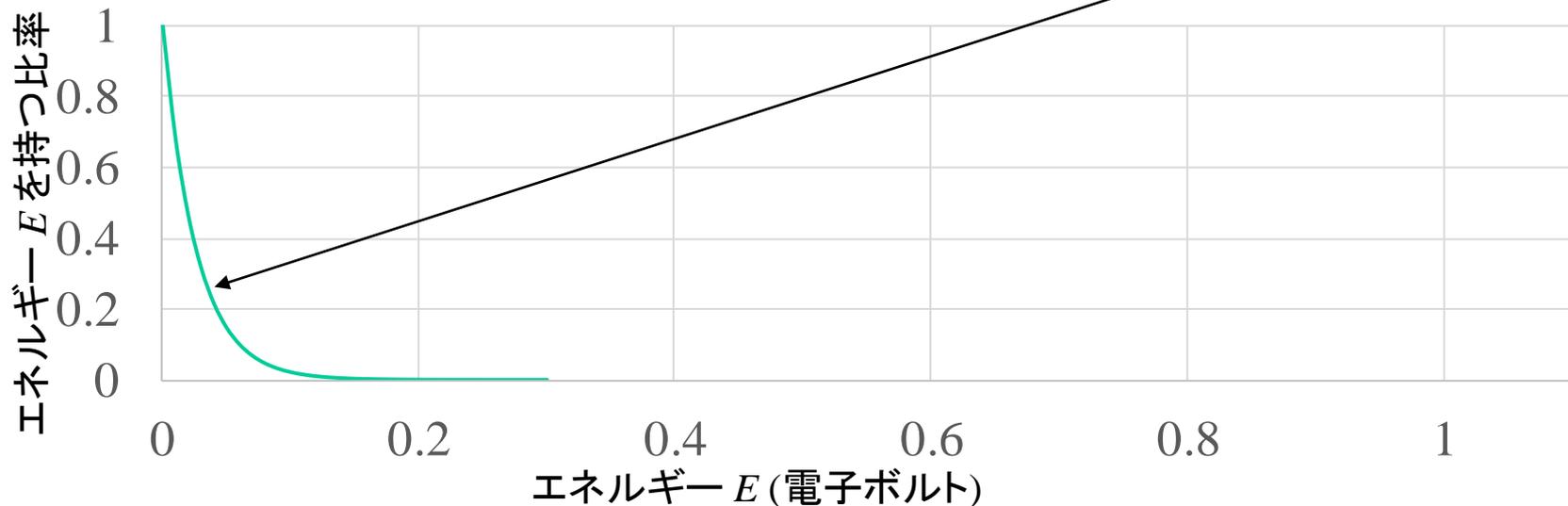


温度 T はエネルギー平均 $\langle e \rangle$ と等価: $\langle e \rangle = k_B T$

「温度 T において、エネルギー e を持つ電子はどれくらいの割合いるのだろうか？」

「 N 個の粒子が全エネルギー E_{tot} を分け合います。
電子が衝突するたびに小さなエネルギー Δe を交換していくと、
最後にはどのようなエネルギー分布になるでしょうか？」

$$P(e) \propto \exp\left(-\frac{e}{k_B T}\right)$$



「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

第2回 §3 気体分子運動論

熱力学

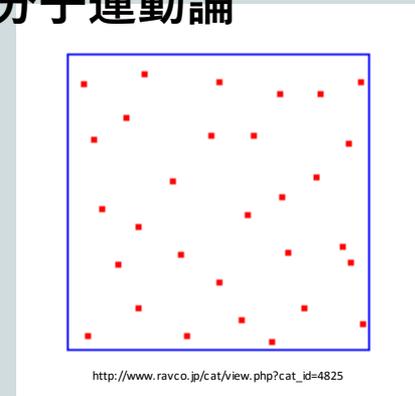
理想気体の状態方程式を分子運動から
説明

- 気体の速度分布
 - マクスウェルの仮定
- 気体の圧力
- マクスウェルの速度分布則
 - ボルツマン定数
 - 速さの分布
- 各種の平均値
 - ガンマ関数
 - エネルギー等分配則
 - 熱速度
- 理想気体の内部エネルギー
 - 比熱比
- 位相空間における分布関数
- ボルツマン方程式



状態方程式の理由・内部エネルギーの起源は考えない

分子運動論



分子の運動量・運動エネルギーと温度・圧力の関係

§ 3 Maxwellの速度分布: まとめ

仮定

- 1種類, N 個の分子理想気体
- 物理的状态 (分布関数) は分子の位置 $r(x, y, z)$ と速度 $v(v_x, v_y, v_z)$ だけの関数
- 分子の運動は古典力学に従う
- **空間は等方的、分布関数(確率)は独立事象の積**

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

v_i^2 の和の関数が v_i^2 (v_i) の関数の積になる

=> 解は $f(v^2) = Ae^{-\alpha v^2}$ になる

理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ との対応から、

$$\alpha = \frac{m}{2k_B T}$$

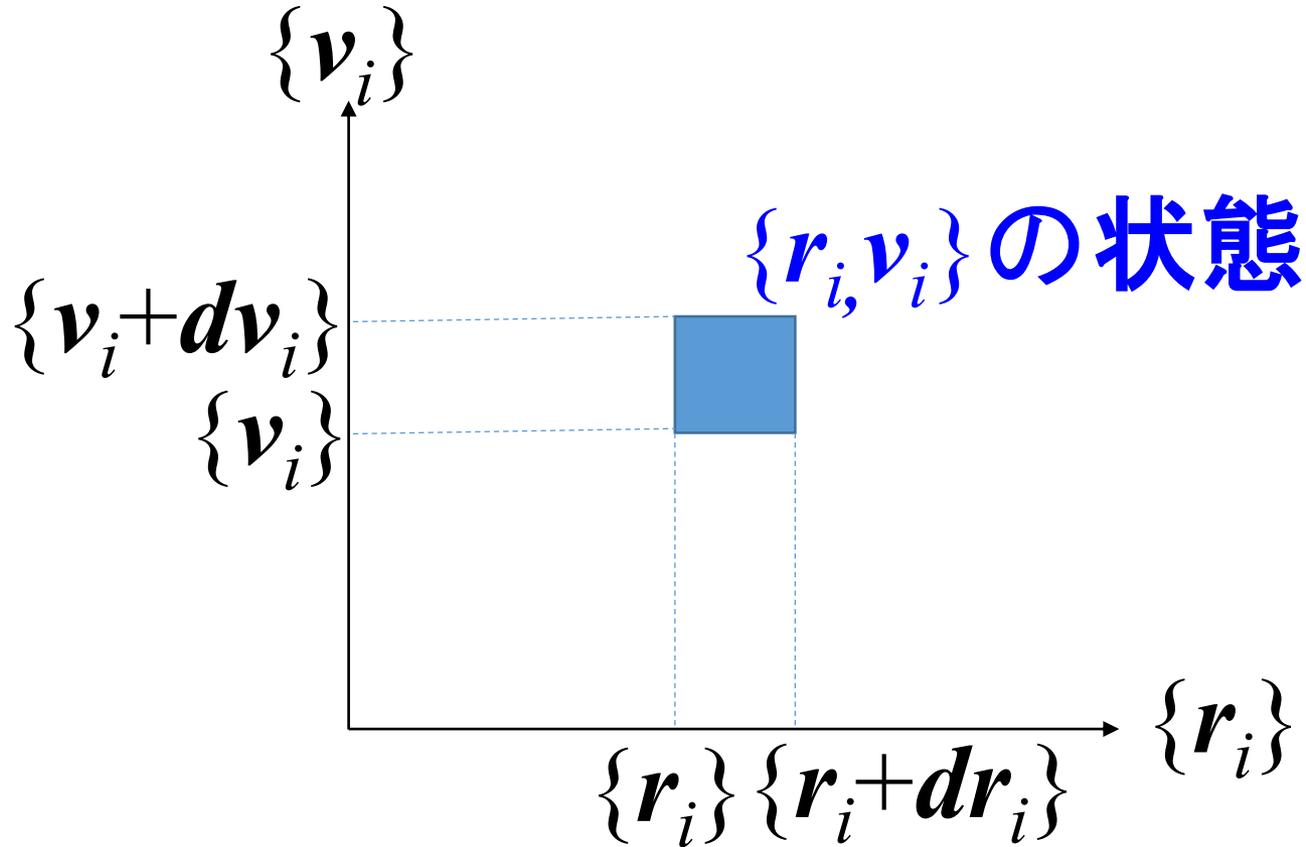
$$f(v) dr dv = \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T} \right) dr dv$$

重要: 指数関数のかたちは、空間の等方性の条件から出てくる

位相空間

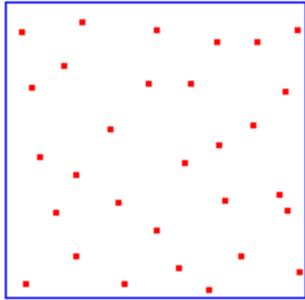
系の状態を記述する微視的な変数 X は何か

経験的に、それぞれの粒子の座標、運動量 r_i, P_i
 $\{r_i, P_i\}$ を独立変数とする空間「位相空間」を考える



以下では、 $\{r_i, P_i\}$ の代わりに $\{r_i, v_i\}$ を独立変数として考える

気体の速度分布

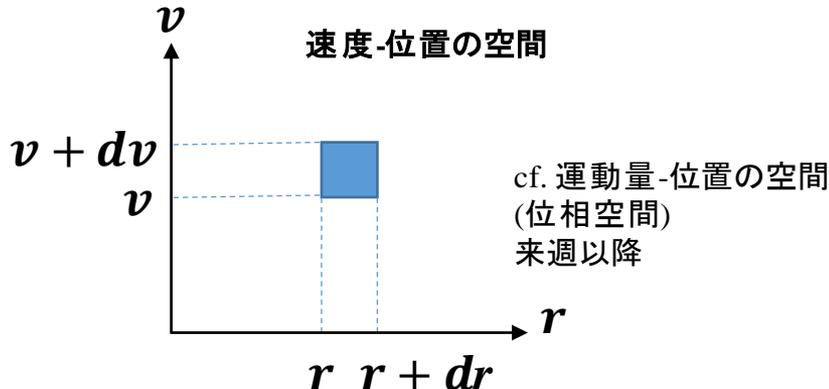


http://www.ravco.jp/cat/view.php?cat_id=4825

理想気体

- N 個の分子
 - 1種類
 - 分子間力なし
 - 質点と見なせる
- 体積 V
- 温度 T

- 分子は壁とだけぶつかる
- 熱平衡
(系のマクロ状態は時間変化しない)
- 分子の運動は古典力学に従う



分子の位置 $r(x, y, z)$ と速度 $v(v_x, v_y, v_z)$ を考える

分布関数 $f(v_x, v_y, v_z)$

位置が

一つの分子を取り出した時、
その分子の速度が (v_x, v_y, v_z)
付近である確率

$$(x, y, z) \sim (x + dx, y + dy, z + dz) \quad (3.1)$$

速度が

$$(v_x, v_y, v_z) \sim (v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z) \quad (3.2)$$

である分子の数を

$$f(v_x, v_y, v_z) dx dy dz dv_x dv_y dv_z \quad (3.3)$$

とする。 $f(v_x, v_y, v_z)$ は x, y, z に依存しない。

$$N = V \iiint_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y dv_z f(v_x, v_y, v_z) \quad (3.4)$$

分子一個当たりの v_x^2 の平均値

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{V}{N} \iiint_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y dv_z v_x^2 f(v_x, v_y, v_z) \quad (3.5)$$

マクスウェルの仮定(1)

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

- $v_y = v_z = 0, g(0) = a$ を代入: $f(v_x^2) = a^2 g(v_x^2)$

$$\therefore g(v_x^2) = a^{-2} f(v_x^2)$$

同様に

$$g(v_y^2) = a^{-2} f(v_y^2) \quad (v_z = v_x = 0)$$

$$g(v_z^2) = a^{-2} f(v_z^2) \quad (v_x = v_y = 0)$$

$$\therefore f(v^2) = a^{-6} f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2)$$

変数変換 $v_x^2 = \xi, \quad v_y^2 = \eta, \quad v_z^2 = \zeta, \quad v^2 = \xi + \eta + \zeta$

$$f(\xi + \eta + \zeta) = a^{-6} f(\xi) f(\eta) f(\zeta) \quad (3.8)$$

マクスウェルの仮定 (2)

$$f(\xi + \eta + \zeta) = a^{-6} f(\xi) f(\eta) f(\zeta) \quad (3.8)$$

$\xi = \eta = \zeta = 0$ を(3.8)に代入

$$f(0) = a^{-6} f(0) f(0) f(0) \quad \therefore a^3 = f(0)$$

ξ, ζ 一定とし、(3.8)の両辺を η で2階微分

$$f''(\xi + \eta + \zeta) = a^{-6} f(\xi) f''(\eta) f(\zeta)$$

$\eta = \zeta = 0$ とすると (2階微分方程式に変換)

$$f''(\xi) = a^{-6} f(\xi) f''(0) f(0)$$

(3.8)から

$$f(0) = a^{-6} f(0) f(0) f(0) \Rightarrow f(0) = a^3$$

$$\therefore f''(\xi) = a^{-3} f''(0) f(\xi)$$

マクスウェルの仮定 (3)

$$\therefore f''(\xi) = a^{-3}f''(0)f(\xi)$$

- $a^{-3}f''(0) < 0$ の場合、 $-\beta^2 = a^{-3}f''(0)$ と置くと

$$f''(\xi) = -\beta^2 f(\xi)$$

微分方程式を解くと

$$f(\xi) = A \sin(\beta\xi + \theta)$$

f が負になることはないので物理的に意味のある解ではない。

- $a^{-3}f''(0) > 0$ の場合、 $\alpha^2 = a^{-3}f''(0)$ と置くと

$$f''(\xi) = \alpha^2 f(\xi) \tag{3.9}$$

微分方程式を解いて

$$f(\xi) = \begin{cases} Ae^{\alpha\xi} & \xi \rightarrow \infty \text{で}\infty\text{に発散してしまうので除外} \\ Ae^{-\alpha\xi} \end{cases} \tag{3.10}$$

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

マクスウェル分布：まとめ

仮定2: x, y, z の3方向は等方的

分布関数は v^2 の関数 $f(v^2)$

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$$

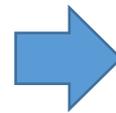
$f(v^2)$ の変数は独立成分の和

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

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

同じ関数の積

「変数の和が関数の積になる」という条件から指数関数が出てくる



一般化、抽象化: 正準理論

位置が $\mathbf{r} \sim \mathbf{r} + d\mathbf{r}$, 速度が $\mathbf{v} \sim \mathbf{v} + d\mathbf{v}$ の分子の数は

$$f(v^2) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = A \exp(-\alpha v^2) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \quad (3.11)$$

$d\mathbf{r} = dx dy dz$ ($d\mathbf{r}$: ベクトル $d\mathbf{r}$ が作る平行六面体の体積)

$$d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z \quad (3.12)$$

以降、 $f(v^2)$ の代わりに $f(v)$ とあらわす:

$$f(v) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = A \exp(-\alpha v^2) d\mathbf{r} d\mathbf{v} \quad (3.11)$$

Aと α の決定: 数密度 (規格化条件)

$$N = V \iiint_{-\infty}^{\infty} dv_x dv_y dv_z f(v_x, v_y, v_z) \quad (3.4)$$

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v) = A e^{-\alpha v^2} \quad (3.10)$$

より

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

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

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

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

から、数密度(単位体積当たりの分子数) ρ は次のようになる。

$$\rho = \frac{N}{V} = A \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.15,16)$$

$\Rightarrow A$ と α の条件式

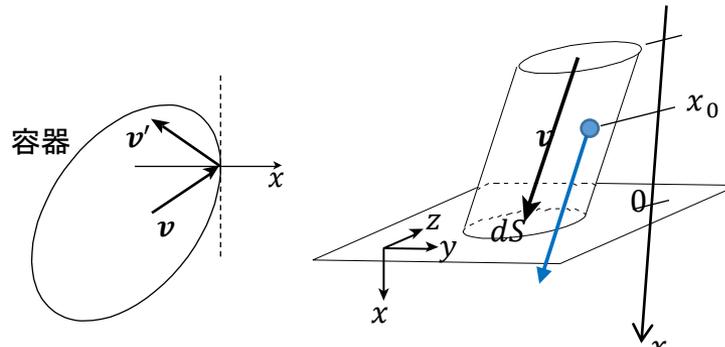
Aと α の決定: 圧力

- 面直速度 v_x をもつ分子が単位時間中に壁に衝突する条件
 - 速度 $v_x > 0$
 - 単位時間後の x 位置: $-x_0 + v_x \geq 0 \Rightarrow x_0 \leq v_x$
 体積 $dV = v_x dS$ の微小体積体内の分子が壁に衝突
 速度 v を持つ分子数は

$$\begin{aligned}
 f(v)drdv &= dV f(v)dv = dVA \exp(-\alpha v^2) dv \\
 &= Av_x dS \exp(-\alpha v^2) dv
 \end{aligned}
 \tag{3.17}$$

- 弾性衝突

$$\begin{aligned}
 v'_x &= -v_x \\
 v'_y &= v_y \\
 v'_z &= v_z
 \end{aligned}$$



- 分子一個が壁に当たって弾性衝突する際の運動量変化

$$\Delta P = mv'_x - mv_x = -2mv_x$$

Aとαの決定: 圧力

単位時間における全運動量の変化

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

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

を使うと

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

$\rho = A(\pi/\alpha)^{3/2}$ (3.15)から、

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

マクスウェルの速度分布則(1)

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

に 1モルの状態方程式

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

を代入。

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

$\rho = N_A/V$ より

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

(N_A : アボガドロ数、 k_B : ボルツマン定数)

マクスウェルの速度分布則(2)

- $\alpha = \frac{m}{2k_B T}$ (3.27) を $\rho = A \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}}$ (3.15) に代入

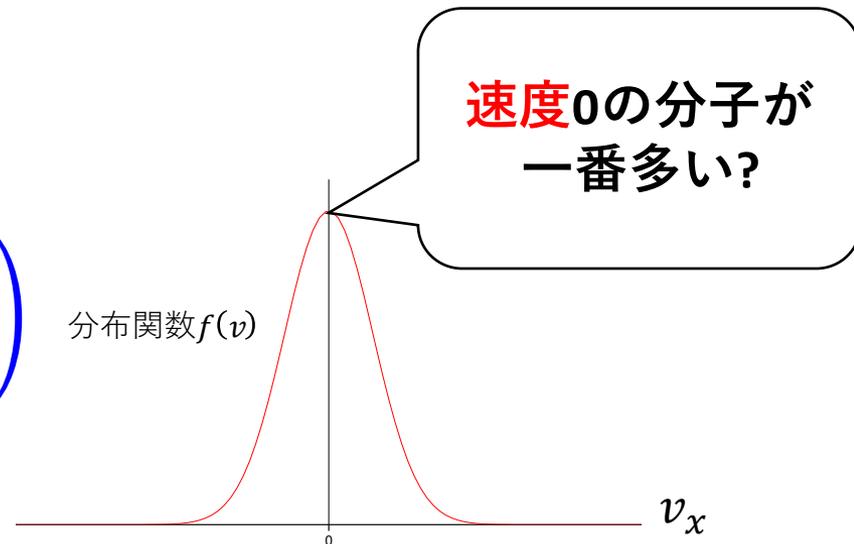
$$A = \rho \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{-\frac{3}{2}} = \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.28)$$

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

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

マクスウェルの速度分布関数

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



ボルツマン定数・ボルツマン因子

物理定数：

$$R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$\begin{aligned} f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v} &= \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v} \\ &= \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \mathbf{exp}(-\beta e) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v} \end{aligned}$$

ボルツマン因子

今後、以下の記号を多用する

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.31)$$

$$e = \frac{mv^2}{2} \left(= \frac{mv^2}{2} + U \right) \quad (3.32)$$

速度分布

- 速度が v から $v + dv$ の間にある単位体積あたりの分子数

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

$\Rightarrow v_x, v_y, v_z = 0$ に最大確率

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

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

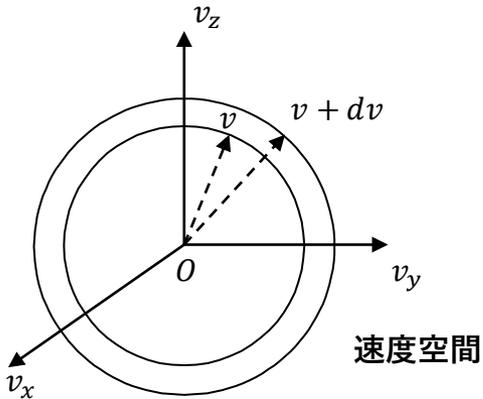
$$dv_{v \sim v+dv} \cong 4\pi v^2 d|\mathbf{v}|$$

