

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+全体質問 (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

前半の出題範囲

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

授業学修アンケート

T2SCHOLAR

T2SCHOLAR

Year / Q ▾ Home ダッシュボード マイコース アナリティクス

検索

神t

2024 / 3

統計力学 (C) / Statistical Mechanics (Ceramics course)

コース 設定 参加者 評価 レポート ...

一般

すべてを折りたたむ ▾

-  フォーラム
アナウンスメント
-  URL
神谷担当分 (前半) 講義資料 完了マークする
-  授業学修アンケート
授業学修アンケート Course Survey of Study Effectiveness

第1回 熱力学の復習

休講通知

休講通知

コースの表示状態

現在このコースは
学生に表示されています

表示 非表示

変更を保存する

教職員用ユーザガイド (For Faculty)

Japanese

- 簡易版
- 初めてのT2SCHOLAR
- T2SCHOLAR目的別ガイド

English

- Simplified Guide
- T2SCHOLAR Guide for Beginners
- Detailed Guide

べき乗を含む指数関数の積分: Γ 関数

べき乗と指数関数含む積分のやり方: 微分可能なパラメータ a を利用する

$$I_0(a) = \int_0^\infty e^{-ax} dx = \frac{1}{a}$$

$$I_1(a) = \int_0^\infty x e^{-ax} dx = -\frac{d}{da} \int_0^\infty e^{-ax} dx = \frac{1}{a^2}$$

$$I_2(a) = \int_0^\infty x^2 e^{-ax} dx = -\frac{d}{da} I_1(a) = \frac{2}{a^3}$$

$$I_{1/2}(a) = \int_0^\infty x^{1/2} e^{-ax} dx = \int_0^\infty (t/a)^{1/2} e^{-t} dt = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2}$$

$$I_{3/2}(a) = \int_0^\infty x^{3/2} e^{-ax} dx = -\frac{d}{da} \int_0^\infty x^{1/2} e^{-ax} dx = \frac{1}{2} \frac{\pi^{1/2}}{a^{3/2}}$$

$$I_{5/2}(a) = \int_0^\infty x^{5/2} e^{-ax} dx = -\frac{d}{da} I_{3/2}(a) = \frac{1}{2} \frac{3}{2} \frac{\pi^{1/2}}{a^{5/2}}$$

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

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

$$\Gamma(s+1) = s\Gamma(s) \quad * \text{階乗}(n!) \text{の実数バージョン}$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \pi^{1/2} \quad \Gamma(1) = I_0(1) = 0! = 1 \quad \Gamma(2) = I_1(1) = 1! = 1 \quad \Gamma(3) = I_2(1) = 2! = 2$$

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = I_{1/2}(1) = \Gamma\left(\frac{1}{2} + 1\right) = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} \pi^{1/2} \quad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = I_{3/2}(1) = \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{3}{4} \pi^{1/2}$$

Gauss関数の積分

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\alpha x^2) = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\alpha > 0)$$

$$\int_0^{\infty} dx x \exp(-\alpha x^2) = -\frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} dx \frac{d}{dx} \exp(-\alpha x^2) = -\frac{1}{2\alpha} [\exp(-\alpha \infty^2) - \exp(-\alpha 0^2)] = \frac{1}{2\alpha}$$

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

Gauss積分 $I = \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\alpha x^2)$ の導出:

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp(-\alpha x^2) \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp(-\alpha y^2) = \int_{-\infty}^{\infty} dx dy \exp(-\alpha(x^2 + y^2))$$

2次元極座標へ変換: $r^2 = x^2 + y^2$, $dx dy = 2\pi r dr$, 積分範囲 $r = [0, \infty]$

$$I^2 = \int_0^{\infty} dr 2\pi r \exp(-\alpha r^2) = 2\pi \cdot \left(-\frac{1}{2\alpha}\right) [\exp(-\alpha \infty^2) - \exp(-\alpha 0^2)] = \frac{\pi}{\alpha}$$

$$\text{※ } I = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{2}}$$

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
微視変数で表現する
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

統計力学: 時間平均を取ることの問題

測定値: 全ての粒子の運動 $r(t)$ の時間平均

$r(t)$ を求めるために: 全ての粒子に関する運動方程式を解く

問題: $N_A \sim 10^{23}$ 個の粒子の方程式を正確に解くことはできない

統計力学: 統計平均へ

問題: $N_A \sim 10^{23}$ 個の粒子の方程式を正確に解くことはできない
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 $f(X)$**

$$\text{物性 } P \text{ の統計平均値 (期待値) } \langle P \rangle = \frac{\sum_X P(X)f(X)}{\sum_X f(X)}$$

