

講義資料

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

# 統計力学 (C)

元素戦略MDX研究センター 神谷利夫

フロンティア材料研究所 伊澤誠一郎

# 講義予定 MAT.C203 火・金 15:25~17:05

授業 10月2日(月)~11月27日(月) 10月31日(火) 金曜の授業を行う。

10月27日(金), 28日(土), 30日(月) 工大祭(準備・片付け含む)のため授業休み 11月22日(水)、11月28日(火)~12月45日(月) 期末試験・補講

第01回 10/4 熱力学の復習 (神谷)

第02回 10/8 熱力学の復習、気体分子運動論 Maxwell分布 (神谷)

第03回 10/11 Maxwell分布、古典統計力学の基礎 I (位相空間、等確率の原理) (神谷)

休講 10/15

第04回 10/18 古典統計力学の基礎 II (微視的状态の数、Boltzmann分布) (神谷)

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

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

第07回 10/29 量子統計分布関数 (神谷)

第08回 11/1 統計分布の復習 (伊澤)

授業休み 11/5 (工大祭準備)

第09回 11/8 固体の比熱 (伊澤)

第10回 11/12 理想Bose気体、光子と熱輻射 (伊澤)

第11回 11/15 理想Fermi期待、金属中の電子 (伊澤)

休講 11/19

第12回 11/22 半導体中の電子、Fermi準位、ドーピング (伊澤)

第13回 11/26 相転移+復習 (伊澤)

第14回 12/3 試験

# 課題 2024/10/22

課題1: 古典統計力学のエネルギーの等分配則の問題点について  
説明せよ

講義内で説明する

# 課題 2024/10/25

課題1: 古典統計力学と量子統計力学における等確率の原理の違いについて簡単に説明せよ

課題2: 質問があれば書いてください

提出方法: T2SCHOLAR

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

提出期限: 10月27日(日) 23:59:59

# 質問 2024/10/25

Q: 小正準集団はエネルギーが一定の系、正準集団はエネルギーのやり取りがある集団という解釈で良いか。

A: はい。

小正準集団: (微視的状态が異なるすべての)  $N, E$  が同じ粒子系の集まり

- ・ 等確率の原理が適用できる
- ・  $p_i = 1/W$  (if  $E_i$  in  $[E, E + \Delta E]$ ) : 出現確率は一定
- ・  $S = k_B \ln W$

正準集団 :  $N$ が同じだが、 $E$  が異なる粒子系の集まり

- ・  $p(E_i) = \exp(-E_i/k_B T) / Z$  : 出現確率は  $E$  の関数
- ・  $F = -k_B T \ln Z$

大正準集団:  $N, E$  が異なる粒子系の集まり

- ・  $p(E_{i,N}, N) = \exp([N\mu_{i,N} - E_{i,N}]/k_B T) / Z_G$  : 出現確率は  $N, E$  の関数
- ・  $\Omega(V, T, \mu) = -pV = -k_B T \ln Z_G$

## 質問 2024/10/25

Q: 正準集団を集めて大きな小正準集団を作ることがなぜできるのかがピンとこない。 $\mu$ 空間 $\leftrightarrow$  $\Gamma$ 空間なら、 $\Gamma$ 空間 $\leftrightarrow$  $\Gamma_0$ 空間という対応関係でよいのか

A: 正準集団に含まれる系ではエネルギーが異なる。

このような正準集団をたくさん集めて、「正準集団の合計エネルギー」が同じになる「**正準集団の集まり**」が**小正準集団を作ると考えて**等確率の原理を適用する

# 質問 2024/10/25

Q: デュロン-プティの法則についてもう一度説明

A:

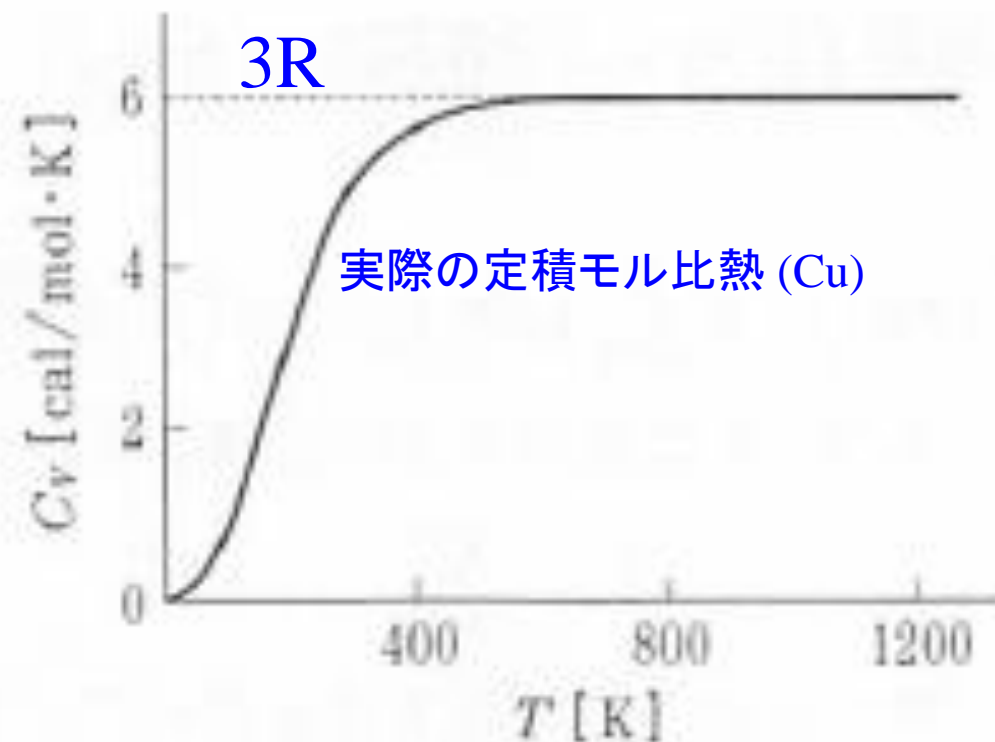
デュロン-プティの法則:

固体のモル熱容量は、

**固体の種類、温度に依らず**  $3R$ になる

一般的には、物性は

物質の構造、温度などによって異なる



# 質問 2024/10/25

Q: ラグランジ方程式があまり理解できていない



# 補足資料

## 解析力学とハミルトニアン

# Newtonの運動方程式

$$\mathbf{F} = m \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}$$

- ・デカルト座標以外では表式が変わる場合がある
  - ・力の概念がはっきりしない
- ⇒ エネルギーの方が基本的な物理概念

---

一般化座標  $\mathbf{r} = \mathbf{r}(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$

ラグランジアン  $L = T - V$   
(Lagrangian)  $T$ : 運動エネルギー  $V$ : ポテンシャルエネルギー

一般化(正準)運動量  $p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r}$

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

# 解析力学: ラグランジ形式、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  $L(q_i, \dot{q}_i) = K(q_i, \dot{q}_i) - U(q_i, \dot{q}_i)$  (4.8)

$K$ : 体系の全運動エネルギー  $K$

$U$ : 体系の全位置エネルギー  $U$

座標  $(q_1, q_2, \dots, q_f)$  と速度  $(\frac{dq_1}{dt} = \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f)$  の関数

- ・ デカルト座標以外で簡単に解ける: オイラー・ラグランジの方程式

一般化座標:  $q_1, q_2, \dots, q_f$  ( $f$ : 運動の自由度)

直交座標に限らず、各粒子の位置を決める座標

一般化速度:  $\frac{dq_1}{dt} = \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r} - \frac{\partial L}{\partial q_r} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dt} p_r = - \frac{\partial U}{\partial q_r} = F$$

一般化運動量:  $p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}$ :  $q_j$  に共役な運動量 (4.9)

- ・  $L$  の対称性から保存則が導出される: ネーターの定理

# 解析力学: ハミルトン形式

ハミルトニアン:

全エネルギーを座標  $q$ 、運動量  $p$  の関数として表したものの

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

(ラグランジアンのLegendre変換)

• ハミルトンの正準運動方程式

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

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

# デカルト座標でのラグランジ方程式

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

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

## デカルト座標の場合

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

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

$$m \frac{d}{dt} \dot{x} + \frac{\partial}{\partial x} V(x) = 0 \quad \text{Newtonの運動方程式}$$

# デカルト座標でのハミルトン方程式

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

$$H = T + V$$

**ハミルトンの運動方程式**  $\frac{\partial q_r}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p_r} \quad \frac{\partial p_r}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial q_r}$