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

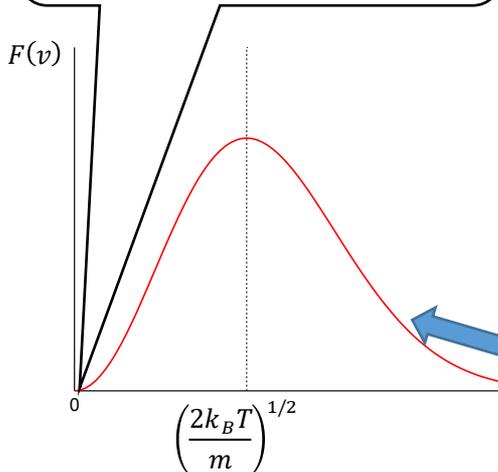
$$= 4\pi \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d|\mathbf{v}|$$

$\therefore F(|\mathbf{v}|)$ のうち、 $|\mathbf{v}|$ に依存する部分:

$$v^2 \exp(-Bv^2) \quad B = \frac{m}{2k_B T}$$



速度0の分子の割合は0



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

$$\Rightarrow v = B^{-1/2} = (2k_B T / m)^{1/2} \text{ で } F(v) \text{ は最大}$$

各種の平均値

注: 分布関数は $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ の関数でもある

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

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

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

(3.34)を N で割る

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

- v に関する関数 $g(v)$ の平均値

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

各種の平均値: $\langle v^p \rangle$

- v^p の平均値

$$\langle v^p \rangle = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int v^p \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \quad (3.37)$$

$v^p \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$ が速度空間内で球対称な場合 $\Rightarrow dv = 4\pi v^2 dv$

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

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

$$\langle v^p \rangle = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^\infty \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{p}{2}+1} x^{\frac{p}{2}+1} e^{-x} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} \frac{x^{-1/2}}{2} dx$$

$$= \pi^{-3/2} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 2\pi \int_0^\infty \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{p}{2}+3/2} x^{\frac{p}{2}+1/2} e^{-x} dx$$

$$= \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{p}{2}} \int_0^\infty x^{\frac{p+1}{2}} e^{-x} dx \quad (3.38)$$

各種の平均値: Γ 関数

$$\langle v^p \rangle = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{p}{2}} \int_0^\infty x^{\frac{p+1}{2}} e^{-x} dx = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{p}{2}} \int_0^\infty x^{s-1} e^{-x} dx = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{p}{2}} \Gamma(s)$$

$s = \frac{p+3}{2}$

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

$$\Gamma(s+1) = s\Gamma(s)$$

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

$$\Gamma(1/2) = \pi^{1/2}$$

* 階乗($n!$)の実数バージョン

$$\Gamma(1) = 0! = 1$$

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

$$\Gamma(3) = 2! = 2 \cdot 1 = 2$$

$$\Gamma(4) = 3! = 3 \cdot 2 \cdot 1 = 6$$

$$\Gamma\left(\frac{7}{2}\right) = \Gamma\left(\frac{5}{2} + 1\right) = \frac{5}{2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{5}{2} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \pi^{1/2}$$

$= 3.3233 \dots$

各種の平均値: $\langle v^p \rangle$

$$s = \frac{p+3}{2}$$

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

• $p = 1$

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

• $p = 2$

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

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

運動エネルギーと等分配則

分子の速度の2乗の平均値

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

運動エネルギーの平均値

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

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

エネルギー等分配則

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \quad (3.49)$$

気体分子の運動エネルギーの平均値は、
自由度1つ当たり、 $\frac{k_B T}{2}$ ずつ等分に分配される

熱速度

- 平衡分布における速度の二乗の平均の平方根

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

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

例題1) 27°Cにおけるヘリウム原子の熱速度は何m/sか。

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

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

例題2) $\langle v \rangle$ の v_t に対する比 $\langle v \rangle / v_t$ を求めよ。

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

$$\langle v \rangle / v_t = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{-\frac{1}{2}} = \frac{2}{\pi^{1/2}} (2/3)^{\frac{1}{2}} = 0.921318 \dots$$

理想気体の内部エネルギー

理想気体: 振動・回転の内部自由度は無いものとする (1原子分子)

- 気体全体の力学的エネルギー: 各分子の運動エネルギーの和

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

$e^{(j)}$: j 番目の分子の運動エネルギー

- 気体の内部エネルギー

$$U = \langle E \rangle = \langle e^{(1)} \rangle + \langle e^{(2)} \rangle + \dots + \langle e^{(N)} \rangle \quad (3.52)$$

- $\langle e^{(j)} \rangle$ はすべての分子について同じ $\langle e \rangle = \frac{3k_B T}{2}$ (等分配則)

- 1モルの理想気体

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

内部エネルギーは温度のみに依存

- 定積モル比熱

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

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

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

比熱比

エネルギー分配則の拡張

- 並進運動以外の運動の自由度にも $\frac{1}{2}k_B T$ ずつのエネルギーを分配
- 自由度 f の分子のエネルギー平均値 $\langle e \rangle = \frac{f}{2} k_B T$

1モル当たりの内部エネルギー $U = N\langle e \rangle = N_A \frac{f}{2} k_B T = \frac{fR}{2} T$

定積モル比熱 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{f}{2} R$ (3.58)

定圧モル比熱 $C_p = C_V + R = \frac{f+2}{2} R$ (3.59)
(マイヤーの関係式 $C_p - C_V = R$)

比熱比 $\gamma = C_p / C_V = \frac{f+2}{2} R / \frac{f}{2} R = \frac{f+2}{f}$ (3.60)

• 単原子分子 $f = 3$ $\gamma = 5/3$

• 2原子分子 (振動の自由度は無視して)

$f = 3 * 2 - 1 = 5$ $\gamma = 7/5$

第3回 古典統計力学の基礎

- ほとんど独立な粒子の集団
 - 1次元調和振動子
 - ハミルトニアン
- 位相空間
 - μ 空間
 - Γ 空間
- エルゴード仮説
 - 小正準集団
 - 一般座標と一般運動量
 - エルゴード仮説
- 最大確率の分布
 - 配置数
 - スターリングの公式
 - 最大確率の分布
- マクスウェル・ボルツマン分布
 - 位相空間における分布関数との関係
 - 分配関数
 - 一粒子のエネルギーの平均値と分配関数
- ボルツマンの原理

現在の保存則の考え方

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
=> 少しわかりやすく

「全エネルギー関数*」に微分可能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

* 正確にはラグランジアン $L(t, p_i, x_i) = \text{運動エネルギー} - \text{ポテンシャルエネルギー}$

- 時間に関する並進対称性 : エネルギー保存則
- 空間に関する並進対称性 : 運動量保存則
- 回転に関する対称性 : 角運動量保存則
- 波動関数の位相に関する対称性 : 粒子数 ($|\psi|^2$) 保存則
- ゲージ対称性 : 電荷保存則

現代素粒子物理学

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を作る
2. ラグランジアンをLegendre変換してハミルトニアンを作る
3. 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

解析力学: 一般化座標と一般化運動量

- ・ 力よりもエネルギーの方が本質的な物理量である => 力学の再構築
- ・ 最小作用の原理

=> ラグランジアン $L = K - U$ (4.8)

K : 体系の全運動エネルギー

U : 体系の全位置エネルギー

座標 (q_1, q_2, \dots, q_f) と速度 $(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f)$ の関数

- ・ 一般化座標: q_1, q_2, \dots, q_f (f : 運動の自由度)
直交座標に限らず、各粒子の位置を決める座標
- ・ 一般化速度: $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f$
- ・ 一般化運動量: $p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}$ (4.9)

q_j に共役な運動量

- ・ ハミルトニアン (ラグランジアンの Legendre 変換)

$$H(q, p) = \sum_j p_j \dot{q}_j - L \quad (4.10)$$

体系全体のもつ力学的エネルギー

デカルト座標でのラグランジ方程式

$$L = T - V \quad \text{一般化(正準)運動量} \quad p_r = \partial L / \partial \dot{q}_r$$

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

デカルト座標

$$L = \frac{m}{2} \dot{x}^2 - V(x)$$

$$p_x = \partial L / \partial \dot{q}_x = m \dot{x}$$

$$m \frac{d}{dt} \dot{x} + \frac{\partial}{\partial x} V(x) = 0$$

Newtonの運動方程式

デカルト座標でのハミルトン方程式

$$L = T - V \quad \text{一般化(正準)運動量} \quad p_r = \partial L / \partial \dot{q}_r$$

$$H = T + V$$

ハミルトンの運動方程式

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

デカルト座標

$$H = \frac{1}{2m} p_x^2 + V(x) \quad \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{p_x}{m} \quad \frac{\partial p_r}{\partial t} = - \frac{\partial V(x)}{\partial x}$$

$$m \frac{\partial^2}{\partial t^2} x = - \frac{\partial V(x)}{\partial x} \quad \text{Newtonの運動方程式}$$

解析力学: 調和振動子の例

[例題] 質点の x 座標を一般座標とみなし, 1次元調和振動子のラグランジアン, ハミルトニアンを求めよ.

- 運動エネルギー

$$K = \frac{p^2}{2m} = \frac{(m\dot{x})^2}{2m} = \frac{m\dot{x}^2}{2}$$

- 位置エネルギー

$$U = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$$

- 一般化座標

$$q_1 = x$$

- ラグランジアン

$$L(q_1, \dot{q}_1) = K - U = \frac{m\dot{q}_1^2}{2} - \frac{m\omega^2 q_1^2}{2}$$

* L は q_1 と \dot{q}_1 の独立変数

- 一般化運動量

$$p_1 = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_1} = m\dot{q}_1 = m\dot{x}$$

- ハミルトニアン

$$\begin{aligned} H &= \sum_j p_j \dot{q}_j - L \\ &= p_1 \dot{q}_1 - \frac{m\dot{q}_1^2}{2} + \frac{m\omega^2 q_1^2}{2} \\ &= \frac{m\dot{q}_1^2}{2} + \frac{m\omega^2 q_1^2}{2} \\ &= \frac{m\dot{x}^2}{2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \end{aligned}$$

極座標での運動エネルギー

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

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

$$z = r \sin \theta$$

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

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

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

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

極座標でのラグランジ方程式

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

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

$$z = r \sin \theta$$

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

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

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

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

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

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

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

遠心力

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

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

極座標でのハミルトン方程式

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

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

$$z = r \sin \theta$$

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

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

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

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

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

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

など

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

ハミルトニアン $H(x, p)$

ハミルトニアン:

全エネルギーを座標、運動量の関数として表したものの

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_j p_j \dot{q}_j - L \quad (4.10)$$

• ハミルトンの正準運動方程式

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p}, \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} \quad (4.6)$$

- 系の力学的状態は座標と運動量で指定できる
- 座標と運動量は独立な変数として扱う

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

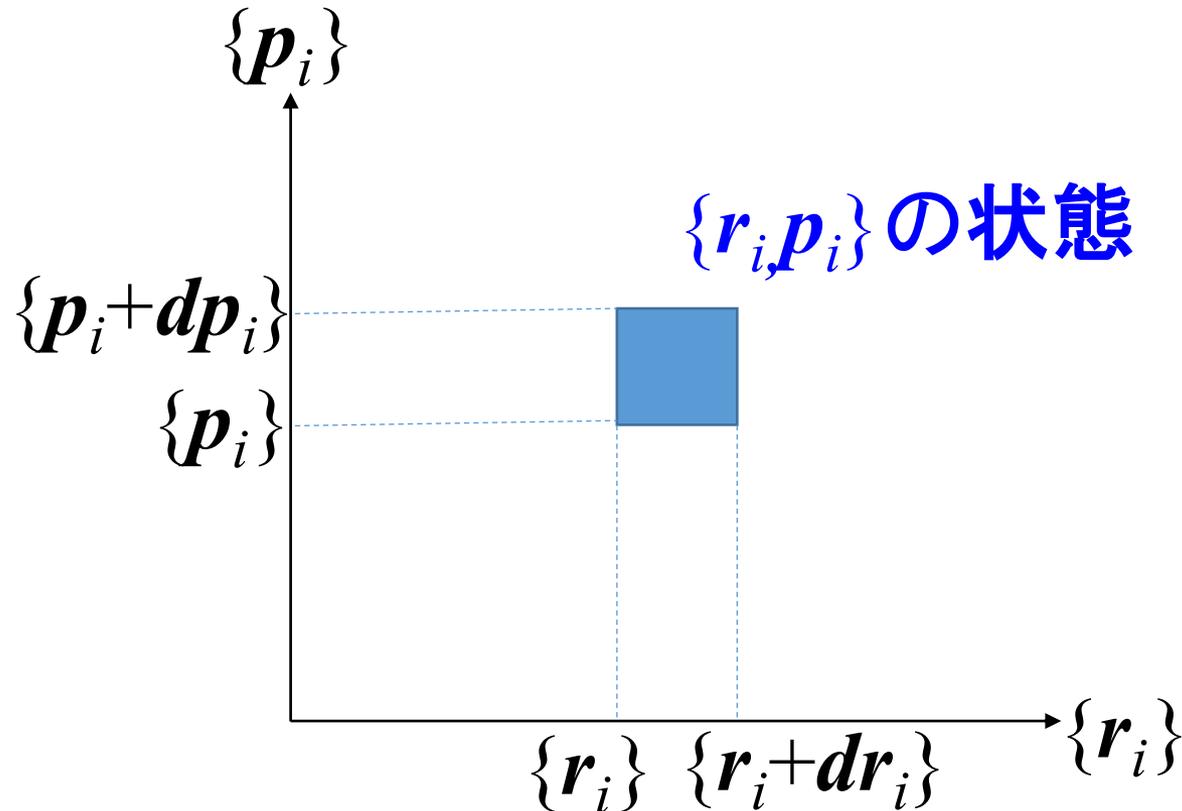
1. 実験結果から要請される対称性をもつラグランジアン $L(q_i, \dot{q}_i)$ を作る
2. 一般化運動量を求める $p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}$
3. ハミルトニアンを作る $H(q, p) = \sum_j p_j \dot{q}_j - L$
4. ハミルトニアンから導出される結果が他の実験結果を説明できるかどうかを検証する

極座標系などでもこの手順を使うと便利

位相空間

系の状態を記述する微視的な変数 X は何か

経験的に、それぞれの粒子の座標、運動量 r_i, P_i
 $\{r_i, P_i\}$ を独立変数とする空間「位相空間」を考える



- ・ 力学的状態は位相空間の一点で表される
- ・ 位相空間全体がすべての力学的状態を網羅する

統計力学には大きな仮説がある

多数の粒子の運動を解析する方法

1. 全ての粒子に関する運動方程式を解き、
運動の時間変化を調べ、**時間平均**を求める
 $N_A \sim 10^{23}$ 個の粒子の方程式を正確に解くことはできない
2. 個々の粒子の運動を理解することはあきらめ、
取りえる状態のと統計母集団 (アンサンブル) をつくり、
集団平均を求める

測定されるのは 1. の時間平均

2. の集団平均が時間平均に一致しないと意味がない

=> **エルゴード仮説**

§ 4.3 エルゴード仮説と等確率 (等重率) の原理

物理状態 (ハミルトニアン) は、粒子の座標 r_i と運動量 p_i の関数である:

物理的状態は、すべての粒子 ($i = 1, 2, \dots, N$) の (r_i, p_i) を変数とする

$6N$ 次元空間 $(r_1, r_2, \dots, r_N, p_1, p_2, \dots, p_N)$ の一点であらわされる: 位相空間 (Γ 空間 = $\{\mu$ 空間 $\}$)

観測している物理量:

多数の粒子系における、長い時間の平均

統計力学で計算する物理量:

多数の粒子を含む多くの系の平均

【重要】長い時間平均 = 多くの系の平均 でなければいけない

古典統計力学では、以下の仮定 (公理) が必要条件 (量子統計力学ではもっと単純になる)

エルゴード仮説

十分長い時間の運動により、位相空間における軌跡は

すべての等エネルギー状態近傍を一様の確率で通過する

等確率 (等重率) の原理

孤立した平衡状態の系について、位相空間で

一定のエネルギー幅 ΔE で同じ体積を占める微小状態はどれも等しい確率で現れる

(リウビルの定理: Newtonの運動方程式に従うと位相空間の体積は時間変化で保存される)

参考文献: 東京大学工学教程基礎系物理学 統計力学 宮下、今田著 (丸善出版2019年)

位相空間で、「一定の ΔE の幅で囲まれる体積」を同じにすることで

位相空間平均 = 長時間平均とできることを説明

ほとんど独立な粒子の集団

N 個の分子から構成される理想気体の力学的エネルギー

- ・ **分子間の相互作用を無視**するので、
個々の分子のエネルギーの和になる

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

- ・ 個々の分子の力学的エネルギー

$$e = \frac{mv^2}{2}$$

- ・ 変数を v から p (運動量) へ

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

Maxwell分布: 理想気体。

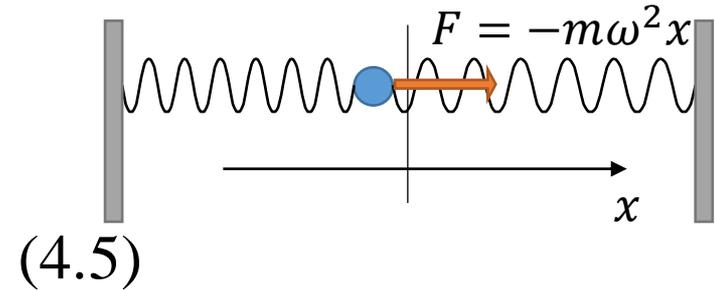
分子間の衝突(分子間のエネルギーのやり取り)がない

\Rightarrow (4.1) が成立する一般の粒子の集団 (粒子間のエネルギーのやり取りがある) へ拡張

位相空間: 1次元調和振動子の例

ハミルトニアン

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



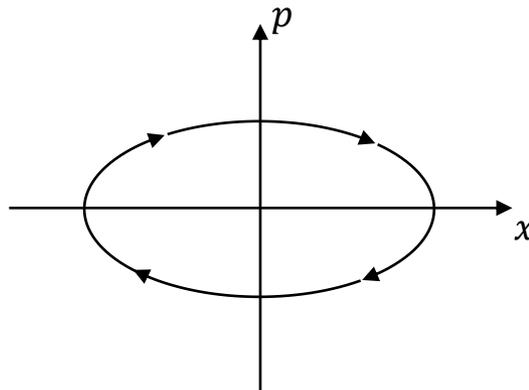
運動方程式

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

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

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

位相空間内の軌跡 $\frac{p(t)^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x(t)^2}{2} = E$ (一定): 楕円



μ 空間 (粒子1つの位相空間)

一粒子の位置と運動量を座標とする空間(位相空間)

- x, y, z, p_x, p_y, p_z の6次元

1次元調和振動子の場合は x, p の2次元

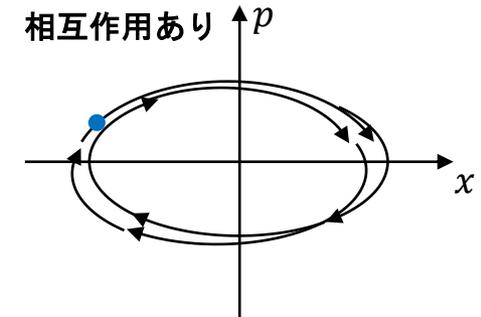
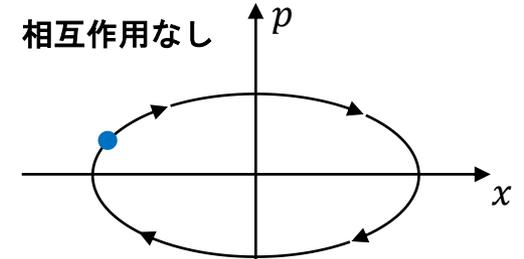
- 個々の粒子が独立の場合(e が一定)