が実験で観測されるところ

統計力学: アンサンブルの変数

異なる状態 X の系を集めた統計母集団「アンサンブル」が現れる確率分布を求める

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

なぜ運動量 r_i, P_i なのか: 1つの説明

$$\text{運動方程式: } m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = F_i$$

2次微分方程式なので、一般解 $r_i(t)$ のそれぞれの成分 $x_i(t), y_i(t), z_i(t)$ は、それぞれ 2つずつの積分定数を決めれば、運動は一意的に決まる

(1粒子当たり6つの積分定数)

つまり: N 粒子系の自由度は $6N$

* r_i だけではすべての状態を記述できない

* たとえば r_i, v_i ですべての状態を記述できる

r_i, p_i でもよい: $\{r_i, P_i\}$ を独立変数とする空間「位相空間」を考える

* 加速度を加えて r_i, v_i, a_i とすると、このうち $3N$ 個の変数は独立ではない

統計力学: これから学ぶ方法

$\{r_i, P_i\}$ で表される状態の場合の数 (配置数) を考え、最も出やすい分布として統計分布関数を求める

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

統計力学にも、基礎方程式に依存しない普遍性がある

状態 X が現れる確率は

Newtonの運動方程式を使うか、
相対性理論の運動方程式を使うか、
量子力学を使うかに依存しない

系の全エネルギー $E(X)$ だけで決まる

$$P(e) = \exp\left(-\frac{E(X)}{k_B T}\right) / \sum_X \exp\left(-\frac{E(X)}{k_B T}\right)$$

正準理論 (canonical theory)