## デカルト座標の場合

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

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

# 極座標での運動エネルギー

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

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

$$z = r \sin \theta$$

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

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

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

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

# 極座標でのラグランジ方程式

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

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

$$z = r \sin \theta$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

# 正準理論

- 正準集団
  - 任意の相互作用の系に適用できる統計分布関数
  - $\Gamma_0$ 空間と $\Gamma$ 空間
  - 分配関数

# Boltzmann分布と正準分布の違い

Boltzmann分布: 相互作用のない**粒子個々が従う**分布関数

$e_i$ は  $i$  番目の状態の**粒子**のエネルギー

$n_i$ は  $i$  番目の状態の**粒子**の数

$$\frac{n_i}{N} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta e_i)$$

正準分布: 任意の相互作用がある**系が従う**分布関数

$E_i$ は  $i$  番目の状態の  $N$  粒子**系**の全エネルギー

$M_i$ は  $i$  番目の状態の  $N$  粒子**系**の数

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

**大正準集團**

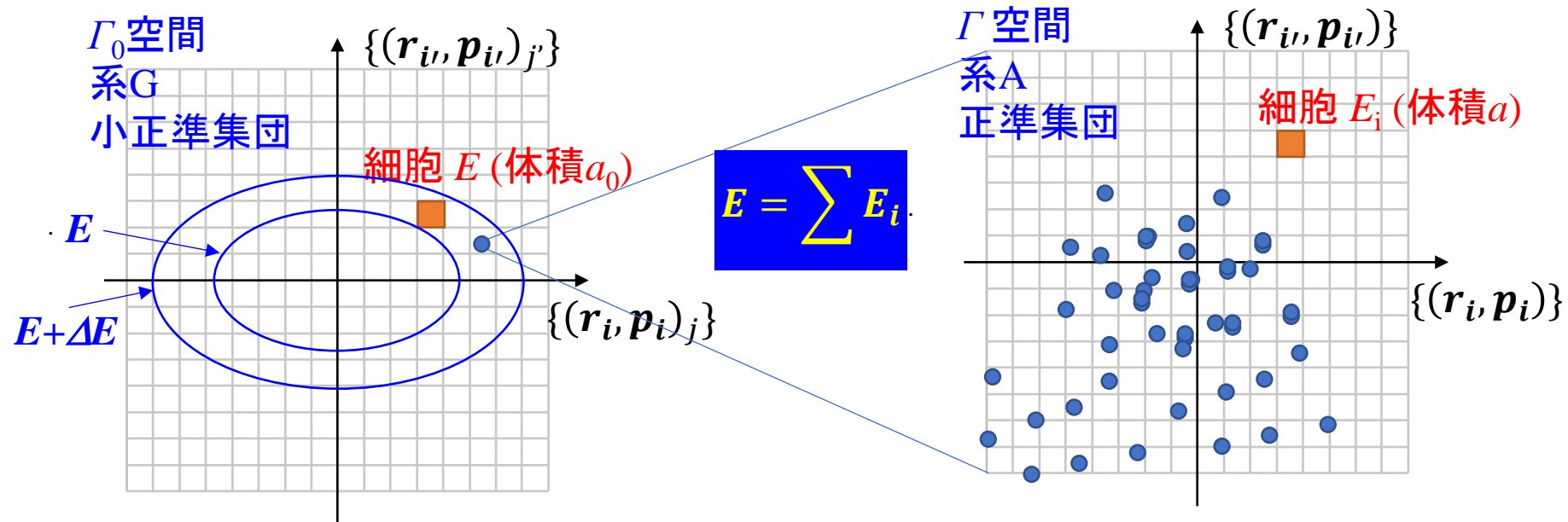
# 大正準集団: 正準集団を集めて小正準集団を作る

異なるエネルギーを持つ集団の出現確率は分からない

⇒ 異なる状態の系A (エネルギーが変われる) を集めて小正準集団 系G を作る

$\Gamma_0$ 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  $\Gamma_0$ 空間の1点で指定でき,  $\Gamma$ 空間中の $M$ 個の点に対応する



⇒  $\Gamma$ 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  $W$

⇒  $\Gamma_0$ 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:  $\Gamma_0$ 空間が小正準集団であれば、出現確率は  $a_0 W$  に比例

⇒ 最大配置数の状態が観測される状態

一次元当たりの細胞の長さを  $l$  とする:  $\Gamma$ 空間の細胞の体積  $a = l^{6N}$

$\Gamma_0$ 空間の細胞の体積  $a_0 = l^{6NM} = a^M$

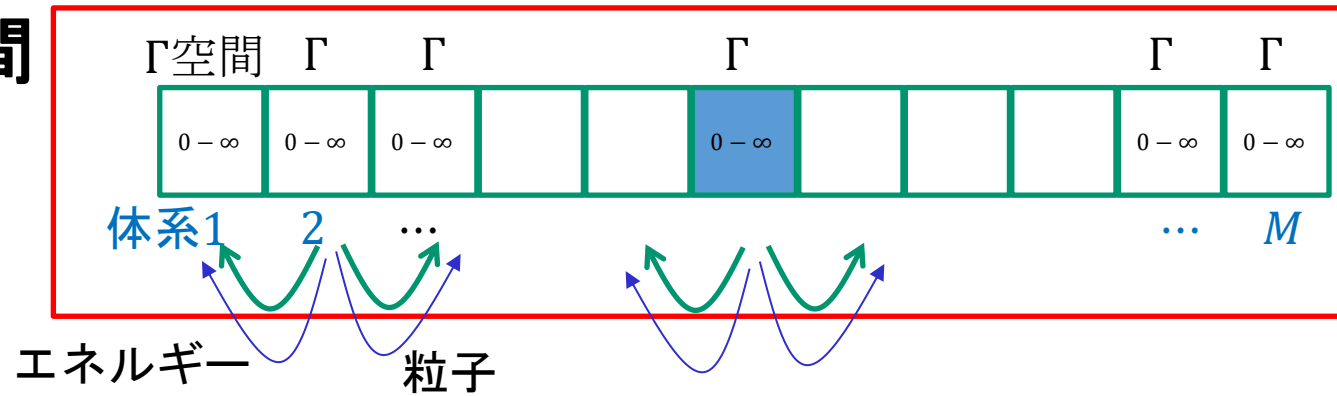
## § 6.3, 7.4 大正準集団の統計

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 :  $\mu, T$  一定 (外系とエネルギー、粒子のやり取りがある)