各振動子は一定の楕円(等エネルギー面)上を描く

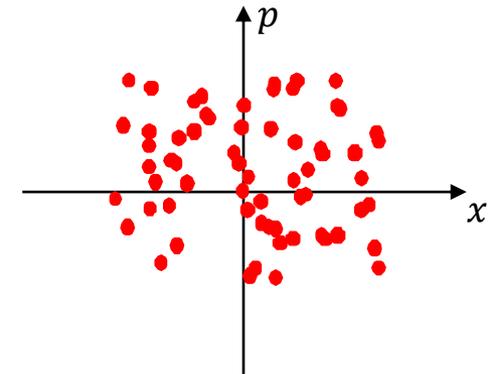
$$\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} = \text{一定}$$

- 相互作用がある場合(e が変化)

各振動子は楕円から崩れた軌道上を運動



多数の振動子は、初期値の違いにより
 μ 空間のいろいろな点を取り、
移動していく



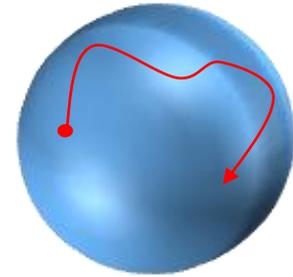
Γ 空間 (全粒子の位相空間)

全粒子の位置と運動量を記述する位相空間

$x^{(i)}, p^{(i)}$: i 番目の振動子の位置、運動量

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

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



Γ 空間上の超球面

N 個の1次元調和振動子の場合は

$(x^{(1)}, x^{(2)}, \dots, x^{(N)}, p^{(1)}, p^{(2)}, \dots, p^{(N)})$ の $2N$ 次元

- $2N$ 次元空間上の1点 (**代表点**) = すべての振動子の状態
- 力学的エネルギー保存則 $E = e^{(1)} + e^{(2)} + \dots + e^{(N)}$ (4.1)が成立
- 代表点は一定の等エネルギー面上を運動

小正準集団

- 小正準集団

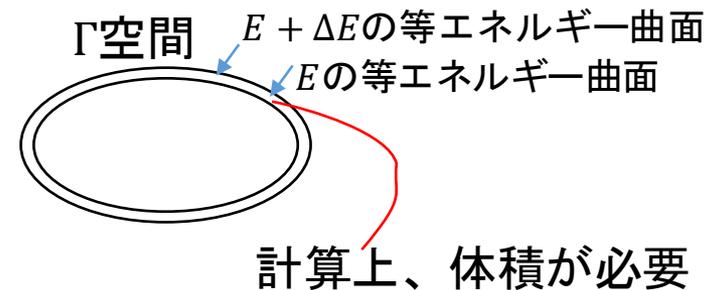
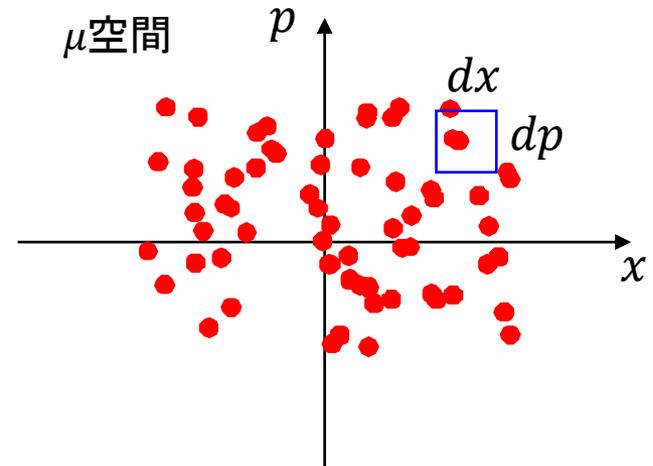
エネルギー一定 E 、粒子数一定 N
⇒ 孤立系

- 系全体のエネルギーが $E \sim E + \Delta E$
- ΔE は E に比べて十分に小さい

- N 個の振動子を表す点を同一の μ 空間に表示

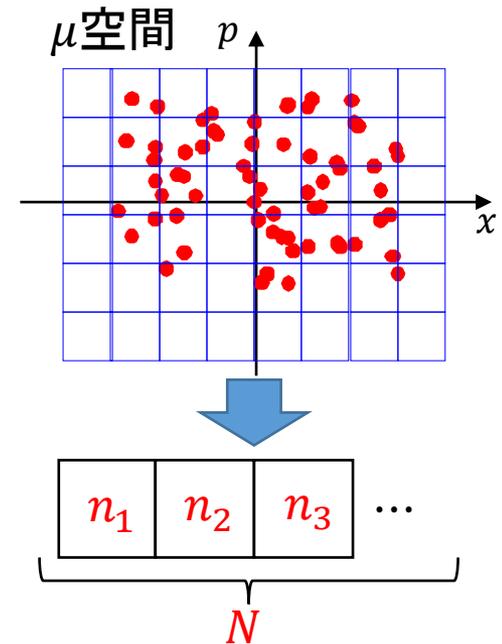
- n 個の点を含む微小部分 $dx dp$

- エネルギー e はほぼ一定
- n/N : 一つの振動子の状態が $dx dp$ に見出される確率



N 個の粒子の配置数: 調和振動子を例に

- 1個の粒子が複数の状態を作り、その1つの状態を取る。
- N 個の振動子を表す点を同一の μ 空間に表示
- μ 空間を一定の体積 a の細胞に分割する



配置数(微視的状态の数) W :

N 個の振動子のうち、 n_1 個が1番目の細胞に、 n_2 個が2番目の細胞に、 \dots 、 n_i 個が i 番目に入る場合の数

1. 重複を許可して各細胞に粒子を割り振る場合の数: $N!$
2. 各細胞の中で粒子を入れ替えても配置は変わらない。
重複分の $n_i!$ で割る

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

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

$\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$ の組を与える体積 = $W a^M$: 出現する確率に比例

W が最大の状態が、最も観測にかかると考える

W を最大にする n_i の組み合わせは?

配置数 (1)

配置数(微視的狀態の数) W :

N 個の振動子のうち、 n_1 個が1番目の細胞に、
 n_2 個が2番目の細胞に、 \dots 、 n_i 個が i 番目に入る場合の数

- 重複を考慮しない場合

- $N!$

- 重複を考慮

- 1番目の細胞での重複 $n_1!$ 、2番目の細胞での重複 $n_2!$ 、 \dots 、
 i 番目の細胞での重複 $n_i!$

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

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

配置数 (2)

- 例: $N = 6, n_1 = 2, n_2 = 1, n_3 = 3$ の場合

i	n_i			
1	2	a	b	-
2	1	c	-	-
3	3	d	e	f

枠の並べ替え		
(a, b) (b, a)		2!
(c)		1!
(d, e, f) (d, f, e) (e, d, f) (e, f, d) (f, d, e) (f, e, d)		3!

枠 a ~ f に振動子 1 ~ 6 を
入れる組み合わせ = 6!

$$\frac{6!}{2!1!3!} = 60$$

- Γ 空間内で全部の配置が占める体積 = $W a^N$
(ある n_1, n_2, n_3, \dots で配置する確率は W に比例)
- 熱平衡の場合、 **W が最大になるように** n_1, n_2, n_3, \dots が決まる。

配置数(微視的狀態の数)

N 個の振動子のうち、 n_1 個が1番目の細胞に、 n_2 個が2番目の細胞に、 \dots 、 n_i 個が i 番目に入る場合の数

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

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

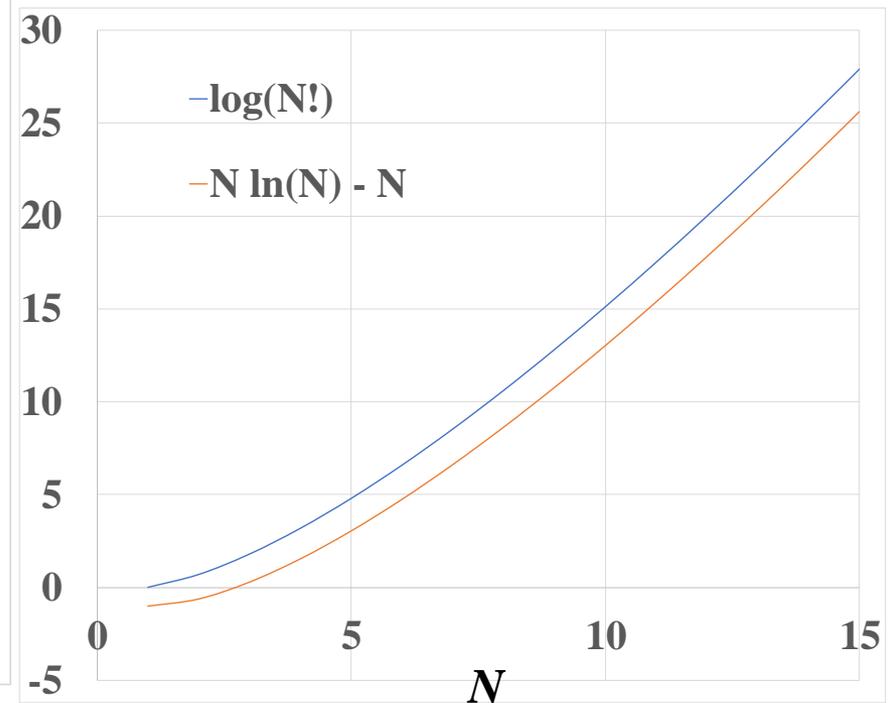
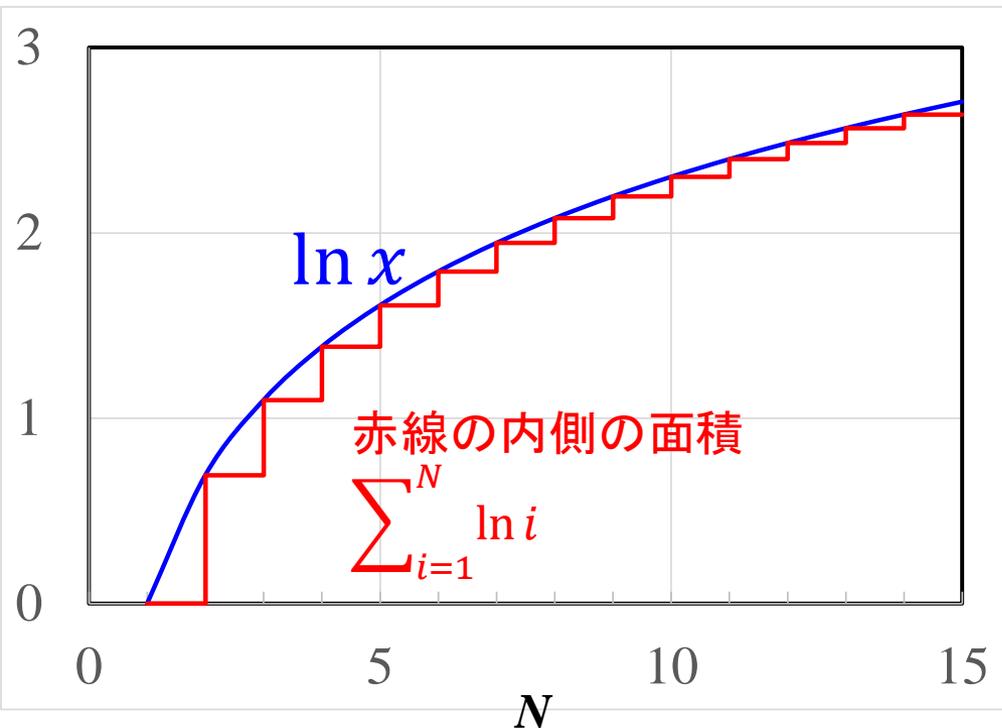
W が最大の状態が、最も観測にかかる
 W を最大にする n_i の組み合わせは?

Stirlingの公式

$\ln N!$ ($N \gg 1$) の近似式

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

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



最大確率の分布(1)

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

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

を適用

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

$\sum_i n_i = N$ (4.16)を使うと、

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

$$= N \ln N - \sum_i n_i + n_i \ln n_i - n_i$$

$$= N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \quad (4.15)$$

最大確率の分布(2)

- W が最大の時

- $n_i \rightarrow n_i + \delta$ のときの $\ln W$ の変化が0

$$\delta(\ln W) = -\sum_i (1 + \ln n_i) \delta n_i = 0 \quad (4.17)$$

- 全ての n_i が独立であれば、 δn_i で微分して
 $1 + \ln n_i = 0$ が必要条件になるが . . .

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

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

だから、この方法では n_i は求まらない。

Lagrangeの未定乗数法

問題: 2変数 (x, y) について、 $g(x, y) = 0$ の制約条件のもとで $F(x, y)$ を最大あるいは最小にする (x, y) を求めよ

Lagrangeの未定乗数法:

- λ を未知の定数 (未定乗数) とし、 $L(x, y) = F(x, y) - \lambda g(x, y)$ について、 $\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{\partial L}{\partial y} = \frac{\partial L}{\partial \lambda} = 0$ を解けばよい

簡単な例: $g(x, y) = x^2 + 2y^2 - 1 = 0$, $F(x, y) = x + y$ 。

$$L(x, y) = x + y - \lambda(x^2 + 2y^2 - 1)$$

$$\Rightarrow \frac{\partial L}{\partial x} = 1 - 2\lambda x = 0 \quad \frac{\partial L}{\partial y} = 1 - 4\lambda y = 0 \quad \frac{\partial L}{\partial \lambda} = x^2 + 2y^2 - 1 = 0$$

$$\Rightarrow x = \frac{1}{2}\lambda^{-1} \quad y = \frac{1}{4}\lambda^{-1}$$

$$\Rightarrow \text{制約条件 } x^2 + 2y^2 - 1 = \lambda^{-2} \left[\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 2\left(\frac{1}{4}\right)^2 \right] - 1 = \lambda^{-2} \frac{3}{8} - 1 = 0$$

$$\lambda^{-1} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} \Rightarrow x = \sqrt{\frac{2}{3}} \quad y = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}$$

Lagrangeの未定乗数法

問題: 2変数 (x, y) について、 $g(x, y) = 0$ の束縛条件のもとで $F(x, y)$ を最大あるいは最小にする (x, y) を求めよ

Lagrangeの未定乗数法:

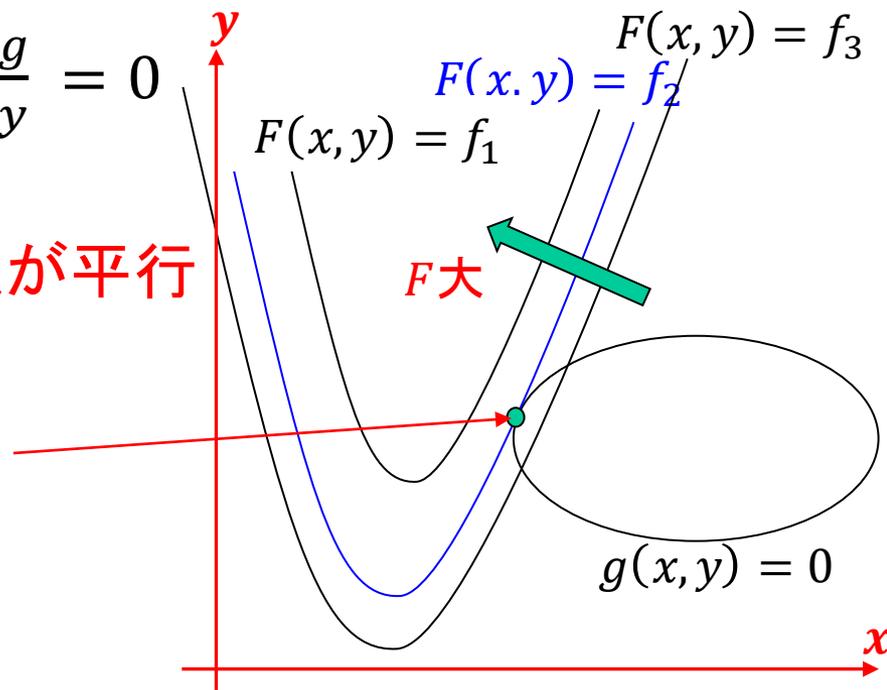
・ λ を未知の定数 (未定乗数) とし、 $L(x, y) = F(x, y) - \lambda g(x, y)$ について、 $\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{\partial L}{\partial y} = \frac{\partial L}{\partial \lambda} = 0$ を解けばよい

簡単な幾何学的証明:

$$\frac{\partial L}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial x} - \lambda \frac{\partial g}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial L}{\partial y} = \frac{\partial F}{\partial y} - \lambda \frac{\partial g}{\partial y} = 0$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \frac{\partial F}{\partial x} \\ \frac{\partial F}{\partial y} \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} \frac{\partial g}{\partial x} \\ \frac{\partial g}{\partial y} \end{pmatrix} : \text{接線の法線が平行}$$

$F(x, y)$ と $g(x, y)$ が接線を共有して接した点 (x, y) において $F(x, y)$ が極値を取る



Lagrangeの未定乗数法: 一般

問題: 変数の組 $\{x_i\}$ について、複数の束縛条件 $g_j(x_i) = 0$ のもとで $F(x_i)$ を最大あるいは最小にする $\{x_i\}$ を求めよ

Lagrangeの未定乗数法:

1. λ_j を未知の定数 (未定乗数) とする
2. $L(x_j) = F(x_i) - \sum_j \lambda_j g_j(x_j)$ をつくる
3. $\frac{\partial L}{\partial x_i} = \frac{\partial L}{\partial \lambda_j} = 0$ の連立方程式を解く

- ・ 束縛条件と同じ数の未知数を導入することで、変数すべてが独立に扱えるようになる
 - => 束縛条件が複雑な場合にも、簡単に解ける場合がある
- ・ $\{x_i\}$ に λ_j が入る形の解が容易に得られる場合が多い
 - => 束縛条件や他の方程式から λ_j を決める

**物理などの問題では、
 λ_j に物理的な意味のある量に対応することも多い**

Lagrangeの未定乗数法: 証明

$\{x_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, n$) の n 個の変数を持つ関数 $f(x_i)$ の極大、極小点を求める時、 $f(x_i)$ の微小変化 δf は

$$\delta f = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \delta x_i \quad (1)$$

と書ける。 $\{x_i\}$ が独立ならば全ての x_i について $\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0$ の連立方程式を求めればよい。

$\{x_i\}$ 間に束縛条件 $g(\{x_i\}) = 0$ がある場合、独立な変数の数は $n-1$ であり、 $\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0$ の独立な方程式 $n-1$ 個と $g(\{x_i\}) = 0$ の連立方程式を解けばよい。

Lagrangeの未定乗数法では、束縛条件に組み合わせて未知変数 λ を導入することで、 $\{x_i\}$ のすべてが独立変数であるかのように扱うことができる。束縛条件から

$$\delta g = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \delta x_i = 0 \quad (2)$$

が得られるので、式(1)にこの式の λ 倍したものを加えると、

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \right\} \delta x_i = 0 \quad (3)$$

が得られる。この式において λ を

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_n} \right) = 0 \quad (4)$$

を満たすようにとると、

$$\sum_{i=1}^{n-1} \left\{ \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \right\} \delta x_i = 0 \quad (5)$$

と変形される。ここで、 δx_n が他の δx_i で表されるとするならば、 $\delta x_1, \dots, \delta x_{n-1}$ は独立であるので、

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) = 0 \quad (i = 1, \dots, n-1) \quad (6)$$

を解けばいい。これに(4)の条件を入れると

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) = 0 \quad (i = 1, \dots, n) \quad (7)$$

を解けばよいことになる。

最大確率の分布: Lagrangeの未定乗数法

関数 $f(n_1, n_2, \dots, n_i) = \ln W = N(\ln N - 1) - \sum_i n_i (\ln n_i - 1)$ に関して、
2つの制約条件

$$g(n_1, n_2, \dots, n_i) = \sum_i n_i - N = 0,$$

$$h(n_1, n_2, \dots, n_i) = \sum_i e_i n_i - E = 0$$

のもと、極値をとる条件を求める。

制約条件のある最大化: ラグランジュの未定乗数法によって簡単に解ける
未知の定数, α, β (未定乗数) を使い、

$$F(n_1, n_2, \dots, n_i, \alpha, \beta) = f(n_1, n_2, \dots, n_i) - \alpha g(n_1, n_2, \dots, n_i) - \beta h(n_1, n_2, \dots, n_i)$$