「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

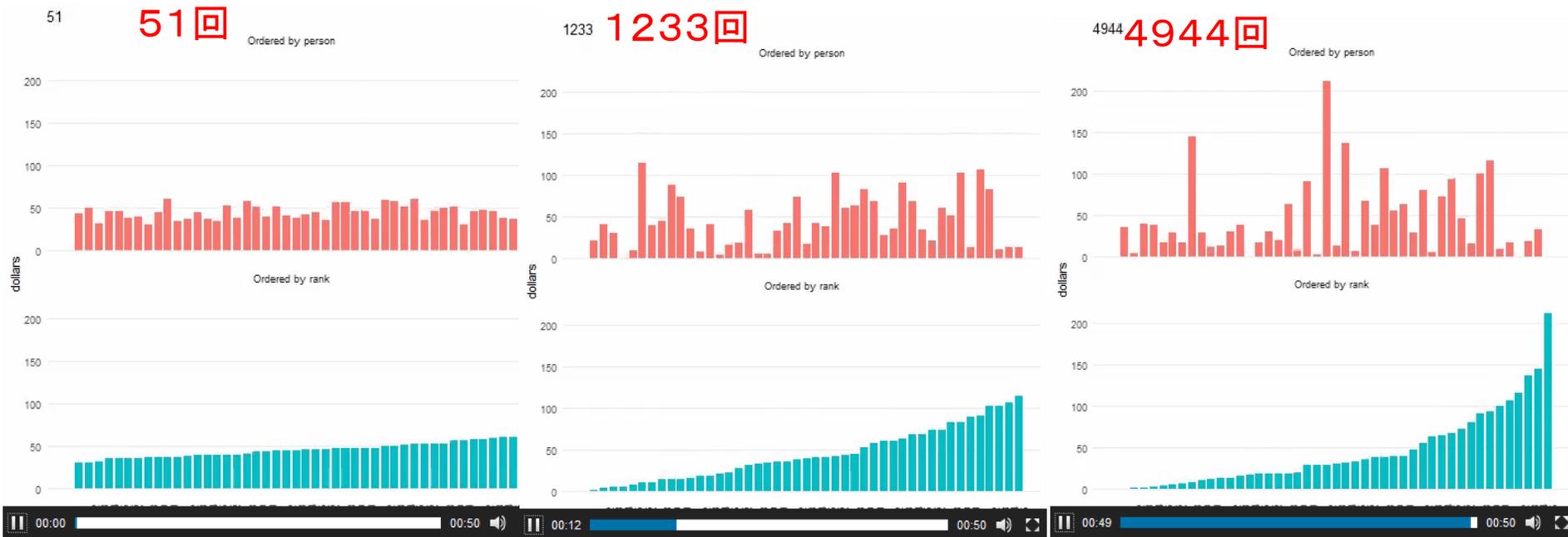
2017/9/11 Gigazine

<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

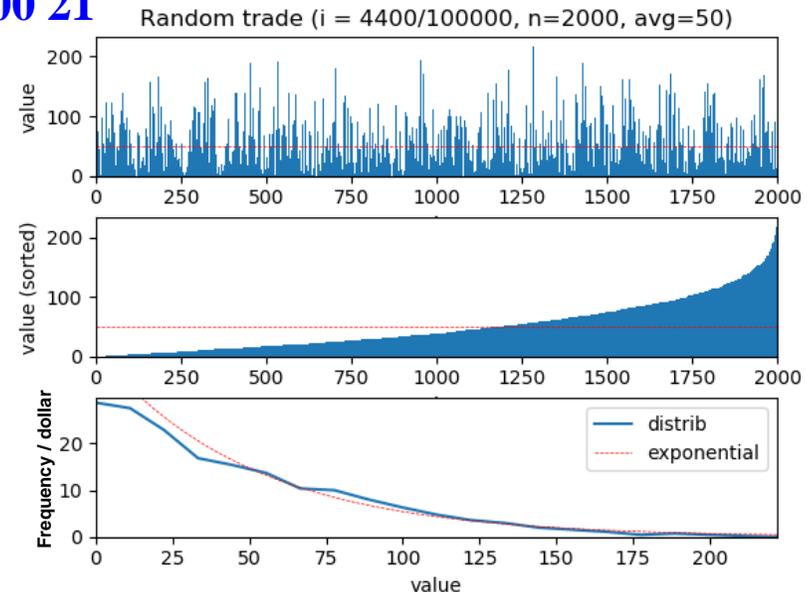
下段: 青線 金額に関する分布関数。

赤線 総数が n persons、
平均所有額 m が value(average)になる
指数関数分布曲線 $f(m) = A \exp(-bm)$

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

$$A = Nb$$

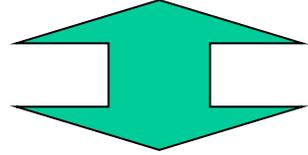
右図は、4400回の交換サイクル終了時の結果



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？」

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



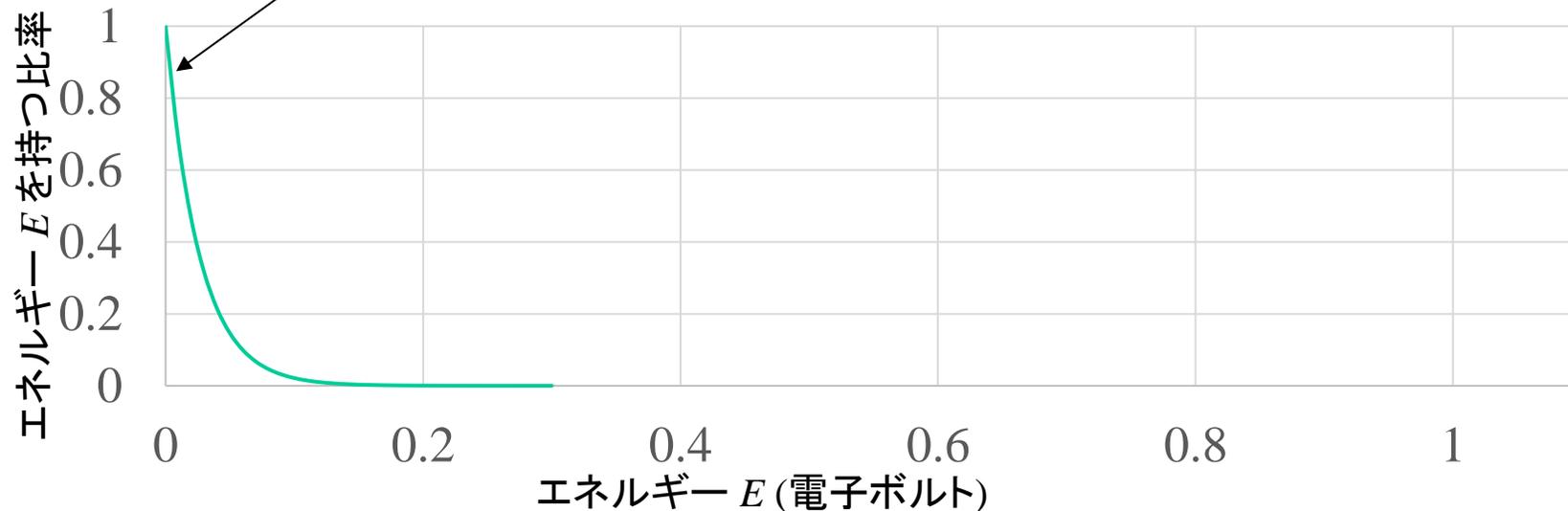
「 N 個の粒子が全エネルギー E_{tot} を分け合います。