$\Gamma_0$ 空間



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  $M_{N,i}$

$\Gamma_0$  空間中での体積 =  $a^M$

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

$$W = \frac{M!}{\prod_{N,i} M_{N,i}!} \quad (6.21)$$

# $\Gamma_0$ 空間での最大確率の分布

制約条件

- 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  $\quad \quad : \sum_{N,i} N M_{N,i} = N_0 \quad (6.24)$

のもと、

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

を最大化

# 大正準分布

ラグランジュの未定乗数法:

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

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

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

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

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

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

$\exp(-\gamma) = \lambda$ 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

系が粒子数 $N$ 、エネルギー $E_{N,i}$ 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

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

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

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

# $\lambda$ 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、 $\beta = \frac{1}{k_B T}$

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

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

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

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

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

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

# $\lambda$ の意味: 活量と化学ポテンシャル

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

ギブス—デュエムの関係式  $d\left(\frac{pV}{T}\right) = Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) + \frac{U}{T^2}dT + \frac{p}{T}dV$  (2.53)

$\mu$ : 化学ポテンシャル

体積一定の時

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

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

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

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

(6.29)と(6.30)を比較

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

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

# 大正準分布・大分配関数: まとめ

$$\lambda = \exp(\beta\mu)$$

**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

$$\begin{aligned} p_{N,i} &= \frac{M_{N,i}}{M} = \frac{\lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{Z_G} = \frac{\exp \beta(N\mu_{N,i} - E_{N,i})}{Z_G} \\ &= \frac{\exp\left(\frac{N\mu_{N,i} - E_{N,i}}{k_B T}\right)}{Z_G} \end{aligned} \quad (6.33)$$

**大分配関数**

$$Z_G = \sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) = \sum_{N,i} \exp\left(-\frac{N\mu_{N,i} - E_{N,i}}{k_B T}\right) \quad (6.34)$$

# グランドポテンシャル $\Omega$ (熱力学ポテンシャル)

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

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

$\Omega(V, T, \mu) = -k_B T \ln Z_G$ : グランドポテンシャル

$pV = k_B T \ln Z_G$  (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

# 単原子分子理想気体: エネルギーの等分配則

単原子分子気体の分子の速度の2乗の平均値

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

運動エネルギーの平均値

$$\langle e \rangle = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3k_B T}{2} \quad (3.46)$$

## 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

## 2原子分子理想気体: エネルギーの等分配則

$N$ 個の分子がある場合

- ・ 全分配関数

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

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

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

エネルギー等分配則

(自由度  $5N =$  並進  $3N +$  回転  $2N$ )



# 多原子分子気体の自由度と等分配則

## $N$ 原子分子の自由度 $f$

- ・ 1 原子あたり  $(x, y, z)$  の 3つの自由度
- ・  $N$  原子分子では 合計  $3N$  の自由度
  - ・ 分子の重心位置の自由度  $(x, y, z)$  の 3つ
  - ・ 回転の自由度: 棒状分子では 2つ、他の分子では 3つ
  - ・ 他の自由度 : 分子内振動の自由度 (棒状分子:  $f_v = 3N - 5$ , 他の分子:  $3N - 6$ )

## エネルギー等分配則の拡張

- 並進運動以外の運動の自由度にも  $\frac{1}{2}k_B T$  ずつのエネルギーを分配

自由度  $f$  の分子のエネルギー平均値  $\langle e \rangle = \frac{f}{2} k_B T$

- **ただし、分子内振動の自由度を除く**

2原子分子  $: f = 3 + 2 = 5$

3原子棒状分子 ( $\text{CO}_2$  など)  $: f = 3 + 2 = 5$

3原子分子その他 ( $\text{HO}_2$  など)  $: f = 3 + 3 = 6$

## § 5.2 固体の比熱 (古典統計): エネルギーの等分配則

### 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 $\omega$  で調和振動していると近似

原子1つ、1自由度 ( $x$ 方向) あたりのエネルギー : 
$$e_i = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2x^2 \quad (5.13)$$

分配関数: 
$$\begin{aligned} Z &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) dp \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{m\omega^2x^2}{2}\right) dx \\ &= \frac{2\pi}{\beta\omega} \end{aligned}$$

$$\langle e \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{1}{\beta} = k_B T \quad \text{自由度は } x, p_x \text{ の2つ}$$

エネルギーの等分配則:

3次元調和振動子:  $(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$  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)

1 molのエネルギー (自由度は  $6N_A$ ):  $U = 3RT$  (5.20)

定積モル比熱:  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3R$  (5.21, 22)

### デュロンプティの法則

固体の比熱は、構成元素の種類、温度に依存せず一定  
 $3R \sim 25 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