を n_i で偏微分して極値となる時の n_i を求めれば良い。

$$F = N(\ln N - 1) - \sum_i n_i (\ln n_i - 1) - \alpha \left(\sum_i n_i - N \right) - \beta \left(\sum_i e_i n_i - E \right)$$

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = 0 \Rightarrow -\ln n_i - \alpha - \beta e_i = 0$$

$$\Rightarrow n_i = \exp(-\alpha - \beta e_i) \quad (4.22)$$

分配関数 (状態和)

$$n_i = \exp(-\alpha - \beta e_i) = \frac{N}{f} \exp(-\beta e_i) \quad (4.22, 24)$$

β と f は

$$\sum_i n_i = N \quad (4.16)$$

$$\sum_i e_i n_i = E \quad (4.19)$$

から決める

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

$$E = \langle e_i \rangle = \frac{N}{f} \sum_i e_i \exp(-\beta e_i) \quad (4.26)$$

(4.25)の両辺を β で微分

$$\frac{d(\ln f)}{d\beta} = \frac{df/d\beta}{f} = -\frac{\sum e_i \exp(-\beta e_i)}{\sum \exp(-\beta e_i)} = -\frac{E}{N} \quad (4.38)$$

$E = -N \frac{d(\ln f)}{d\beta}$: 分配関数の微分から物理量を計算できる

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)

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

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

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

(3.15)から、

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

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

$$\alpha = \frac{m}{2k_B T}$$
 (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

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

§ 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

Maxwell-Boltzmann分布

※ ほとんど独立な粒子 (全エネルギーが個々の粒子のエネルギーの和になる) の場合について導出された: 近似系

=> 調和振動子に限らない: $e_i = \frac{p_i^2}{2m} + U(r_i)$

粒子が i 番目の細胞の状態をとる (エネルギー e_i をもつ) 確率

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{1}{f} \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) \quad (4.29)$$

Maxwell-Boltzmann分布

$\exp(-\beta e_i)$: Boltzmann因子

=> 正準理論によって

任意の相互作用のある系に一般化される

熱力学関数: Helmholtzエネルギー

- Gibbs-Helmholtzの式

$$U = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_V \quad (2.30)$$

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

$$\beta = 1/k_B T \quad \Rightarrow \quad d\beta = -(1/k_B T^2) dT \quad \text{から}$$

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

$$d(-N k_B \ln f) = -E (dT / T^2) \quad (4.40)$$

系全体のエネルギー = 内部エネルギー ($E = U$) \Rightarrow (4.39)(4.40)を比較

$$\frac{F}{T} = -N k_B \ln f \quad (4.41)$$

$$\Rightarrow \mathbf{F = -N k_B T \ln f} \quad (4.42)$$

分配関数からHelmholtzエネルギーを計算できる

物性の計算手順

分配関数 f を計算

1. 分配関数の微分値として物性を計算

$$\text{例: } E = -N \frac{d(\ln f)}{d\beta}$$

2. ヘルムホルツエネルギー $F = -Nk_B T \ln f$ を計算

3. 他の自由エネルギー、熱力学関数を計算

4. 熱力学関数 (の微分) から物性を計算

§ 4.7 Boltzmannの原理

$$\ln W = \ln \frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_i!} \approx N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \quad (4.12,13,44)$$

$$n_i = \frac{N}{f} \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) \quad (4.24)$$

$$\rightarrow \ln W = N \ln f + \frac{\sum_i e_i}{k_B T} = -\frac{F}{k_B T} + \frac{E}{k_B T}$$

熱力学の式 $F = E - TS$ との対応から

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

エントロピー最大の法則 = 最も場合の数 W の多いマクロ状態が現れる

ボルツマンの原理

エントロピーの統計力学的定義を与える

単原子分子理想気体のHelmholtzエネルギー

1分子の運動エネルギー: $e = \frac{p^2}{2m}$

1分子の分配関数: $f = \sum_i \exp(-\beta e_i) = \int \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dx dy dz dp_x dp_y dp_z$

$$f = V(2\pi mk_B T)^{3/2}$$

N 分子の場合 $f^N = V^N (2\pi mk_B T)^{3N/2}$

Helmholtzエネルギー: n モルの場合 ($Nk_B = nR$)

$$F = -k_B T \ln f^N = -nRT \ln(V(2\pi mk_B T)^{3/2}) = -nRT \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln(2\pi mk_B T) \right]$$

$$\Rightarrow p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = nRT \frac{\partial \ln V}{\partial V} = \frac{nRT}{V} \quad (\text{状態方程式})$$

単原子分子理想気体のエネルギー—平均値

$$f = \int \exp(-\beta e) dr dp = V \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$

$$\begin{aligned} \langle e \rangle &= \frac{\int e \exp(-\beta e) dr dp}{\int \exp(-\beta e) dr dp} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln f \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right] = \frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{3}{2\beta} \end{aligned}$$

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

1自由度あたりの運動エネルギーの平均値

$$\langle e \rangle = \left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_y^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_z^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

$$\left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_y^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{p_z^2}{2m} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \quad \text{エネルギーの等分配則}$$

単原子分子理想気体のエントロピー

Helmholtzエネルギー: n モルの場合($Nk_B = nR$)

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

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

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

注意: 今までの議論は、分子が区別できるとして W を計算した。

分子が区別できない場合は分子の入れ替え $N!$ だけ f^N を重複して数えているので修正が必要
=> 後で説明 (修正 Boltzmann 分布)

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。

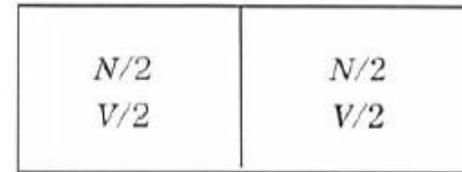
理想気体のHelmholtzエネルギー: $F = -Nk_B T \left[\ln \left\{ V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right\} \right] = U - TS = \frac{3}{2} Nk_B T - TS$

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

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。

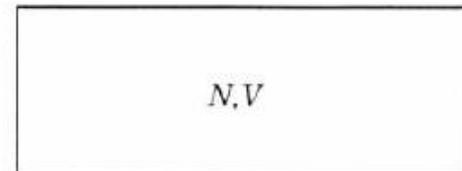
各粒子が占める体積は $V/2$ なので

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



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ネルギ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Maxwell-Boltzmann分布)

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

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

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

問題点: $W = \frac{N!}{n_1! \cdots n_i!}$ は、各粒子を区別できるとして計算している

例: 2粒子 $(r_1, p_1), (r_2, p_2)$ の位相空間 (r_1, p_1, r_2, p_2) を考える

$(r_1, p_1, r_2, p_2) = (r_a, p_a, r_b, p_b)$ と (r_b, p_b, r_a, p_a) の状態を別の状態を考えている

解決 (仮定): 同じ種類の原子や分子を区別することはできない
 W や f^N を $N!$ で割る必要がある

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

§ 5.1 古典分配関数の修正 (修正Maxwell-Boltzmann分布)

粒子を区別できる場合:

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

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

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

粒子を区別できない場合: f^N を $N!$ で割る必要がある

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

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

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

$V \Rightarrow V/N$ 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)

修正Maxwell-Boltzmann分布

川勝年洋、統計力学

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

N 個の分子が体積 V の2つの箱に仕切られた状態では

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

1. それぞれの部屋の**気体が異種類**の場合

仕切りを外すと、それぞれの分子が体積 $2V$ を満たす

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

となり、**エントロピーは増大**する

2. それぞれの部屋の**気体が同種類**の場合

仕切りを外すと、 $2N$ 個の分子が体積 $2V$ を満たすことになるので、

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

と、**エントロピーは変わらない**。

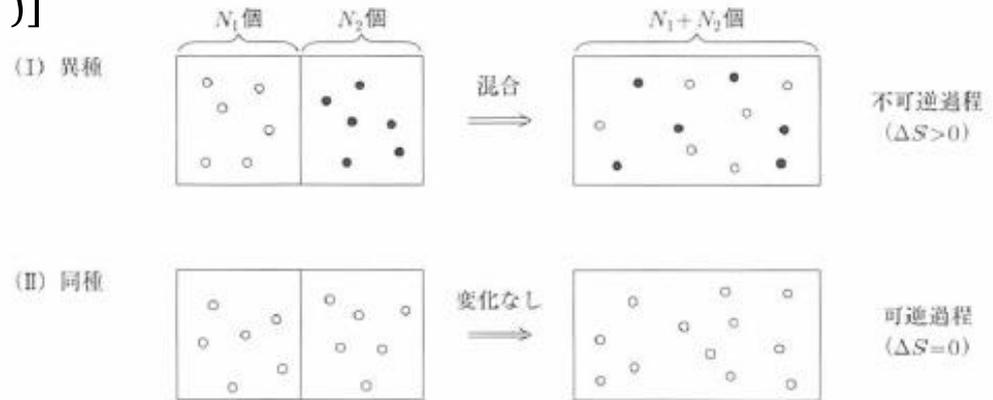


図 3.14 2種の気体の混合過程

(a) 異種の場合にはそれぞれの気体が拡散し非可逆過程になるが、(b) 同種の場合には巨視的な変化は生じない。

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

これまで出てきた分布関数のまとめ

1. Maxwellの速度分布関数

- ・ 理想気体
- ・ 分子間の相互作用はない $e = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2$

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

一般的な全エネルギー (ハミルトニアン)

$$e = \underbrace{\sum_i \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 + \sum_i U_{ex}(\mathbf{r}_i)}_{\text{個々の粒子のエネルギー}} + \underbrace{\sum_{i,j} U(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)}_{\text{粒子間の相互作用エネルギー}}$$

個々の粒子のエネルギー 粒子間の相互作用エネルギー

全エネルギーを粒子のエネルギーの和で書けない

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、それらが集まった統計集団 (Γ_0 空間) を考える

=> 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 $U_{ex}(r_i)$ (調和振動子のばね $U_{ex}(r_i) = \frac{m\omega^2}{2} |r_i - r_0|^2$ など) を考慮

$$e_i \cong \sum_i \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + U_{ex}(r_i) \right)$$

- ・ 粒子のエネルギーを (r_i, 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

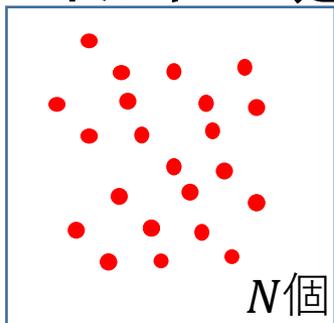
原則, 標準, 根本原理 + 正則 = 正準?

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

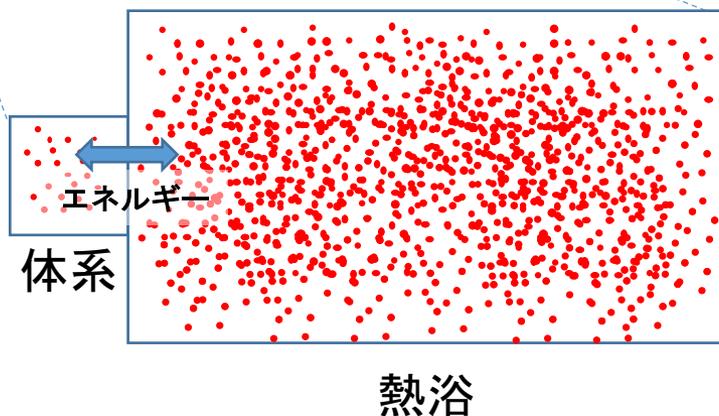
体系の状態= Γ 空間上の代表点

$2f$ 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

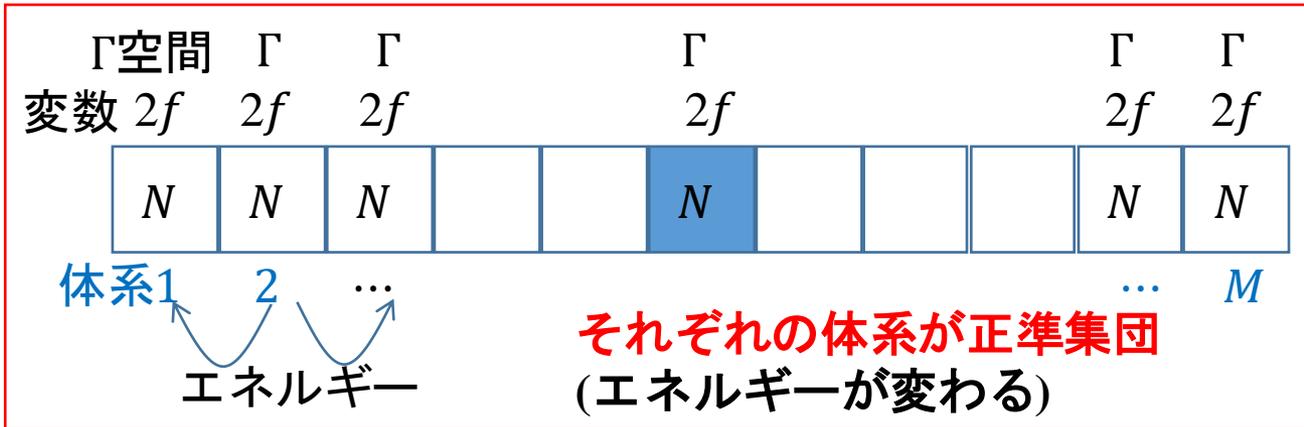


- ・ 大きな熱浴に接触し、
エネルギーのやりとりをする
- ・ 体系+熱浴の全エネルギーは保存:
全系は小正準集団
- ・ エネルギーのやり取りは全体の
エネルギーに比べごくわずか

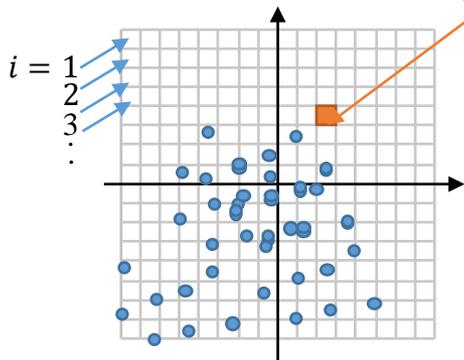
正準集団(カノニカルアンサンブル)

- 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

$$W = \frac{M!}{M_1! M_2! \dots M_i! \dots} \tag{6.1}$$

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

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 個のうちの一つがエネルギー 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

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

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

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

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

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、 $f = -1/(k_B T)$

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

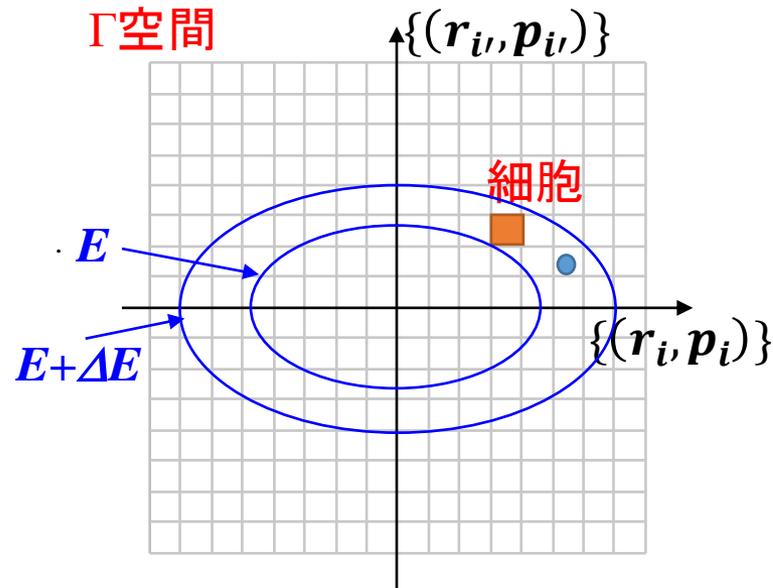
基本は Γ 空間

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)



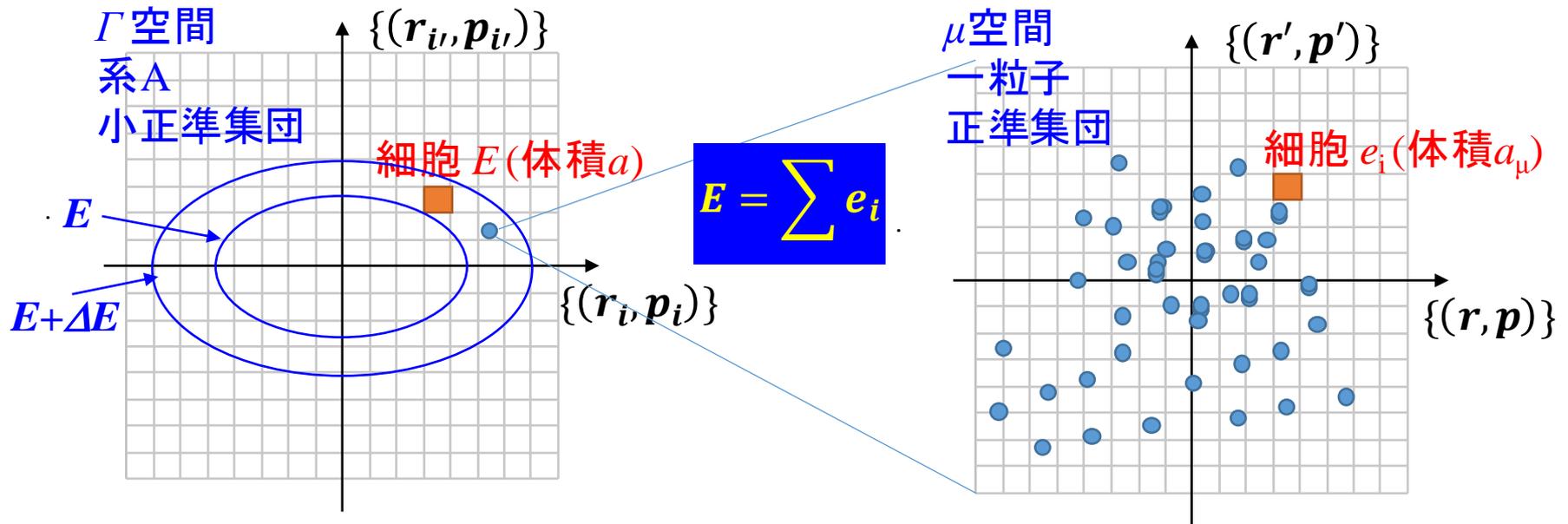
系Aが小正準集団だと、異なるエネルギーを持つ集団の出現確率は
分からない

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

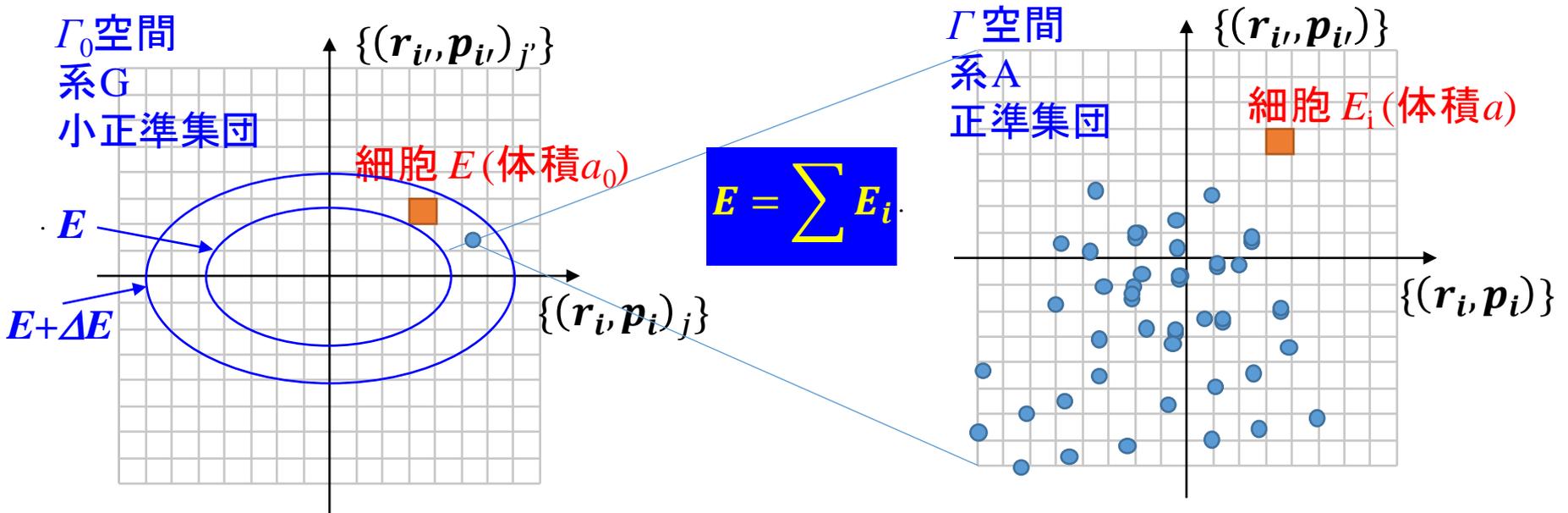
\Rightarrow 最大配置数の状態が観測される状態

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
 \Rightarrow 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