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？」

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

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？」



無記憶性をもつ確率分布は指数関数になる

参考: <https://www.met-sp.jp/characterization-of-exponential-distribution-via-memorylessness/>

無記憶性の数学的表現: X を確率変数、 $s, t > 0$ とするとき、

$$P(X > s + t | X > t) = P(X > t)$$

を満たすときに、無記憶性を持つという。

$P(A)$ は事象 A が起こる確率 $P(B|A)$ は、事象 A が起こった場合に事象 B が起こる条件付確率。

つまり、時刻 t 以降のある時の確率 $P(X > t)$ が、それよりも未来の確率 $P(X > s + t | X > t)$ に等しい

この場合、

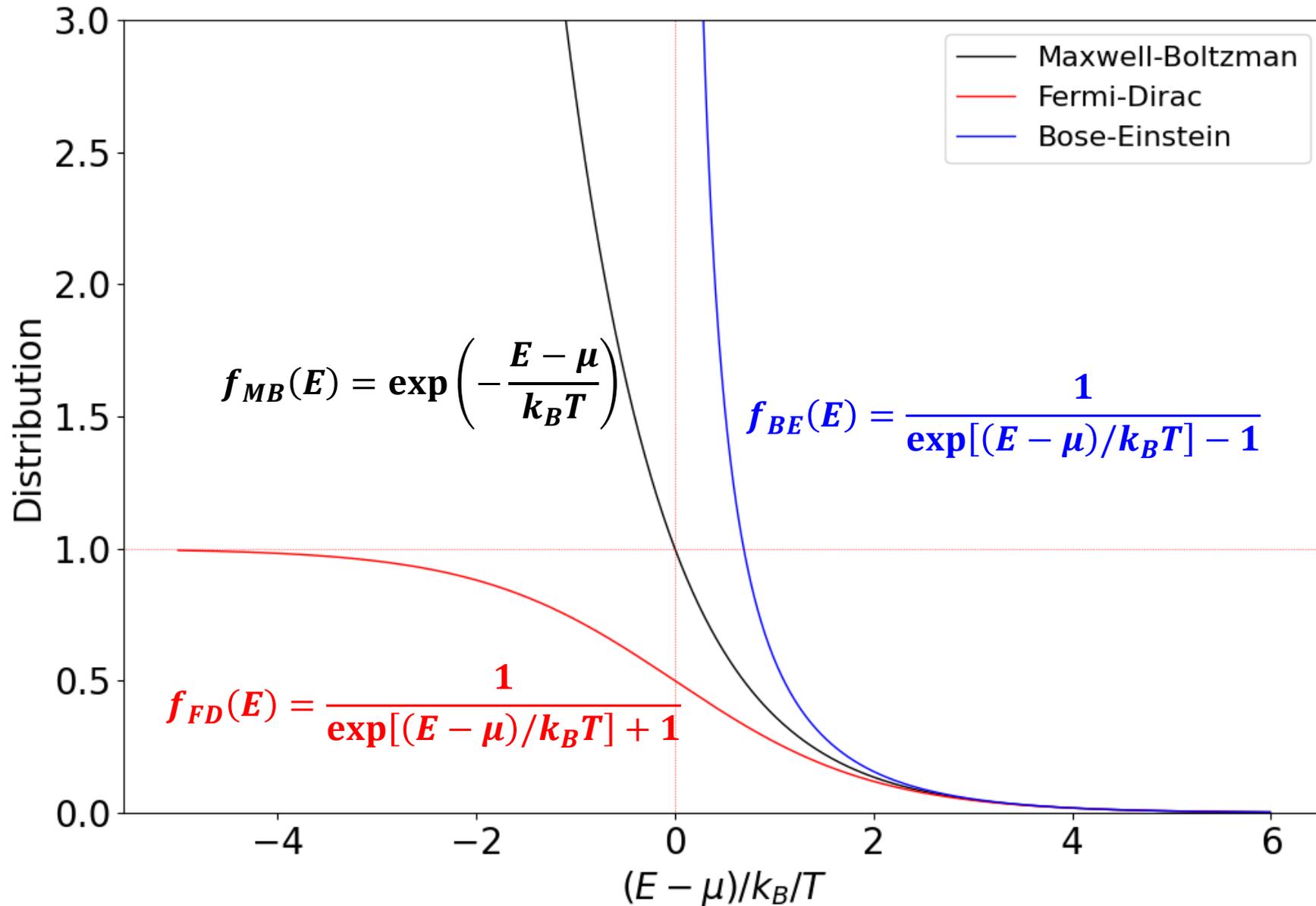
$$P(X > s + t) = P(X > t)P(X > s), \quad f(x + y) = f(x)f(y)$$