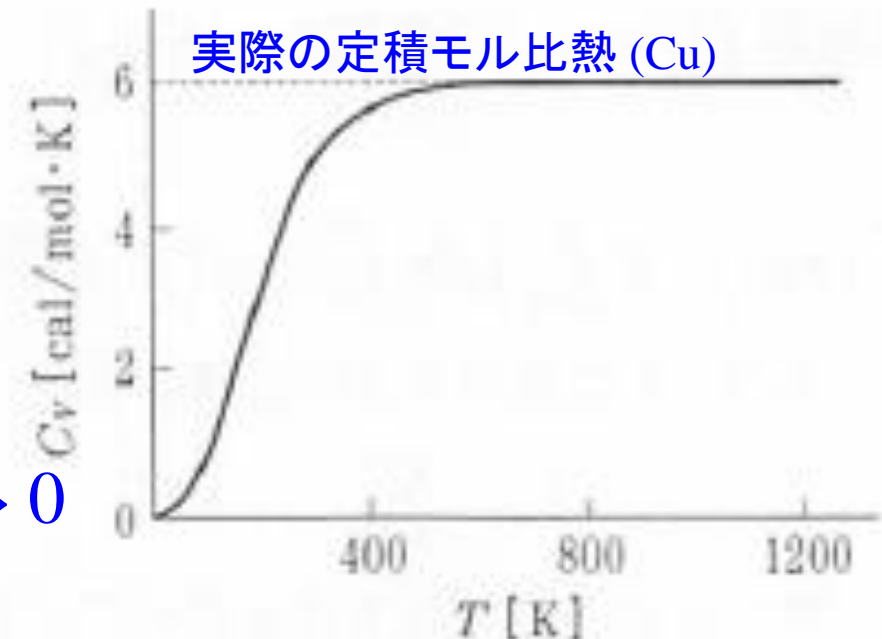
- ・ 室温で実測に良く一致

問題点:

- ・ 熱力学第三法則と矛盾

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

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



# 古典統計力学ではなぜ等分配則がでてくるのか

自由度  $x$  のエネルギー  $e_x = \frac{1}{2}ax^2$  の場合

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

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

エネルギーが  $e_x = \frac{1}{2}ax^2$  の形をしている場合、 $\frac{1}{2}k_B T$  が割り当てられる

- 並進運動 :  $e_{v_x} = \frac{1}{2}mv_x^2$
- 調和振動子 :  $e_x = \frac{1}{2}kx^2, e_{v_x} = \frac{1}{2}mv_x^2$
- 回転運動 (極座標):  $e_\theta = \frac{1}{2I}p_\theta^2, e_\varphi = \frac{1}{2I} \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta}$

## § 5.8 イジング模型: 2準位モデル (古典論)

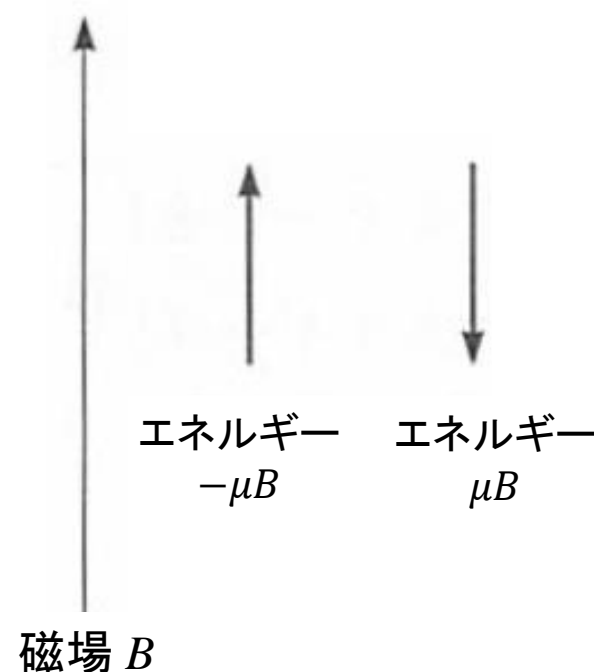
Ising model: 分極系の簡単化されたモデル 5-8図 磁場中のイジング・スピン