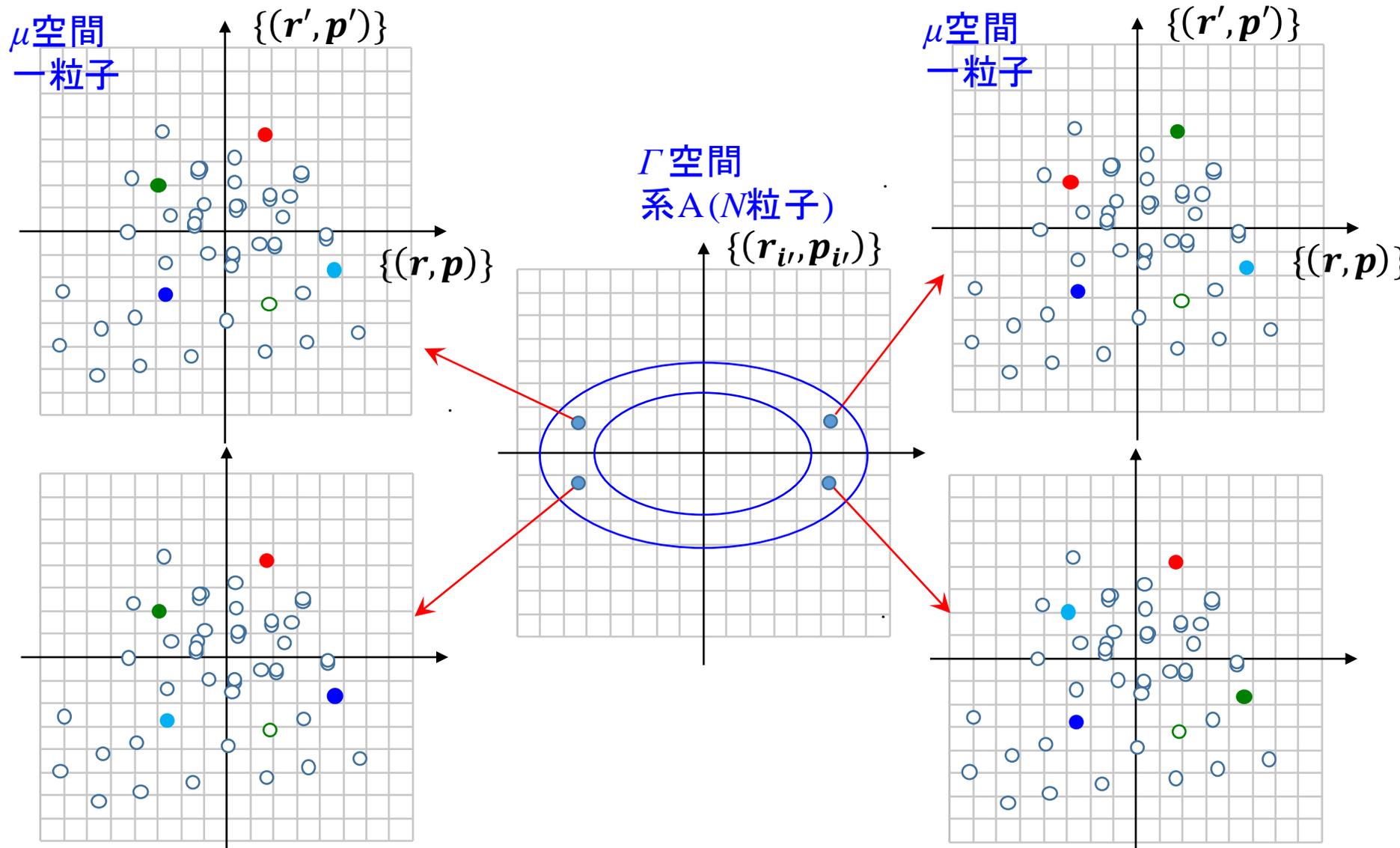
$\Rightarrow \Gamma$ 空間中の細胞 i に M_i 個の系Aが配置された状態の配置数 W
 $\Rightarrow \Gamma_0$ 空間中の異なる点に対応する: 同じ配置(状態)の全体積は $a_0 W$
等確率の原理: Γ_0 空間が小正準集団であれば、出現確率は $a_0 W$ に比例
 \Rightarrow **最大配置数の状態が観測される状態**

次元当たりの細胞の長さを l とする: 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



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 $H(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, t) = \sum_r \frac{1}{2m_i} |\mathbf{p}_i|^2 + V(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$

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

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

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

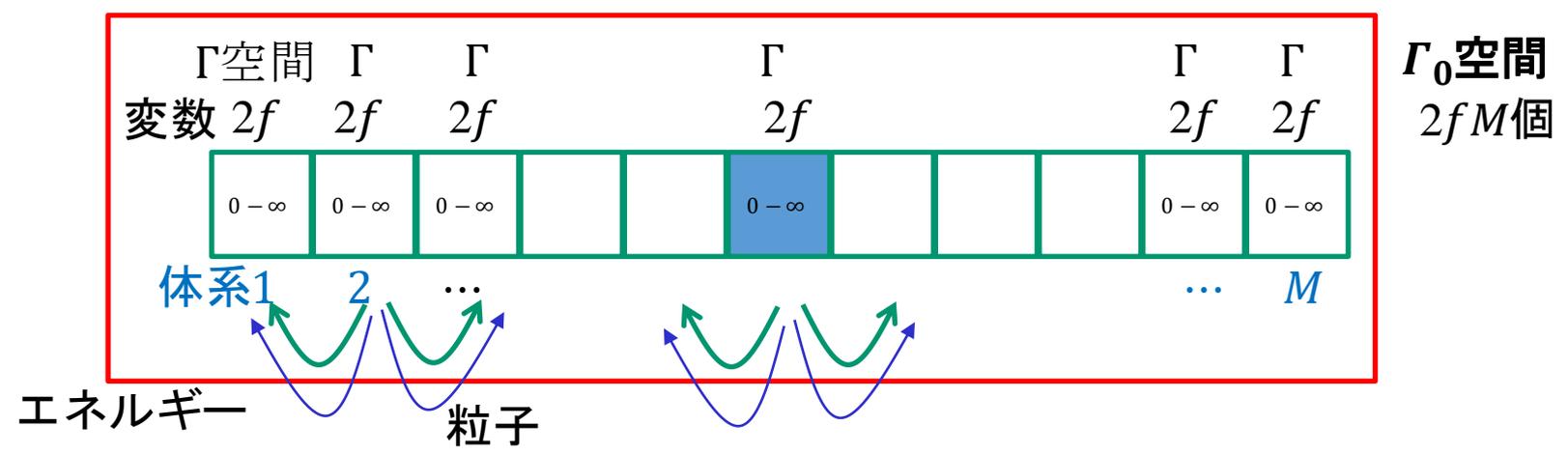
大正準集團

§ 6.3, 7.4 大正準集団の統計

小正準集団: N, E 一定 \Rightarrow 等確率の原理

正準集団: N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

大正準集団: μ, T 一定 (外系とエネルギー、粒子のやり取りがある)



細胞*i*

粒子数が*N*の時エネルギー $E_{N,i}$

この状態を取る体系の数 $M_{N,i}$

Γ_0 空間中での体積 = a^M

M 個の体系のうち、 N, i の状態を占める体系の数が $M_{N,i}$ である配置数

$$W = \frac{M!}{\prod_{N,i} M_{N,i}!} \tag{6.21}$$

Γ_0 空間での最大確率の分布

制約条件

- 体系の数一定 $\quad \quad \quad : \sum_{N,i} M_{N,i} = M \quad (6.22)$

- 全エネルギー一定 $\quad : \sum_{N,i} E_i M_{N,i} = E_0 \quad (6.23)$

- 全粒子数一定 $\quad \quad \quad : \sum_{N,i} N M_{N,i} = N_0 \quad (6.24)$

のもと、

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln \frac{M!}{\prod_{N,i} M_{N,i}!} = \ln M! - \ln \prod_{N,i} M_{N,i}! \\ &= \ln M! - \sum_{N,i} \ln M_{N,i}! \\ &= M(\ln M - 1) - \sum_{N,i} M_{N,i}(M_{N,i} - 1) \end{aligned}$$

を最大化

大正準分布

ラグランジュの未定乗数法:

$$F(M_{1,1}, \dots, M_{N,i}, \dots, \alpha, \beta, \gamma) = M(\ln M - 1) - \sum_{N,i} M_{N,i}(\ln M_{N,i} - 1) \\ - \alpha(\sum_{N,i} M_{N,i} - M) - \beta(\sum_{N,i} E_{N,i} M_{N,i} - E_0) - \gamma(\sum_{N,i} N M_{N,i} - N_0)$$

$$\frac{\partial F}{\partial M_{N,i}} = -\frac{\partial}{\partial M_{N,i}} (M_{N,i} \ln M_{N,i} - M_{N,i}) \\ - \alpha \frac{\partial}{\partial M_{N,i}} M_{N,i} - \beta \frac{\partial}{\partial M_{N,i}} E_{N,i} M_{N,i} - \gamma \frac{\partial}{\partial M_{N,i}} N M_{N,i} = 0$$

$$\text{※ } -\ln M_{N,i} + 1 - 1 - \alpha - \beta E_{N,i} - \gamma N = 0$$

$$\Rightarrow \ln M_{N,i} = -\alpha - \beta E_{N,i} - \gamma N$$

$$M_{N,i} = \exp(-\alpha - \beta E_{N,i} - \gamma N) = \exp(-\alpha) \exp(-\gamma N) \exp(-\beta E_{N,i})$$

$$\exp(-\alpha) = \frac{M}{Z_G}$$

$\exp(-\gamma) = \lambda^N$ と置き、

$$M_{N,i} = \frac{M}{Z_G} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) \quad (6.25)$$

大正準分布

$$\sum_{N,i} M_{N,i} = M \quad (6.22)$$

$$\Rightarrow \sum_{N,i} \frac{M}{Z_G} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) = M$$

$$\text{大分配関数: } Z_G = \sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) \quad (6.26)$$

体系が、粒子数 N を持ち、エネルギー E の状態を占める確率

$$\frac{M_{N,i}}{M} = \frac{1}{Z_G} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) = \frac{\lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})} \quad (6.27)$$

大正準分布

λ の意味: 化学ポテンシャル

$Z_G = \sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})$: 大分配関数

Boltzmann分布の導入と同様、 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ は温度に対応。 λ は?

$$\cdot p_{N,i} = \frac{M_{N,i}}{M} = \frac{\lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})} \quad (6.27)$$

から、

$$\text{エネルギーの平均値: } \langle E \rangle = \sum_{N,i} E_{N,i} p_{N,i} = \frac{\sum_{N,i} E_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}$$

$$\text{粒子数の平均値: } \langle N \rangle = \sum_{N,i} N p_{N,i} = \frac{\sum_{N,i} N \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}$$

・ 体積一定, $\beta \rightarrow \beta + d\beta$, $\lambda \rightarrow \lambda + d\lambda$

$$d(\ln Z_G) = \frac{1}{Z_G} dZ_G = \frac{-\sum_{N,i} E_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) d\beta + \sum_{N,i} N \lambda^{N-1} \exp(-\beta E_{N,i}) d\lambda}{Z_G}$$

$$d(\ln Z_G) = -\langle E \rangle d\beta + \langle N \rangle \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (6.28)$$

λ の意味: 活量と化学ポテンシャル

ギブス—デュエムの関係式 (p.51) より

$$d\left(\frac{pV}{T}\right) = Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) + \frac{U}{T^2}dT + \frac{p}{T}dV \quad (2.53)$$

体積一定の時

$$d\left(\frac{pV}{k_B T}\right) = Nd\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) + \frac{U}{k_B T^2}dT \quad (6.29)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad \Rightarrow \quad d\beta = -\frac{1}{k_B T^2}dT \quad \text{から}$$

$$d(\ln Z_G) = -\langle E \rangle d\beta + \langle N \rangle \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (6.28)$$

$$= \langle N \rangle d(\ln \lambda) + \frac{\langle E \rangle}{k_B T^2}dT \quad (6.30)$$

(6.29)と(6.30)を比較

$$\ln \lambda = \frac{\mu}{k_B T} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad \begin{array}{l} \text{活量 (溶液)} \\ \text{フガシティ (気体)} \end{array} \quad (6.31)$$

$$\frac{pV}{T} = k_B \ln Z_G \quad \Rightarrow \quad pV = k_B T \ln Z_G \quad (6.32)$$

活量 (フガシテイ)

坪村宏、化学平衡と平衡定数、化学と教育 p.722、46巻11号 (1998)

反応 $aA + bB \Rightarrow cC + dD$ の平衡定数

$$K = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (2)$$

- ・ 理想気体、理想溶液では C_i は化合物 i の分圧、濃度
- ・ 実在気体、実在溶液では フガシテイ、活量 a_i

【問題点】

log の引数は無次元でなければいけないが、(1)の K は単位を持つ。

注: 物理で log や exp などが出てくる場合、引数は標準値や単位を用いて無次元化されている。

グラフの y軸で伝導度 σ をプロットするとき、本来は $\log(\sigma / (\text{Scm}^{-1}))$ が正しい。

なぜか圧力の単位は atm、濃度の単位は mol/L。

活量は固体で1、気体で $p(\text{O}_2)$ によいのか？

坪村宏、化学平衡と平衡定数、化学と教育 p.722、46巻11号 (1998)

反応 $aA + bB \Rightarrow cC + dD$ の平衡定数

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad a_i \text{は化合物 } i \text{ の活量} \quad (1)$$

成分 a の化学ポテンシャル μ_a は、標準状態の μ_a^0 を用いて

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln(a_a) \quad (3)$$

と書ける。つまり、活量 a_a は標準状態を基準とした値であり、**標準状態の活量は $a_a = 1$ である。**

気体の場合は、 $a_a = p/p_0$ と、標準状態の圧力 p_0 を基準にするが、一般的に**標準状態の圧力を 1 とする**圧力単位を取るため、 f_a がその圧力単位での分圧になる。

平衡定数 K も本来は標準状態の濃度との比によって定義されるので、本来は無次元であるが、実際には圧力の単位を atm、濃度の単位を mol/L と使われている。

$$K = \frac{(C_C/C_0)^c (C_D/C_0)^d}{(C_A/C_0)^a (C_B/C_0)^b}$$

参考: 第一原理量子計算による相安定性計算

粒子 a の化学ポテンシャルの定義:

$$\mu_a = \left(\frac{\partial G}{\partial N_a} \right)_{T,p,(N_a \text{ 以外})}$$

第一原理量子計算: 全エネルギーを計算 ($U, H \sim G$)

熱平衡: $G = \sum_a n_a \mu_a$

G : 自由エネルギー

μ_a 化学種 a の化学ポテンシャル、 n_a は化学種 a の数
 a には原子の他、電子を含む ($\mu_e = E_F$)

化学ポテンシャルを標準状態からの差 $\Delta\mu_M$ で表すと便利

0 K: $H_A(T, p, N_a) = \sum_A (E_A + PV_A) = \sum_a n_a \mu_a$

相 A, B 間の化学平衡: $\mu_{a,A} = \mu_{a,B}$

相 A が安定相 (平衡相) である条件:

与えられた組成に対して、 G が最小になる

参考: 第一原理量子計算による相安定性計算

1. SrTiN₂の例: 可能性のある相: Sr, Ti, N₂, SrN, Sr₂N, SrN₂, SrN₆, TiN, Ti₂N, など

2. 熱力学条件: 自由エネルギー = 構成元素の化学ポテンシャルの和

例: $\Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_{Ti} + 2\Delta\mu_N = \Delta H_{SrTiN_2}$ (量子計算で求められる)

$\mu_e = \mu_e^0 + \Delta\mu_e$: 元素 e の化学ポテンシャル (μ_e^0 は単体の化学ポテンシャル)

化学ポテンシャルは合成条件におけるパラメータ: 計算結果は μ_e に関するマップになる

3. 自由エネルギー (計算されるのは一般的にエンタルピー) に関する相安定条件

$$\Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_{Ti} + 2\Delta\mu_N = \Delta H_{SrTiN_2} = -5.87\text{eV} < 0$$

2. 異相として単体が析出しない条件

$$\Delta\mu_{Sr} < 0 \text{ ①}, \Delta\mu_{Ti} < 0 \text{ ②}, \Delta\mu_N < 0 \text{ ③}$$

3. 他の異相が出現しない条件:

$$2\Delta\mu_{Ti} + \Delta\mu_N < \Delta H_{Ti_2N} \text{ ④}$$

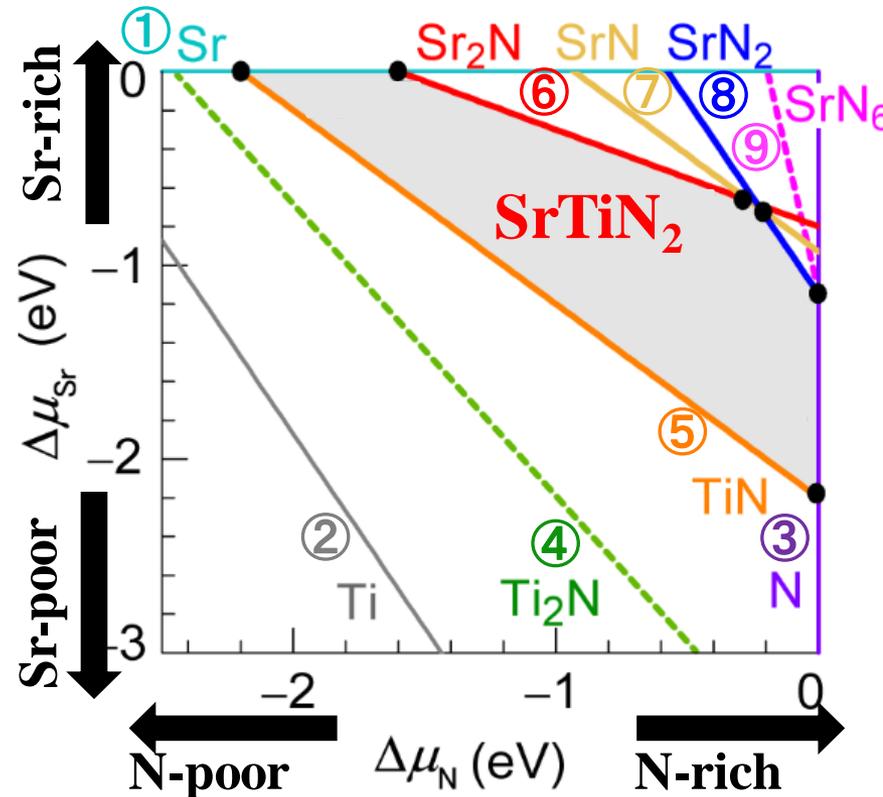
$$\Delta\mu_{Ti} + \Delta\mu_N < \Delta H_{TiN} \text{ ⑤}$$

$$2\Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_N < \Delta H_{Sr_2N} \text{ ⑥}$$

$$\Delta\mu_{Sr} + \Delta\mu_N < \Delta H_{SrN} \text{ ⑦}$$

$$\Delta\mu_{Sr} + 2\Delta\mu_N < \Delta H_{SrN_2} \text{ ⑧}$$

$$\Delta\mu_{Sr} + 6\Delta\mu_N < \Delta H_{SrN_6} \text{ ⑨}$$



大正準分布・大分配関数: まとめ

$$\lambda = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad (6.31) \quad \Rightarrow \quad \lambda^N = \exp(N\beta\mu)$$