が導出される $\Rightarrow f(x)$ は指数関数に限られる

注意: 統計力学の対象は無記憶性をもつか?

- ・ 因果律を考えれば、過去の履歴を反映するので無記憶性を満たさない
- ・ 統計力学ではアンサンブル平均を議論しているので無記憶性が現れる

【重要】 統計分布関数: 前半で一番重要なこと



統計分布関数を異なる考え方で順次導出していく

1. 仮定: 空間の対称性だけ

自由理想気体、外部ポテンシャルなし (一様)

$$e_i = \frac{1}{2} m v_i^2$$

2. 仮定: 可能な配置数が最大になる状態が観測される

自由理想気体、外部ポテンシャルあり

$$e_i = \frac{1}{2} m v_i^2 + U(r_i)$$

3. 仮定: 全系の全エネルギーが一定 (正準理論)

粒子間に相互作用がある一般の場合にも適用可能

$$E = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 + \sum_{i,j} U_{i,j}(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

統計分布関数を異なる考え方で順次導出していく

1. 仮定: 空間の対称性だけ

自由理想気体、外部ポテンシャルなし (一様)

$$e_i = \frac{1}{2} m v_i^2$$

2. 仮定: 可能な配置数が最大になる状態が観測される

自由理想気体、外部ポテンシャルあり

$$e_i = \frac{1}{2} m v_i^2 + U(r_i)$$

3. 仮定: 全系の全エネルギーが一定 (正準理論)

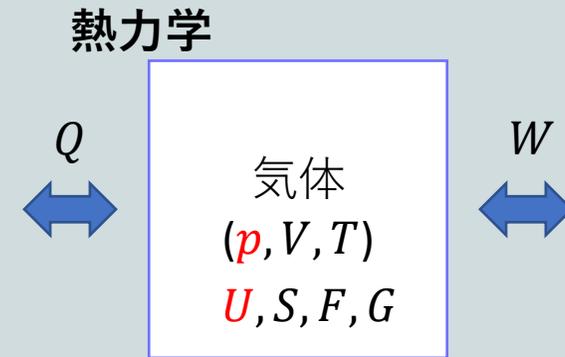
粒子間に相互作用がある一般の場合にも適用可能

$$E = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 + \sum_{i,j} U_{i,j}(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

第2回 §3 気体分子運動論

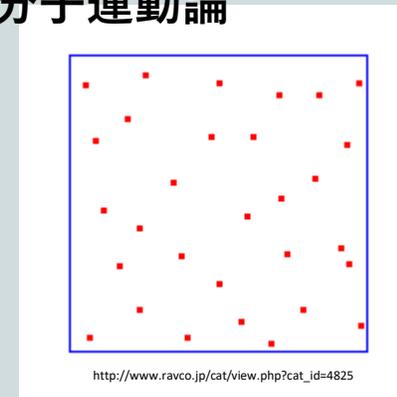
理想気体の状態方程式を分子運動から説明

- 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

マクスウェルの仮定

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: $f(v_x, v_y, v_z) = g(v_x)g'(v_y)g''(v_z)$ (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。