- ・ 結晶の格子点に古典的なスピンが存在
- ・ 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

磁場  $H$  中のスピン  $\mu$  のエネルギー:  $E = \mu B$

$$E_1 = -\mu B$$

$$E_2 = +\mu B$$



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

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

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

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

## § 5.8 イジング模型: 2準位モデル (古典論)

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

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

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

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

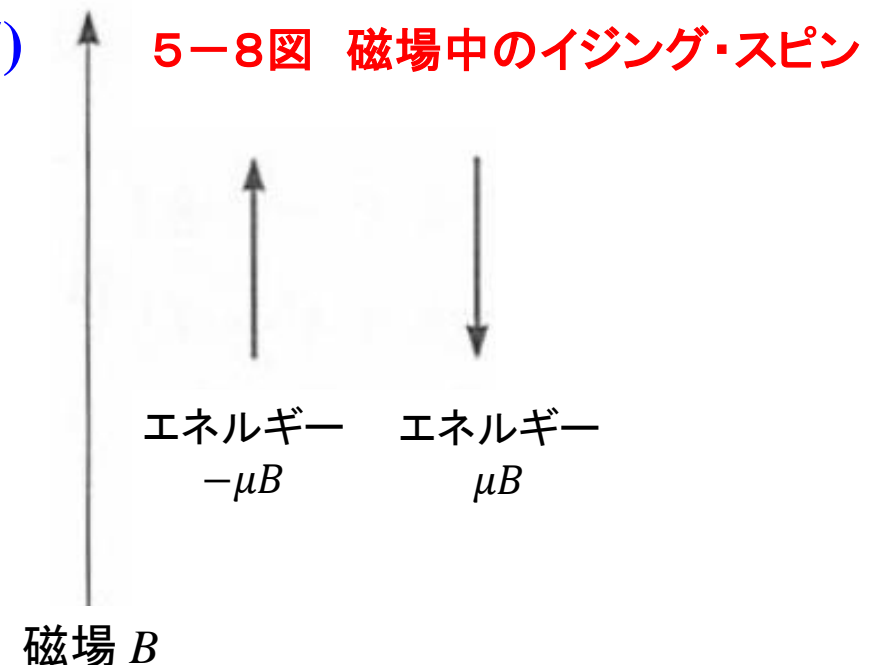
磁気モーメントの統計平均

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

$\beta\mu B \ll 1$  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 イジングモデル: 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

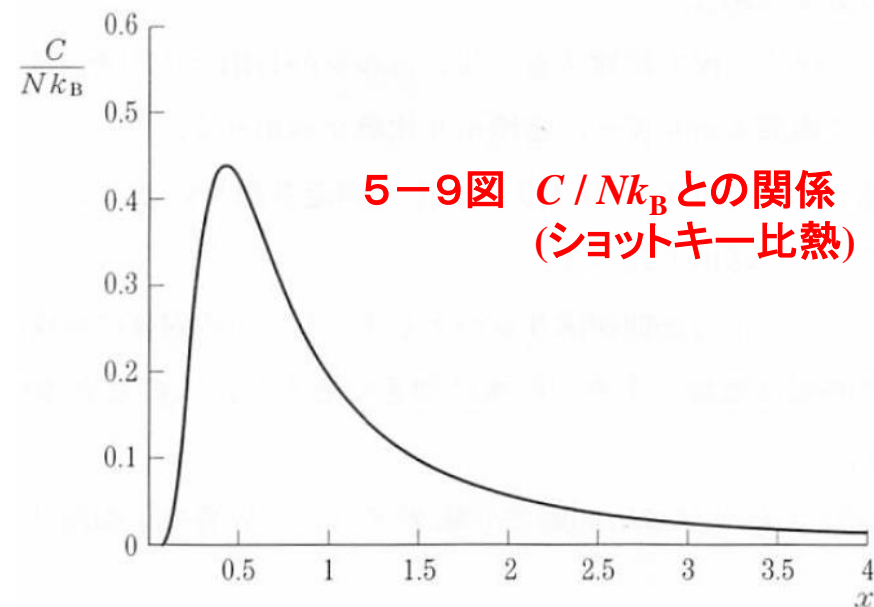
$$\langle E \rangle = \mu B \frac{e^{2\beta\mu B} - 1}{e^{2\beta\mu B} + 1} = \mu H \left( 1 + \frac{-2}{e^{2\beta\mu B} + 1} \right)$$

### 定積比熱

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{4}{k_B T^2} \frac{e^{2\beta\mu B}}{(e^{2\beta\mu B} + 1)^2} (\mu B)^2 \quad \text{ショットキー比熱}$$

$T \Rightarrow 0$  で  $C_V \Rightarrow 0$

エネルギーの等分配則が成立しない



# 古典統計力学: エネルギー等分配則の問題

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

気体でエネルギー分配則が成立する運動の自由度

○ 運動エネルギー

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

○ 分子の回転エネルギー

二原子分子                      回転の自由度 2 (結合軸周りの回転は除く)

三原子以上の非棒状分子 回転の自由度 3

全自由度: 二原子分子では合計 6、三原子分子では 9 のはずだが、

残りの自由度は 分子振動だが、「等分配則」では無視されている

一方、固体中の原子振動は自由度として取り入れる

**問題点:**

- ・ **なぜ分子の振動だけ無視するのか?**
- ・ **低温の熱容量はデュロン・プティの法則に従わない**



# 量子統計力学

- Schrödinger方程式と固有状態
- 量子統計力学における等確率の原理
- 正準理論

# 熱容量の問題: 量子力学誕生のきっかけ

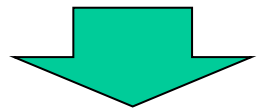
## Newton力学と古典統計力学

- ・ 気体や固体の熱容量は、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

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

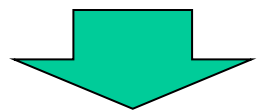
$C_V$ が一定だと、 $T \rightarrow 0$ で  $S \rightarrow \infty$  となってしまう

- ・ 固体の熱容量の実測: 低温で  $C_V$  は  $T^3$  に比例して 0 になる



古典統計力学でも、エネルギー準位間隔  $\gg k_B T$  の場合は  
 $T \rightarrow 0$  で  $C_V \rightarrow 0$  になる

- ・ 二準位系 (Isingモデル)