大正準分布 温度 T 一定、エネルギーと粒子数が変化する系の平衡分布

$$p_{N,i} = \frac{M_{N,i}}{M} = \frac{\lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})} = \frac{\exp \beta(\mu N - E_{N,i})}{\sum_{N,i} \exp \beta(\mu N - E_{N,i})} \quad (6.33)$$

大分配関数

$$Z_G = \sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) = \sum_{N,i} \exp \beta(\mu N - E_{N,i}) \quad (6.34)$$

熱力学ポテンシャル Ω

$$d(\ln Z_G) = -\langle E \rangle d\beta + \langle N \rangle \frac{d\lambda}{\lambda}$$

$$Z_G = \exp[-\beta\Omega(V, T, \mu)] \quad (6.42)$$

$\Omega(V, T, \mu) = -k_B T \ln Z_G$: 熱力学ポテンシャル

$pV = k_B T \ln Z_G$ (6.32) に (6.42) を代入

$$pV = k_B T [-\beta\Omega(V, T, \mu)] \quad \Rightarrow \quad \Omega = -pV \quad (6.43)$$

$$d\Omega = -pdV - Vdp \quad (6.44)$$

ギブス-デュエムの関係 $Nd\mu + SdT - Vdp = 0$ と (6.44) から

$$d\Omega = -pdV - Nd\mu - SdT$$

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} \quad (6.45)$$

$$p = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad (6.46)$$

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad (6.47)$$

古典統計力学の応用

- 正準理論 (古典統計力学) の応用

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

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

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

2. $E(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ あるいは E_i を書き下す

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

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

4. 分配関数の微分として物理量を導出

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

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

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

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) あたりに計算 :

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

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

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

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

自由度 (x, p) ごとに分けて計算しなおしてみる

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

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

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

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

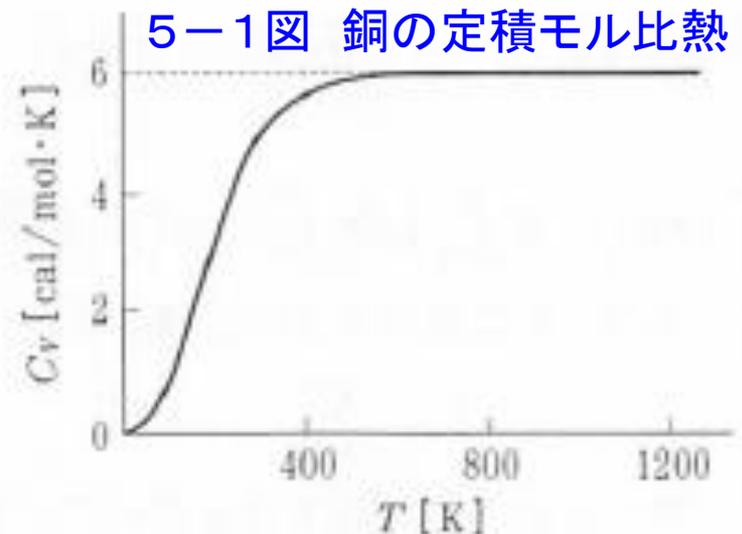
デュロンプティの法則

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)

- ・ 室温で実測によく一致
- ・ 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 ($E_1 = -\mu B, E_2 = \mu B$)

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

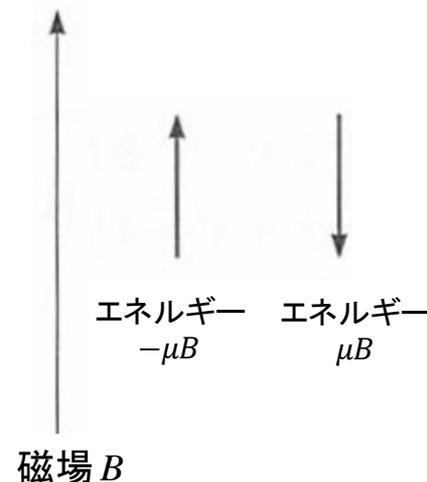
磁気モーメントの統計平均

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

$\beta\mu B \ll 1$ のときは

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

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

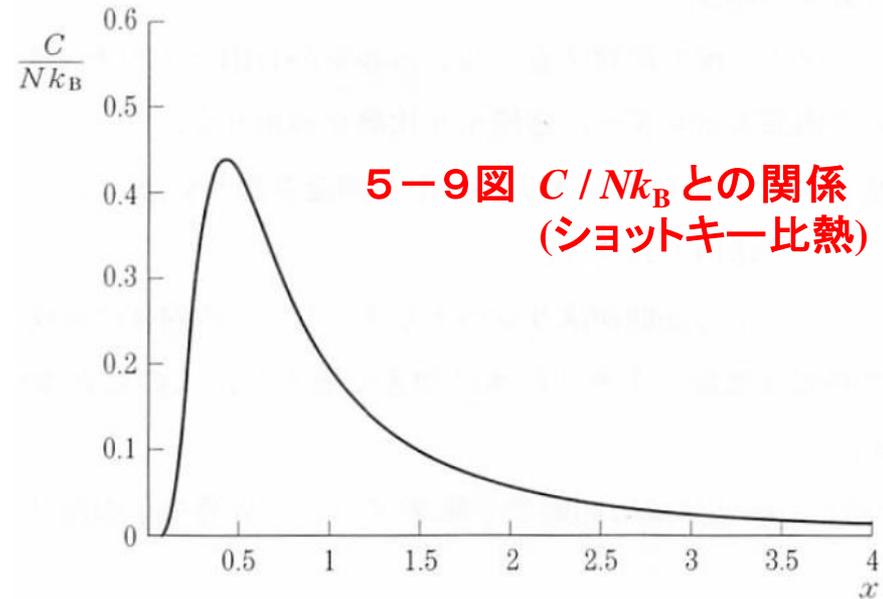
$$\langle \mu \rangle = \mu \frac{\sinh(\beta\mu H)}{\cosh(\beta\mu H)} = \left(\mu \frac{e^{2\beta\mu H} - 1}{e^{2\beta\mu H} + 1} \right) \sim \frac{1}{k_B T} \mu^2 H \quad (\beta\mu H \ll 1)$$

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

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

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

量子統計力学の基礎

- スピンと量子統計
- ボース分布とフェルミ分布
- 正準集団
- 大正準集団
- 分子の内部自由度
- 分子の振動と回転

量子力学の基本

1. 物理量はすべて「演算子」である (C数も演算子の一種)
2. 共役な物理量 \hat{A}, \hat{B} は交換関係 $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = i\hbar$ を満たす
3. 物理量 P が固有値方程式 $\hat{P}|\varphi_P\rangle = P|\varphi_P\rangle$ (P は実数) を満たすとき、 $|\varphi_P\rangle$ を \hat{P} の固有関数あるいは固有状態、 P を固有値と呼ぶ。
* P が実数となるためには、 \hat{P} はエルミート演算子
 $\hat{P} = \hat{P}^{t*}$ である必要がある: 「 \hat{P} はオブザーバブル」
4. \hat{P} がオブザーバブルであれば、固有状態で \hat{P} を測定したときの値は必ず P になる ($\langle\varphi_P|\hat{P}|\varphi_P\rangle = P$)。
5. \hat{P} がオブザーバブルでない場合、 \hat{P} の測定値は確率でしか得られず、多数の測定をした期待値は $\langle\varphi_P|\hat{P}|\varphi_P\rangle$ になる。

系の固有状態

1. ハミルトニアン \hat{H} が定常状態の Schrödinger 方程式 $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ を満たすとき、 $|\Psi\rangle$ を系の固有関数あるいは固有状態、 E を固有エネルギーと呼ぶ。

量子力学の基本

固有値方程式を解いた解(固有状態)は、「良い量子数」によって指定される

⇒ 系の状態は「良い量子数」によって指定される

良い量子数の例:

自由並進運動: p_x, p_y, p_z (k_x, k_y, k_z)

調和振動子: n

3次元井戸型ポテンシャル: n_x, n_z, n_y

水素原子: n, l, m

スピンを考慮する場合: n, l, m, s

Schrödinger方程式

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

交換関係 $\hat{x}_i \hat{p}_{x,i} - \hat{p}_{x,i} \hat{x}_i = i\hbar$  $\hat{x}_i = x_i, \hat{p}_{x,i} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i}$

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

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \quad \text{Schrödinger方程式}$$
$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum \nabla_i^2 + V(\{\mathbf{r}_i\}) \right\} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$$

粒子の力学方程式を量子化:

N 個の粒子の位置 $\{\mathbf{r}_i\}$ に関する方程式

E は H 演算子の固有値: 全エネルギー

Ψ : $|\Psi|^2$ が電子密度分布

一電子Schrödinger方程式

Schrödinger方程式

波動関数

全エネルギー

$$H(\{\mathbf{r}_i\})\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) \quad \Psi(\{\mathbf{r}_i\}) \quad E$$

変数分離 $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\varphi_N(\mathbf{r}_N)$

$$H(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum h_j(\mathbf{r}_j)$$

制約条件 $\int |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1 \Rightarrow$ 未定乗数 ε

一電子Schrödinger方程式: Hartree方程式

(より近似が高いのは Hartree-Fock方程式)

$$h_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_m \frac{Z_m}{r_{im}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_m \int \frac{\varphi_m^*(\mathbf{r}_m)\varphi_m(\mathbf{r}_m)}{r_{im}} d\mathbf{r}_m$$

$$h_i\varphi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}_i): \text{平均場近似ではすべての } h_i \text{ は同じ}$$

解釈 (注: ε_i は束縛条件 $\int |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1$ に関する未定乗数)

ε_i : 電子のエネルギー準位

φ_i : 一電子の波動関数

多粒子系の量子力学的取り扱い

量子方程式:

電子: 古典力学のハミルトニアンを量子化 (Schrödinger方程式)

光子 (フォトン): Maxwellの方程式を量子化

格子振動 (フォノン): 波動方程式を量子化

(第一)量子化: 古典論の物理量に量子論の交換関係を適用すること

正確な方法: 全粒子に対する量子方程式を解き、
全粒子系の波動関数とエネルギー固有値を扱う

例: 電子の場合

$$H\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) \Rightarrow E_j, \Psi_j(\{\mathbf{r}_i\})$$

粒子の配置は解に含まれている。計算量が膨大



一粒子方程式の解 \Rightarrow 粒子ごとの状態 (エネルギー準位、波動関数)

$$h_i\varphi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}_i)$$

$$\Rightarrow \varepsilon_j, \varphi_j(\mathbf{r}_i), \Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\varphi_N(\mathbf{r}_N)$$

多粒子系の量子力学的取り扱い

一粒子方程式の解 \Rightarrow 粒子ごとの状態 (エネルギー準位、波動関数)

$$h_i \varphi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r}_i) \Rightarrow \varepsilon_i, \varphi_i(\mathbf{r}_i), \Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_N(\mathbf{r}_N)$$



粒子の配置 (どの状態にいくつ粒子を配置するか) を考える必要

- ・ Fermi粒子とBose粒子の違いを考慮

- ・ $\Psi(\mathbf{r})$ は電子の入れ替えに対する対称性を満たす必要がある

電子の場合: 1回の電子対の入れ替えに対して反対称

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) - \varphi_a(\mathbf{r}_2) \varphi_b(\mathbf{r}_1) \text{ など}$$

フォトン、フォノンの場合: 1回の粒子対の入れ替えに対して対称

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = \varphi_a(\mathbf{r}_1) \varphi_b(\mathbf{r}_2) + \varphi_a(\mathbf{r}_2) \varphi_b(\mathbf{r}_1) \text{ など}$$

量子統計力学 (基礎) の仮定:

- ・ 他の電子の配置が一電子状態に影響を与えない : 電子相関が弱い

- ・ 全エネルギーが一電子エネルギーの和で近似できる: 相互作用が弱い

§ 7.1 スピンと量子統計

- 量子力学の「物理的状态」は「量子数」で決定される

自由電子 : 波数 $k = (k_x, k_y, k_z)$

孤立原子内の電子: 主量子数 n , 方位量子数 l , 磁気量子数 m

スピン量子数 s — 相対論的量子力学で出てくる粒子の内部自由度

- ボース粒子**: 整数のスピンをもつ粒子

- 全波動関数は2つの粒子の入れ替えで符号を変えない(対称)
- 同じ状態を複数の粒子が占めることができる
- ボース統計に従う

例: ${}^4\text{He}$ などの原子核、フォノン、光子、マグノン、重力子

- フェルミ粒子**: 半整数のスピンをもつ粒子

- 全波動関数は2つの粒子の入れ替えで符号を変える(反対称)
- 同じ状態を占めることができるのは0個か1個の粒子のみ
- フェルミ統計に従う

例: ${}^1\text{H}$, ${}^3\text{He}$ などの原子核、電子、中性子、ミューオン

粒子の交換に対する波動関数の対称性

量子力学の要請

- ボース粒子 : 粒子の交換に対する波動関数が**対称**

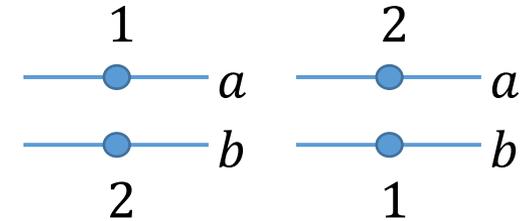
$$\psi = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)$$

$$1と2を入れ替え:\psi_a(2)\psi_b(1) + \psi_a(1)\psi_b(2) = \psi$$

- フェルミ粒子: 粒子の交換に対する波動関数が**反対称**

$$\psi = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)$$

$$1と2を入れ替え:\psi_a(2)\psi_b(1) - \psi_a(1)\psi_b(2) = -\psi$$



2粒子状態

1と2が同じ状態を占める場合 ($a = b$)

- ボース粒子: $\psi = \psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_a(2)\psi_a(1) = 2\psi_a(1)\psi_a(2) \neq 0$ になる位置がある
(物理的意味を持つ)

- 一つの1粒子状態を何個の粒子でも占めることができる

- フェルミ粒子: 常に $\psi = \psi_a(1)\psi_a(2) - \psi_a(2)\psi_a(1) = 0$ (物理的意味を持たない)

- 一つの1粒子状態を占めることができるのは1個の粒子のみ (パウリの排他律)

量子数の組 r で指定される 1粒子状態を何個の粒子が占められるか

- ボース統計 : $n_r = 0, 1, 2, \dots$ (7.7a)

- フェルミ統計 : $n_r = 0, 1$ (7.7b)

- 全粒子数 : $N = \sum_r n_r$ (7.8)

- 全エネルギー: $E = \sum_r e_r n_r$ (7.9) (粒子が独立な場合)

§ 7.2 ボース分布とフェルミ分布

等重率(等確率)の原理 (エルゴード仮説)

古典統計: 孤立した平衡状態の系について、位相空間で一定のエネルギー幅 ΔE で同じ体積を占める微小状態はどれも等しい確率で現れる

量子統計: 不確定性原理のため、物理状態は位相空間の一点に定まらない。
物理的状態は量子方程式の「固有状態」として決まる
=> すべてのエネルギー固有状態が等確率で出現する

- 1 粒子状態のエネルギー準位が
ほぼ同じグループに分ける
(古典統計力学での細胞に相当)

- i : グループ番号

- 配置数 W が最大になる g_i, n_i

- 制約条件

$$N = \sum_i n_i \quad (7.14a)$$

$$E = \sum_i e_i n_i \quad (7.14b)$$

1粒子状態のエネルギー準位



⋮

グループ
 i

g_i 個の準位に
 n_i 個の粒子を
分配

e_i : エネルギー
 g_i : 準位数
(縮重度)

⋮

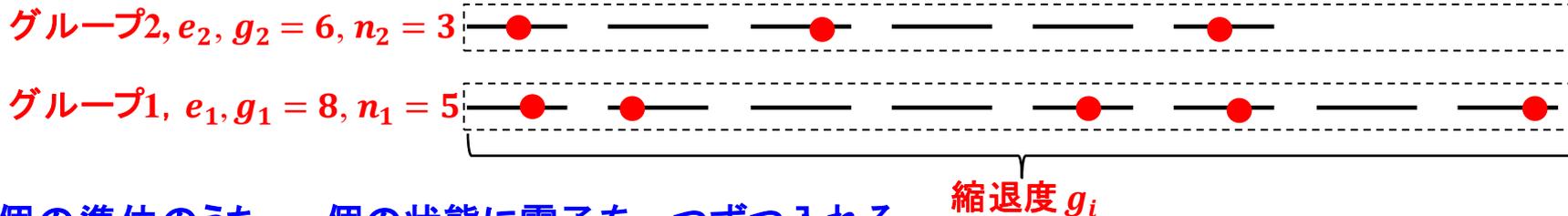
1

g_1 個の準位に
 n_1 個の粒子を
分配

n_i : 粒子数

Fermi-Dirac統計

N 個の粒子が作る準位のグループ $i = 1, 2, \dots$ (縮重度 g_i) を考える。
準位のそれぞれに0個あるいは1個の粒子が入れる



g_i 個の準位のうち、 n_i 個の状態に電子を一つずつ入れる

グループ i 内の配置数: g_i 個から n_i 個を選ぶ

グループ内の配置

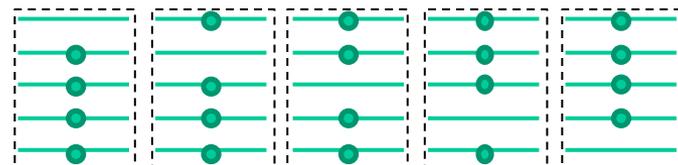
$$W_i = g_i C_{n_i} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (7.10)$$

$$\text{全グループの配置数: } W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (7.11)$$

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_i \ln \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \\ &= \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i)] \quad (7.22) \end{aligned}$$

Stirlingの公式: $\ln g_i! \sim g_i (\ln g_i - 1)$

全エネルギー E 、全粒子数 N の制約を未定乗数法で入れて最大配置数の分布をとる:



グループ内の配置
 $g_i = 5, n_i = 4$ の場合

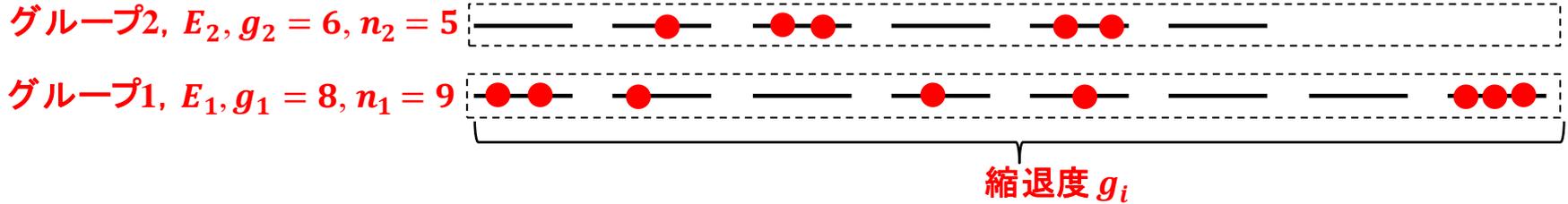
$$\frac{5!}{4!(5-4)!} = \frac{5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1} = 5$$

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

(7.26) Fermi-Dirac分布 (Fermi分布)

Bose-Einstein統計: 教科書の数え方

N 個の粒子が作る準位のグループ $i = 1, 2, \dots$ (縮重度 g_i) を考える。
準位のそれぞれに 0 個以上の粒子が入れる



g_i 個の準位 k に粒子を複数配置し、合計粒子数が n_i に等しい (束縛条件)

グループ i 内の配置数: 合計粒子数 n_i

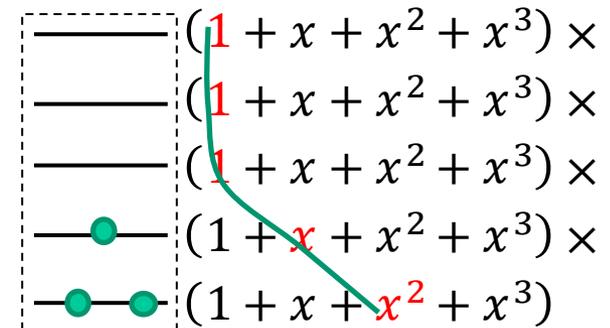
$$W_i = \sum_{k=0}^{g_i} \sum_{n_k=0, \sum n_k = n_i}^{\infty} 1$$