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。

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

マクスウェルの仮定：方程式を解く

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

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

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

この条件だけから f に関する微分方程式を導出できる

$$v_y = v_z = 0, g(0) = a \text{ を代入: } f(v_x^2) = a^2 g(v_x^2)$$

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

同様に

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

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

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

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

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

マクスウェルの仮定：方程式を解く

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

$\xi = \eta = \zeta = 0$ 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：方程式の解

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

- $a^{-3} f''(0) < 0$ 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がない

- $a^{-3} f''(0) > 0$ 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

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

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

マクスウェル分布の導出: まとめ

仮定2: 回転対称: 分布関数は v^2 の関数 $f(v^2)$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

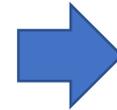
$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

$f(v^2)$ 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、等方的。

$$f(v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x^2)g(v_y^2)g(v_z^2) \quad \text{同じ関数の積}$$

「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 $r \sim r + dr$, 速度が $v \sim v + dv$ の分子の数は

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

$dr = dx dy dz$ (dr : ベクトル dr が作る平行六面体の体積)

$$dv = dv_x dv_y dv_z \quad (3.12)$$

以降、 $f(v^2)$ の代わりに $f(v)$ とあらわす:

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

Aと α の決定: 数密度 (規格化条件)

注意: 統計分布関数はもともと r, v の関数 $f(r, v)$ だが、
Maxwell分布の場合は r によらないので
 v だけの関数 $f(v_x, v_y, v_z)$ のように書いている

そのため、全粒子数 N は座標についても積分する必要がある、

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

で計算される。

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} dx dy dz = V \text{ を使って}$$

$$N = V \iiint_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (3.13)$$

Aとαの決定: 数密度 (規格化条件)

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

より

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

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

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

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、

$$\frac{N}{V} = A \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.15,16) \Rightarrow Aと\alphaの条件式$$

Aと α の決定: 圧力

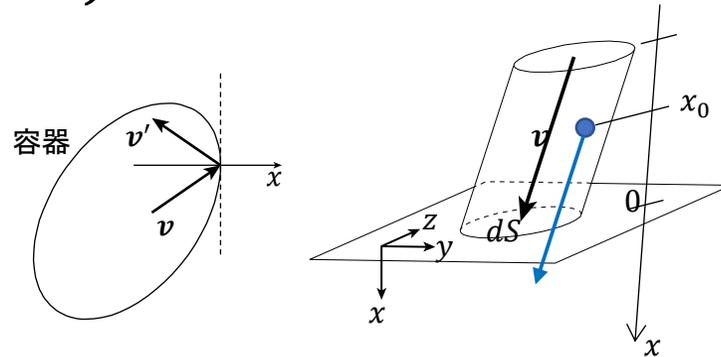
- 面直速度 v_x をもつ分子が単位時間中に壁に衝突する条件

- 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

$$\begin{aligned}
 f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v} &= dV f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{v} = dV A \exp(-\alpha v^2) d\boldsymbol{v} \\
 &= A v_x dS \exp(-\alpha v^2) d\boldsymbol{v}
 \end{aligned}
 \tag{3.17}$$

- 弾性衝突

$$v'_x = -v_x \quad v'_y = v_y \quad v'_z = v_z$$



- 分子一個が壁に当たって弾性衝突する際の運動量変化

$$\Delta P = m v'_x - m v_x = -2m v_x$$

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

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

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

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

Aと α の決定: 理想気体と対応させる

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

に 1モルの状態方程式

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

を代入。

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

$\rho = N_A/V$ 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)

Aと α の決定: 理想気体と対応させる

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

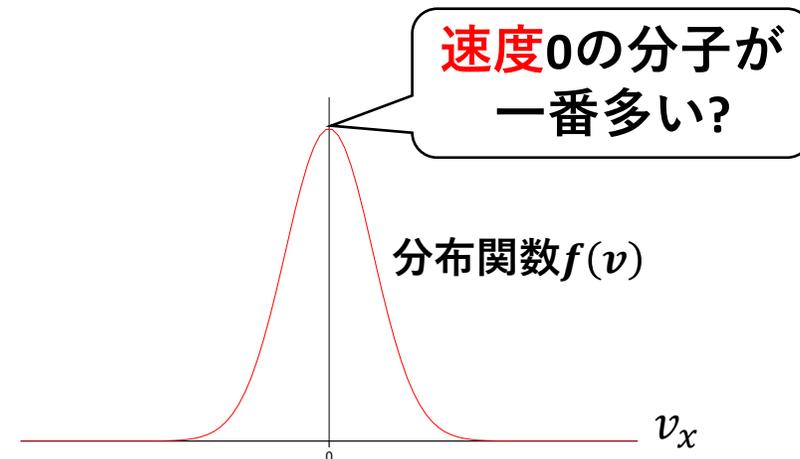
$$A = \frac{N}{V} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{-\frac{3}{2}} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.28)$$