量子力学では多くのエネルギー準位が離散化される

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

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

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

解は固有値と固有関数として得られる:

**固有状態  $\{E_i, \Psi_i(r_j)\}$**

固有エネルギー (全エネルギー)	$E_i$
固有関数 (波動関数)	$\Psi_i(r_j)$

# 量子統計: 等確率の原理と正準理論

## 等確率(等重率)の原理: 古典統計

- ・ 位相空間内の同じエネルギーの状態が出現する確率は、位相空間に占める体積に比例する

## 等確率(等重率)の原理: 量子統計

不確定性原理 ( $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$ ) があるため、微視的状态は位相空間では拡がりをもつ  
すべての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:

ただし、 $E_i$ は固有状態の固有エネルギー

正準分布 ( $N$ 一定、 $T$ 一定、 $E$ 可変):

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

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$$

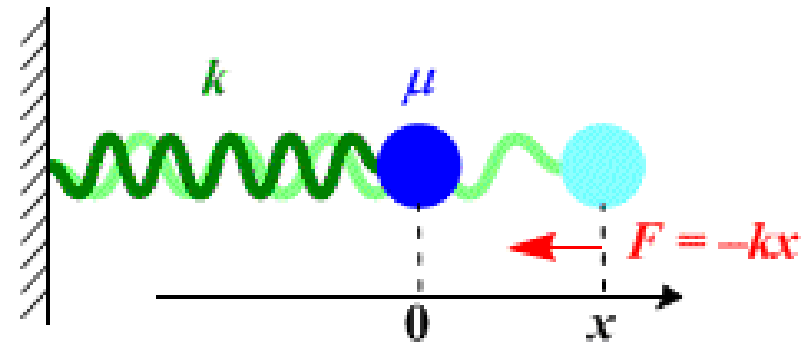
大正準分布 ( $N$ 可変、 $\mu$ 一定、 $T$ 一定、 $E$ 可変):

$$M_i = \frac{M}{Z} \exp(\beta(N\mu_{i,N} - E_{i,N}))$$

$$Z = \sum_{i,N} \exp(N\mu_{i,N} - E_{i,N})$$

# 量子統計力学: 正準分布による調和振動子

1次元調和振動子1つの系を考える



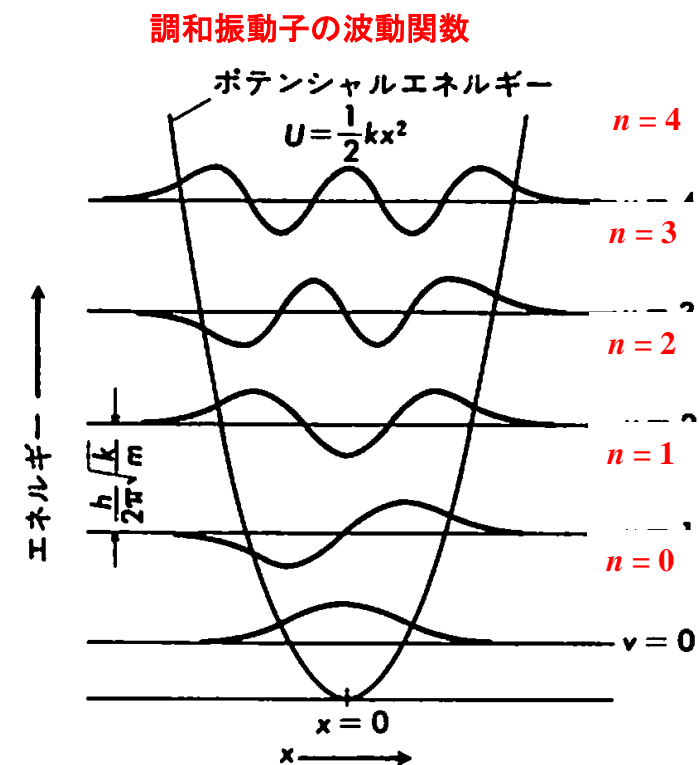
## Schrödinger方程式

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \Psi = E \Psi$$

1次元調和振動子の系のエネルギー

$$E_n = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

正準分布に従う



# 量子統計力学: 正準分布による調和振動子

キッテル、固体物理学入門

- 多くの1調和振動子系が集まった大きな系を考える。
- それぞれの系は  $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$  の状態をとれる。

$$\begin{aligned} \text{状態和 } Z &= \sum_s \exp\left[-\beta\hbar\omega\left(s + \frac{1}{2}\right)\right] = \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \sum_s x^s \quad x = \exp(-\beta\hbar\omega) \\ &= \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \frac{1}{1-x} = \exp\left(-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \frac{1}{1-\exp(-\beta\hbar\omega)} \end{aligned}$$

エネルギーの平均

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[ -\frac{1}{2}\beta\hbar\omega - \ln(1 - \exp(-\beta\hbar\omega)) \right] \\ &= \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega \exp(-\beta\hbar\omega)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \end{aligned}$$