どうやって数えるか

- $(a_0 1 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots)$ の x^k の係数 a_k を、準位 k を占める粒子数と考えよう。
- 準位 $k = 1, 2, 3, \dots$ を $n_k = n_1, n_2, n_3, \dots$ 個の粒子が占める配置数状態は、 $(1 + x + x^2 + \dots)^{g_i}$ の x^{n_i} ($n_i = \sum n_k$) の係数 a_{n_i} に等しい
- $1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x} \Rightarrow (1 + x + x^2 + \dots)^{g_i} = \frac{1}{(1-x)^{g_i}}$

例: x^3 の係数を調べる

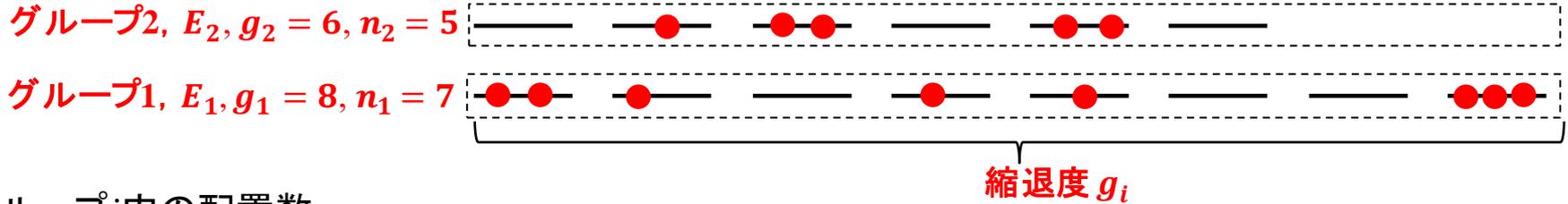
$$g_i = 5 \quad n_i = 3$$



占有数 0 1 2 3

Bose-Einstein統計: 教科書の数え方

N 個の粒子が作る準位のグループ $i=1, 2, \dots$ (縮重度 g_i) を考える。
準位のそれぞれに0個以上の粒子が入れる



グループ i 内の配置数:

準位 $k=1, 2, 3, \dots$ を $n_k = n_1, n_2, n_3, \dots$ 個の粒子が占める状態の場合の数は、 $(1+x+x^2+\dots)^{g_i}$ の x^{n_i} ($n_i = \sum n_k$) の係数に等しい

$$1+x+x^2+\dots = \frac{1}{1-x} \quad \Rightarrow \quad (1+x+x^2+\dots)^{g_i} = \frac{1}{(1-x)^{g_i}}$$

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

マクローリン展開 $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} x^n$

$$\frac{f^{(n)}(0)}{n!} = \frac{g_i(g_i+1)\dots(g_i+n-1)}{n!} = \frac{(g_i+n-1)!}{n!(g_i-1)!} \quad (7.12)$$

全体の配置数: $W = \prod_i \frac{(g_i+n_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!} \quad (7.13) \xrightarrow{g_i, n_i \gg 1} \prod_i \frac{(g_i+n_i)!}{n_i!g_i!}$

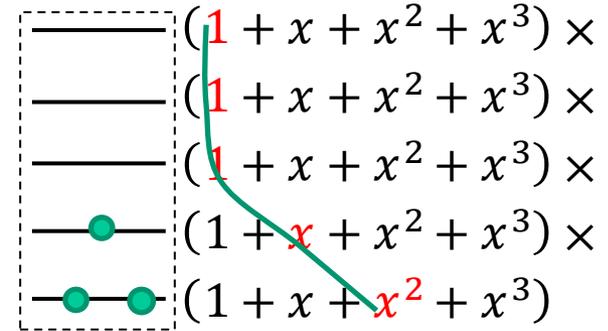
$$\ln W = \sum_i [\ln(g_i+n_i)! - \ln n_i! - \ln g_i!] = \sum_i [(g_i+n_i) \ln(g_i+n_i) - n_i \ln n_i - g_i \ln g_i] \quad (7.15)$$

全エネルギー E 、全粒子数 N の制約を未定乗数法で入れて最大配置数の分布をとる:

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

(7.20) Bose-Einstein分布 (Bose分布)

例: x^3 の係数を調べる
 $g_i = 5 \quad n_i = 3$



占有数 0 1 2 3

Bose-Einstein統計: 重複組み合わせを利用

重複組み合わせを使う: <https://mathtrain.jp/tyohukuc>

ゼロから学ぶ統計力学、加藤岳生 (講談社 2013) p. 92~

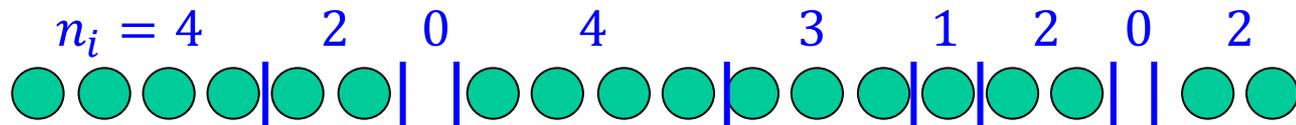
グループ内の配置数

g_i 個の準位に n_i 個を配置する (同じ準位に複数配置できる)

$\Rightarrow n_i$ 個の粒子を並べ、 g_i 個のグループに分ける。

$\Rightarrow n_i$ 個の粒子と $(g_i - 1)$ 個の仕切りを並べることと等価

$g_i = 9$ 仕切りの数 $g_i - 1 = 8$



$$W_i = g_i H_{n_i} = n_i + g_i - 1 C_{n_i} = \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (7.13) \xrightarrow{g_i, n_i \gg 1} W = \prod_i \frac{(g_i + n_i)!}{n_i! g_i!}$$

Bose-Einstein統計: 重複組み合わせを利用

$$W_i = g_i H_{n_i} = n_i + g_i - 1 C_{n_i} = \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (7.13) \xrightarrow{g_i, n_i \gg 1} \prod_i \frac{(g_i + n_i)!}{n_i! g_i!}$$

- 全体の配置数

$$W = \prod_i \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (7.13) \xrightarrow{g_i, n_i \gg 1} \prod_i \frac{(g_i + n_i)!}{n_i! g_i!}$$

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_i [\ln(g + n)! - \ln n! - \ln g!] \\ &= \sum_i [(g + n) \ln(g + n) - n \ln n - g \ln g] \end{aligned} \quad (7.15)$$

- 制約条件

$$\begin{aligned} \text{全エネルギー一定} &: E = \sum e_i n_i \\ \text{全粒子数一定} &: N = \sum n_i \end{aligned} \quad (7.14)$$

- ラグランジュの未定乗数法 $\Rightarrow \frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta e_i} - 1}$ (7.20)

Planck分布

Bose-Einstein分布 (Bose分布)

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta e_i} - 1} \quad (7.20)$$

光子のように、Bose粒子の**全粒子数が一定でない場合**

$N = \sum_i n_i$ (7.14a) の条件が外れる

$\Rightarrow \alpha$ の項が消える

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta e_i} - 1} \quad (7.21) \quad \text{Planck分布}$$

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

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

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

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

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

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

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

$V = \text{一定}$ で、(7.31) と (7.32) を比較

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

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

α, β の物理的な意味

古典統計の場合と同じ論理展開

• 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

- $F(n, g) = g \ln g - n \ln n - (g - n) \ln(g - n)$

- $\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_g = \ln(g - n) - n \ln n$

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

- $\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta e_i + 1}} \quad (7.26) \Rightarrow \ln \frac{g_i - n_i}{n_i} = \alpha + \beta e_i$

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

- $\sum_i dn_i$: α, β の変化に伴う全粒子数の変化 dN

- $\sum_i e_i dn_i$: 体積一定であれば1粒子状態のエネルギー準位は変わらない ($de_i = 0$) ので、全エネルギーの変化 dE に等しい

$$d(\ln W) = \alpha dN + \beta dE \quad (7.30)$$

α, β の物理的な意味、Boltzmannの原理

$d(\ln W) = \alpha dN + \beta dE$ (7.30) から

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

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

$V = \text{一定}$ で、(7.31) と (7.32)を比較

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

$$TdS = \frac{1}{\beta} d(\ln W) \Rightarrow S = \frac{1}{\beta T} \ln W \Rightarrow S = k_B \ln W \quad (7.33)$$

ボルツマンの原理

$$\mu = -\frac{\alpha}{\beta} \Rightarrow \alpha = -\beta\mu \quad (7.34)$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta e_i} + 1} \quad (7.26) \Rightarrow \frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu)} + 1} \quad (7.35)$$

•ボース統計の場合 $\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu)} - 1}$ (7.36)

統計分布関数: まとめ

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu)} \mp 1} \quad (7.27)$$

符号 $-$: Bose-Einstein分布

符号 $-$, $\mu=0$: Plank分布

符号 $+$: Fermi-Dirac分布

$e^{\beta(e_i - \mu)} \gg 1$: Maxwell-Boltzmann分布

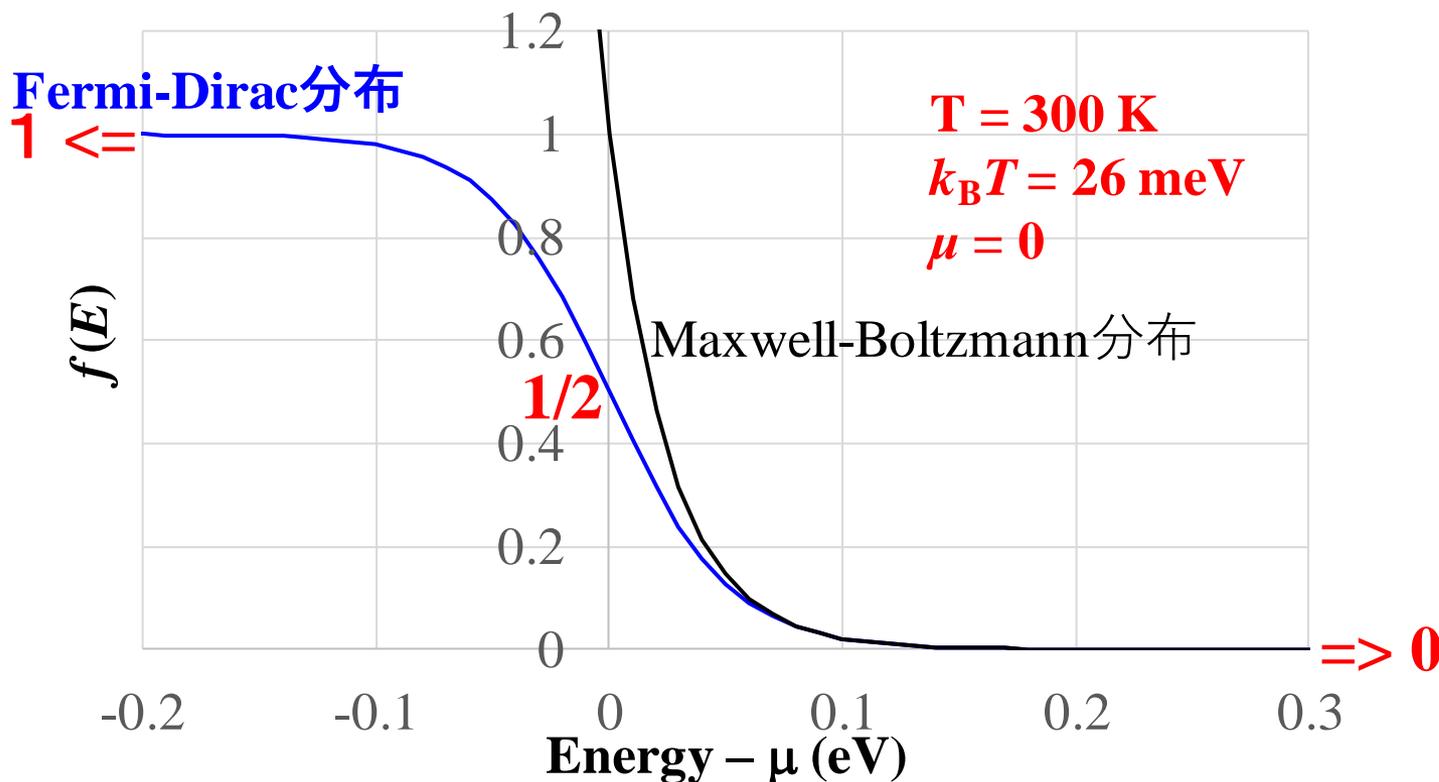
$$\frac{n_i}{g_i} = e^{-\beta(e_i - \mu)}$$

Fermi-Dirac分布関数

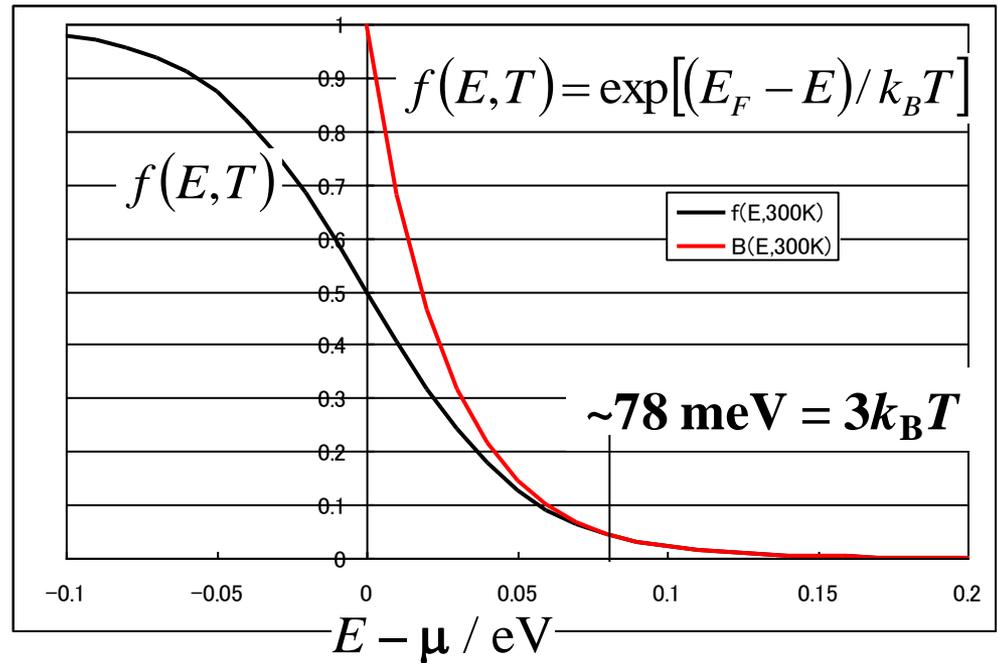
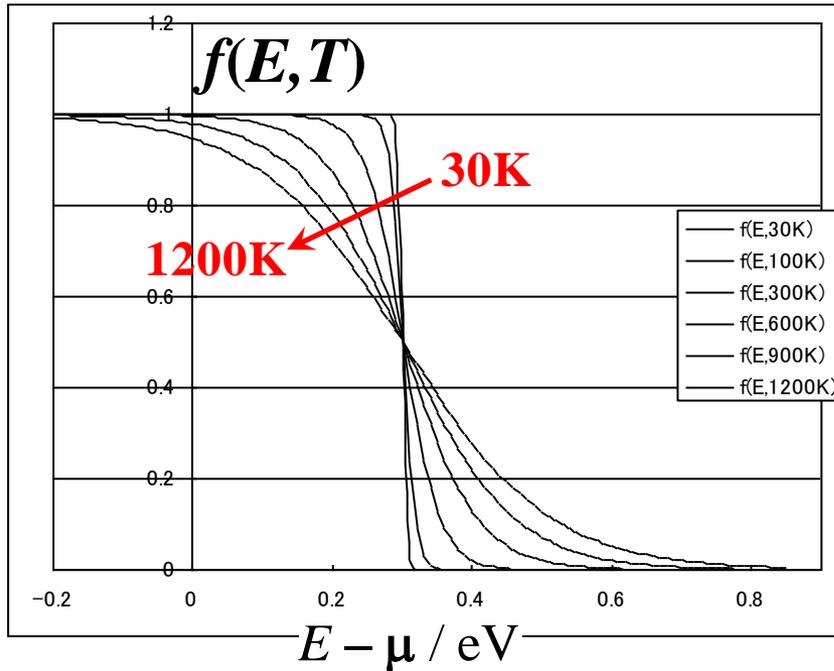
Fermi-Dirac分布:
$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1}$$

- $E - \mu = 0$ で $f(E) = 1/2$
- $E - \mu \Rightarrow -\infty$ で $f(E) = 1$: 絶対 0 K において、 $E < \mu$ の準位はすべて被占有
- $E - \mu \Rightarrow +\infty$ で $f(E) = 0$: 絶対 0 K において、 $E > \mu$ の準位はすべて非占有
- $(E - \mu) / k_B T \gg 1$ の場合: Maxwell-Boltzmann近似に漸近 (古典領域)

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



Fermi-Dirac分布関数



$$f(E, T) \Rightarrow 1$$

$$(E - E_F \ll k_B T)$$

$$f(E, T) = 1/2$$

$$(E = E_F)$$

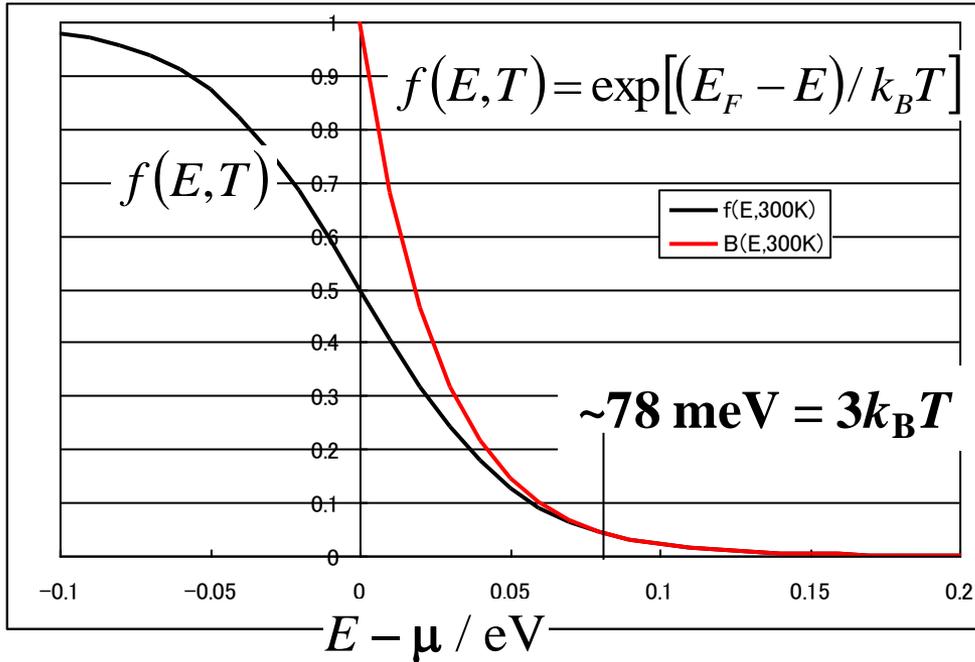
$$f(E, T) = \exp[(E_F - E)/k_B T] \Rightarrow 0 \quad (E - E_F \gg k_B T)$$