**Planck分布**

# 多粒子系の量子統計力学

- 多数の粒子がエネルギー準位を占める分布関数
- 粒子間の相互作用は無視する

⇒ 一つの準位をいくつの粒子が占められるかが重要

- スピンと量子統計
- ボース分布とフェルミ分布

# 量子方程式

- 電子 : 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



# 多粒子系の量子力学的取り扱い

**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  $\Psi_i(\{r_i\})$  と  
エネルギー固有値  $E_i$  を扱う

例: 電子の場合  $H\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) \Rightarrow E_i, \Psi_i(\{\mathbf{r}_i\})$   
 $E_i$  は系全体の固有エネルギー

**全粒子の系の**計算は難しい

$\Rightarrow \Psi(\{r_i\}) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\cdots\varphi_N(r_N)$  として変数分離

**一粒子方程式:**  $h_i\varphi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}_i)$

**解:** 一粒子エネルギー準位  $\varepsilon_i$  一粒子波動関数  $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$

$\Rightarrow$  どの  $\varepsilon_i$  にいくつの粒子を配置するかが全粒子系の状態に対応

# 多粒子系の量子力学的取り扱い: 多電子原子の例

例: Li原子 (3電子系)

全電子Schrödinger方程式

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

$E$ は系の全エネルギー



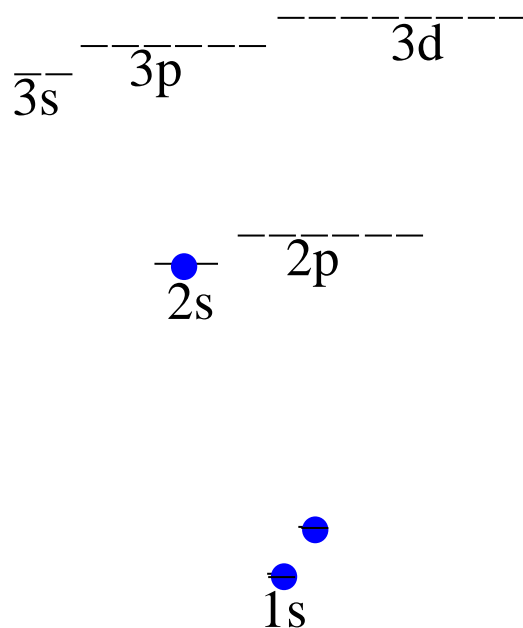
一電子Schrödinger方程式

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

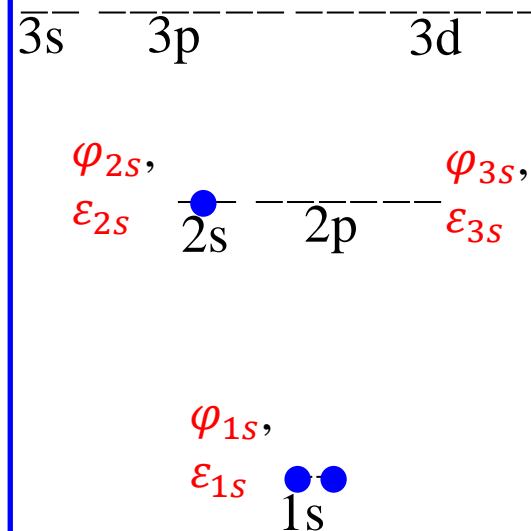
$\varepsilon$ はエネルギー準位 (一電子エネルギー)

全電子方程式の解

$$\Psi(1,2,3)$$



一電子方程式の解



## § 7.1 スピンと量子統計

量子力学の「物理的状态 (固有状态  $\{E_i, \Psi_i(r_j)\})$ 」は  
「**良い量子数**」で規定され、**エネルギー固有値**  $E_n$  を持つ

**良い量子数の例:**

	量子数	エネルギー固有値
自由並進運動	$p_x, p_y, p_z$ ( $k_x, k_y, k_z$ )	$E = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_x^2 + \mathbf{p}_y^2 + \mathbf{p}_z^2)$
調和振動子	$n$	$E = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$
3次元井戸型ポテンシャル	$n_x, n_z, n_y$	$E = \frac{\hbar\pi^2}{2mL^2} (\mathbf{n}_x^2 + \mathbf{n}_y^2 + \mathbf{n}_z^2)$
水素原子	$n, l, m$ ( $s$ )	$E = \frac{me^4}{8h^2h\varepsilon_0^2} \frac{1}{n^2}$

**スピン量子数  $s$ : 粒子の内部自由度**

(相対論的量子力学で出てくる)

**補足資料**

**活量**

# 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  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  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  $\sigma$  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 $p(\text{O}_2)$ でよいのか？

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  $\mu_a$  は、標準状態の  $\mu_a^0$  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 として使われている。

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

# 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

$\mu_a$  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

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

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. SrTiN<sub>2</sub>の例: 可能性のある相: Sr, Ti, N<sub>2</sub>, SrN, Sr<sub>2</sub>N, SrN<sub>2</sub>, SrN<sub>6</sub>, TiN, Ti<sub>2</sub>N, 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 ( $\mu_e^0$  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 $\mu_e$ 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:

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

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

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

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

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

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