$(E - E_F)/k_B T$ 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」

⇔ 「統計的に縮退した電子ガス」

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

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

縮退した電子ガス: Fermi-Dirac 分布を使わないといけない場合

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

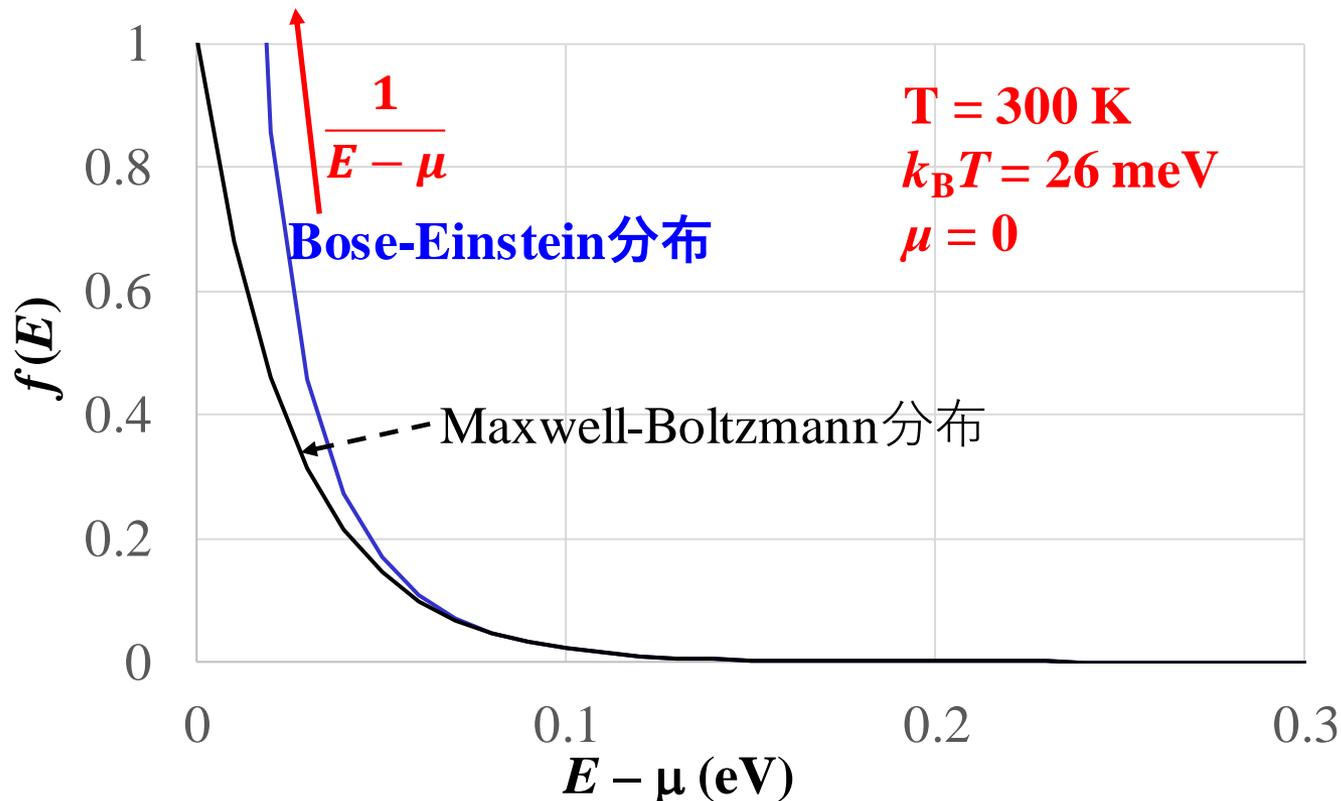
⇔ 量子力学の縮退: エネルギー固有値が同じ複数の状態があること

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、 $E > \mu$ 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)

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



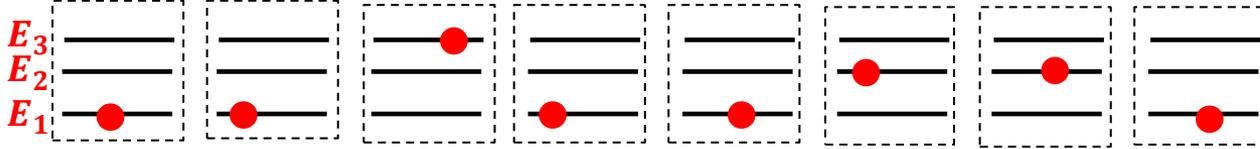
各種統計における粒子の可能な配置

Maxwell-Boltzmann統計、正準統計 => 試験によく出る。Isingモデルなど。

1個の粒子が複数の準位を作り、そのどれか1つの状態を取る。

N_i のうち取りうる準位は $N_1+N_2+\dots+N_{i-1}$ だけ減少。全粒子数の条件は未定乗数法で入る。

$$W = W_1 W_2 W_3 \dots = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!} \frac{(N-N_1-N_2)!}{N_3!(N-N_1-N_2-N_3)!} \dots = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$

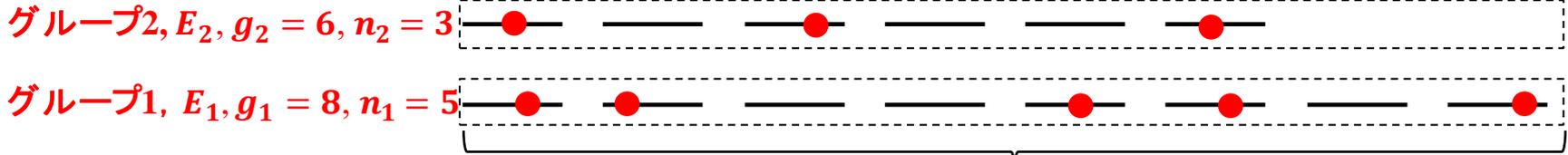


Fermi-Dirac統計

N 個の粒子が作る準位のそれぞれに0個あるいは1個の粒子が入れる。

N_1, N_2, N_3, \dots に制約条件は入れる必要はない。全粒子数の条件は未定乗数法で入る。

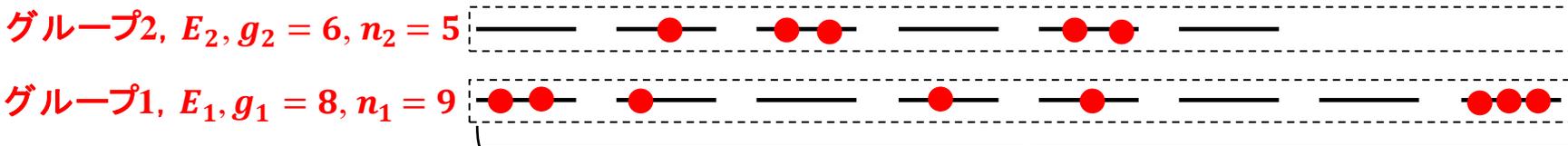
$$W = W_1 W_2 W_3 \dots = \frac{g_1!}{N_1!(g_1-N_1)!} \frac{g_2!}{N_2!(g_2-N_2)!} \frac{g_3!}{N_3!(g_3-N_3)!} \dots = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i-N_i)!}$$



Bose-Einstein統計

N 個の粒子が作る準位のそれぞれに0個以上の粒子が入れる

$$W = W_1 W_2 W_3 \dots = \frac{(g_1+N_1-1)!(g_2+N_2-1)!(g_3+N_3-1)!}{N_1!(g_1-1)! N_2!(g_2-1)! N_3!(g_3-1)!} \dots = \prod_i \frac{(g_i+N_i-1)!}{N_i!(g_i-1)!}$$



小正準集団
(microcanonical ensemble)



正準集団
(canonical ensemble)は
小正準集団のメンバー

正準集団内の
正準集団メンバーの
分布の仕方を表す

等先験確率の原理(小正準集団のメンバーに対して)

正準分布
(canonical distribution)

Boltzmann分布と
数学的に同一形

粒子(分子)間相互作用
(力学的ポテンシャル)が
無視できない場合
(凝縮相、固相、高密度気体)

Bose 粒子

Fermi 粒子

\tilde{N} 個の N 粒子系の集団統計

Bose粒子系

非理想系の
取り扱い

古典粒子

Fermi粒子系

古典極限

古典極限

古典粒子系

粒子間相互作用が
無視できる場合

$Q = q^N$

(局在同種粒子系)

$Q = q^N / N!$

(非局在同種粒子系)

(Q : 正準集団分配関数,
 q : 分子分配関数)

N 粒子系の分子統計

Bose-Einstein 統計

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{Ae^{\beta\epsilon_i} - 1}$$

(BE分布)

古典極限

古典極限

Maxwell-Boltzmann 統計

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{Ae^{\beta\epsilon_i}} \quad (\text{MB分布})$$

Fermi-Dirac 統計

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{Ae^{\beta\epsilon_i} + 1}$$

(FD分布)

古典極限
=高温、低密度

$$\frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{N}{V} \ll 1$$

Ver. 6.0 by T.Oguchi

(Image reproduced by permission of T. Oguchi.)

§ 8.1 大正準分布から量子統計を導出

大正準集合理論から再度導出してみる

$$\begin{aligned}
 \text{大分配関数 } Z_G &= \sum_{\{n_i\}} \exp(\beta \sum_i (n_i \mu - E_{n_i, i})) \quad (\text{和記号の}\{n_i\}\text{は、すべての独立な}n_i\text{の組を取る}) \\
 &= \sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp(\beta n_i (\mu - e_i)) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \prod_i \exp(\beta n_i (\mu - e_i)) \\
 &= \sum_{n_1} \exp(\beta n_1 (\mu - e_1)) \sum_{n_2} \exp(\beta n_2 (\mu - e_2)) \cdots \\
 &= \prod_i \sum_{n_i} \exp(-\beta n_i (e_i - \mu))
 \end{aligned}$$

1つの状態*i*を占める占有数*n_i*の統計平均*f_i*

$$f_i = \langle n_i \rangle = \sum_{\{n_i\}} n_i \exp(\beta \sum_i n_i (\mu - e_i)) / Z_G = -\partial \ln Z_G / \partial (\beta e_i)$$

Fermi統計: $n_i = 0, 1$ で和を取る

$$\begin{aligned}
 Z_G &= \prod_i \sum_{n_i=0}^1 \exp(-\beta n_i (e_i - \mu)) = \prod_i (1 + \exp(-\beta (e_i - \mu))) \\
 f_i &= -\frac{\partial}{\beta \partial e_i} \ln Z_G = \frac{\exp(-\beta (e_i - \mu))}{1 + \exp(-\beta (e_i - \mu))} = \frac{1}{\exp(\beta (e_i - \mu)) + 1} \quad (8.5)
 \end{aligned}$$

Bose統計: $n_i = 0, 1, \dots$ で和を取る

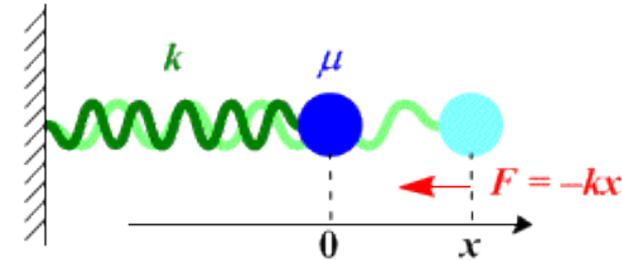
$$\begin{aligned}
 Z_G &= \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp(-\beta n_i (e_i - \mu)) = \prod_i \frac{1}{1 - \exp(-\beta (e_i - \mu))} \\
 f_i &= -\frac{\partial}{\beta \partial e_i} \ln Z_G = \frac{\partial}{\beta \partial e_i} \left\{ \sum_i [1 - e^{-\beta (e_i - \mu)}] \right\} = \frac{1}{\exp(\beta (e_i - \mu)) - 1}
 \end{aligned}$$

調和振動子の量子力学での取り扱い

古典力学

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx \quad \longrightarrow \quad \frac{d^2 x}{dt^2} = -\omega^2 x \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{角振動数}$$

$$x = A^+ e^{i\omega t} + A^- e^{-i\omega t}$$



量子力学

1. 最初の考え方:

一つの調和振動子は次のエネルギー準位を持つ

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{量子数 } n \text{ は古典力学の振幅 } A^+, A^- \text{ に対応}$$

n は 0 から ∞ の整数をとれる

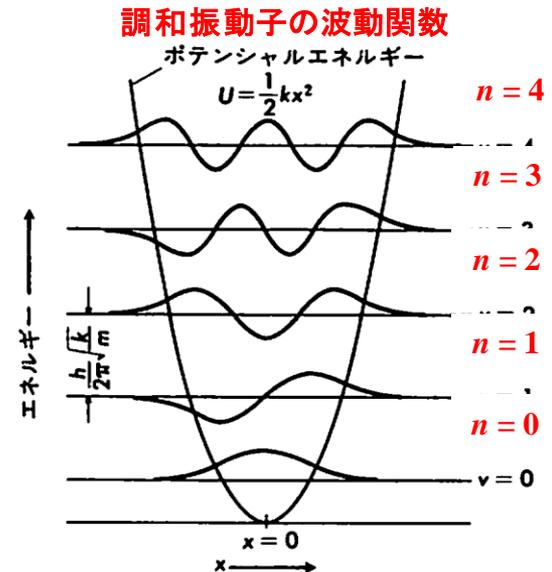
正準分布に従う: $f(E_n) = \exp[-(n + 1/2)\hbar\omega/k_B T] / Z$

2. 現在の考え方 (第二量子化: 全ての量子状態は粒子の集合として扱える)

$\hbar\omega$ のエネルギーを持つ Bose 粒子 (フォノン) が n 個ある: Planck 分布に従う

$$f(E) = \frac{1}{\exp[\hbar\omega/k_B T] - 1}$$

1. と 2. の考え方は矛盾しないか? (1. から Planck 分布が導出できるか)



量子力学的調和振動子: 正準分布からの導出

キッテル、固体物理学入門

調和振動子 1つずつが $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$ の準位を取れると考え、
正準統計を適用する。量子数 n の状態をとる確率 f_n は

$$f_n = \frac{\exp[-\beta\hbar\omega(n+1/2)]}{\sum_s \exp[-\beta\hbar\omega(s+1/2)]} = \frac{\exp[-\beta n\hbar\omega]}{\sum_s \exp[-\beta s\hbar\omega]}$$

エネルギーの平均

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{\sum \hbar\omega(s+1/2)\exp[-\beta s\hbar\omega]}{\sum_s \exp[-\beta s\hbar\omega]} = \frac{\sum s \exp[-\beta s\hbar\omega]}{\sum_s \exp[-\beta s\hbar\omega]} + \frac{\hbar\omega}{2} \\ &= \frac{\sum_s s x^s}{\sum_s x^s} + \frac{\hbar\omega}{2}\end{aligned}$$

$$x = \exp[-\beta\hbar\omega]$$

$$\sum_s x^s = \frac{1}{1-x}$$

$$\sum_s s x^s = x \frac{d}{dx} \sum x^s = \frac{x}{(1-x)^2}$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \hbar\omega \frac{x}{1-x} + \frac{\hbar\omega}{2} = \hbar\omega \frac{1}{x^{-1} - 1} + \frac{\hbar\omega}{2} = \hbar\omega \frac{1}{\exp[\beta\hbar\omega] - 1} + \frac{\hbar\omega}{2}$$

$\hbar\omega \times$ Planck分布 + 零点エネルギー

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 r_A , 速度 v_A

原子B: 質量 m_B , 電荷 $-q$, 位置 r_B , 速度 v_B

$$m_A \frac{d}{dt} v_A = F_A + F_{B \rightarrow A} \quad F_A, F_B: A, B \text{ にかかる外力}$$

$$m_B \frac{d}{dt} v_B = F_B + F_{A \rightarrow B} \quad F_{A \rightarrow B} = -F_{B \rightarrow A}: A \text{ が } B \text{ に及ぼす力}$$

重心の運動:

$$(m_A + m_B) \frac{d}{dt} \left(\frac{m_A v_A + m_B v_B}{m_A + m_B} \right) = F_A + F_B \Rightarrow M \frac{d}{dt} v_G = F_{tot}$$

$$r_G = \frac{m_A r_A + m_B r_B}{m_A + m_B}: \text{重心の位置}$$

$$v_G = \frac{m_A v_A + m_B v_B}{m_A + m_B}: \text{重心の速度}$$

$$M = m_A + m_B: \text{全質量}$$

重心を中心とした運動:

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

$$v_R = v_B - v_A: \text{相対速度}$$

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

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

§ 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

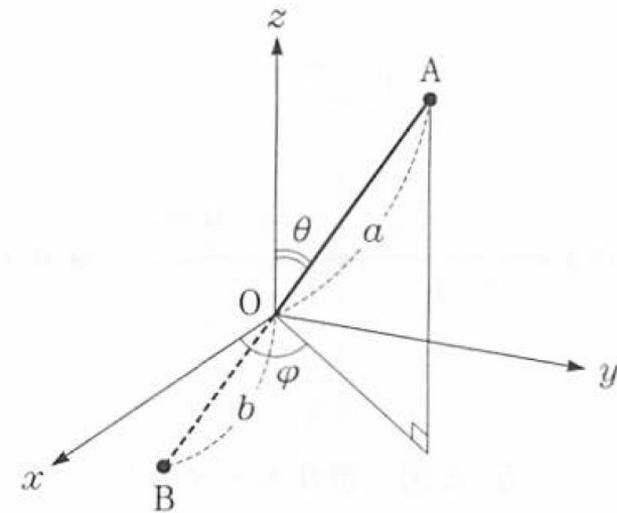
分子の回転の自由度: 2 ($N = 2$)

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) :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

極座標でのハミルトニアン

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

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

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

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

分配関数

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

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

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

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

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

§ 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

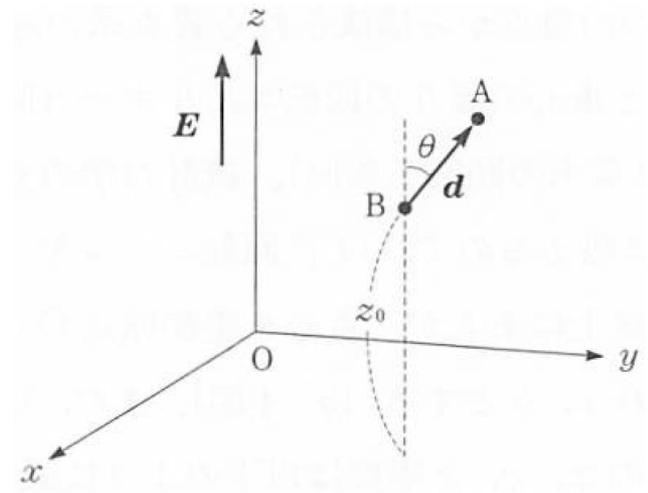
$$P = \frac{N}{V} p_0 \frac{\int x \exp(\alpha x) dx}{\int \exp(\alpha x) dx}$$

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)

$L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha}$ 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、

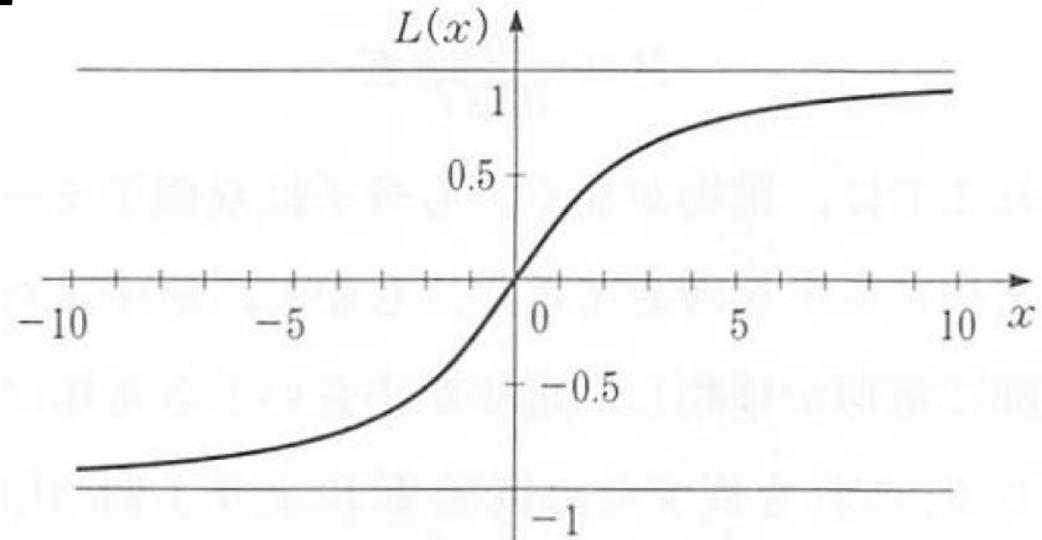
低温・高電界: $P = \frac{N}{V} p_0$ に漸近

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

誘電率 ε : $\varepsilon E = \varepsilon_0 E + P$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{N/V}{3k_B T} p_0^2$$

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** $\frac{1}{2}k_B T$

気体でエネルギー等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

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

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

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

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

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

$$\text{全エネルギー一定} \quad : E = \sum e_i n_i$$

$$\text{全粒子数一定} \quad : N = \sum n_i$$

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

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

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

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

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

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

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

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