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

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

マクスウェルの速度分布関数

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



ボルツマン定数・ボルツマン因子

今後、以下の記号を多用する

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

$$e = \frac{mv^2}{2} (= \frac{mv^2}{2} + U): \text{粒子のエネルギー} \quad (3.32)$$

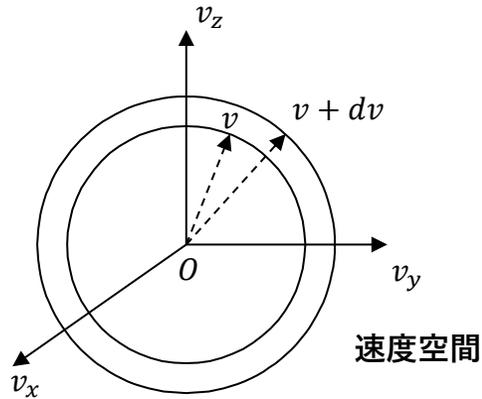
系のエネルギーは E と書く

$$f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v}$$

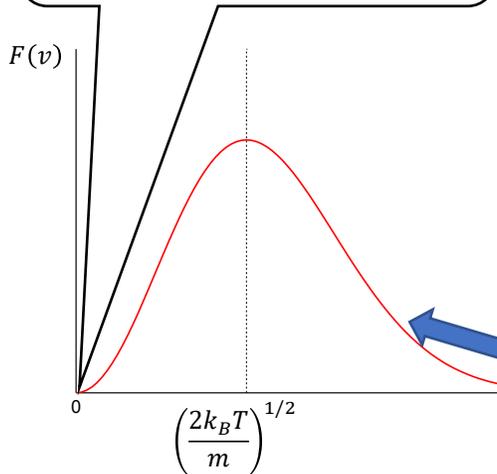
$$= \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\beta e) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v}$$

ボルツマン因子

速度分布



速度0の分子の割合は0



- 速度が v から $v + dv$ の間にある単位体積あたりの分子数

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

$\Rightarrow v_x, v_y, v_z = 0$ に最大確率

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

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

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

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

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

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

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

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

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

§ 3 Maxwellの速度分布: まとめ

仮定

- 1種類, N 個の単原子分子理想気体
- 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 ($e = \frac{1}{2}mv^2$)
- ポテンシャルは 0 で一様 \Rightarrow 分布関数は r に依存しない: $f(v_x, v_y, v_z)$
- **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

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

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

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

マクスウェル分布の導出: まとめ

仮定2: 回転対称: 分布関数は v^2 の関数 $f(v^2)$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

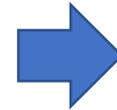
$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

$f(v^2)$ 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、等方的。

$$f(v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = g(v_x^2)g(v_y^2)g(v_z^2) \quad \text{同じ関数の積}$$

「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 $r \sim r + dr$, 速度が $v \sim v + dv$ の分子の数は

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

$dr = dx dy dz$ (dr : ベクトル dr が作る平行六面体の体積)

$$dv = dv_x dv_y dv_z \quad (3.12)$$

以降、 $f(v^2)$ の代わりに $f(v)$ とあらわす:

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

Aと α の決定: 数密度 (規格化条件)

注意: 統計分布関数はもともと r, v の関数 $f(r, v)$ だが、Maxwell分布の場合は r によらないので v だけの関数 $f(v_x, v_y, v_z)$ のように書いている

そのため、全粒子数 N は座標についても積分する必要がある、

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

で計算される。

$\int_V dx dy dz = V$ を使って

$$N = V \iiint_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (3.13)$$

Aとαの決定: 数密度 (規格化条件)

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

より

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

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

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

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、

$$\frac{N}{V} = A \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.15,16) \Rightarrow Aと\alphaの条件式$$

Aと α の決定: 圧力

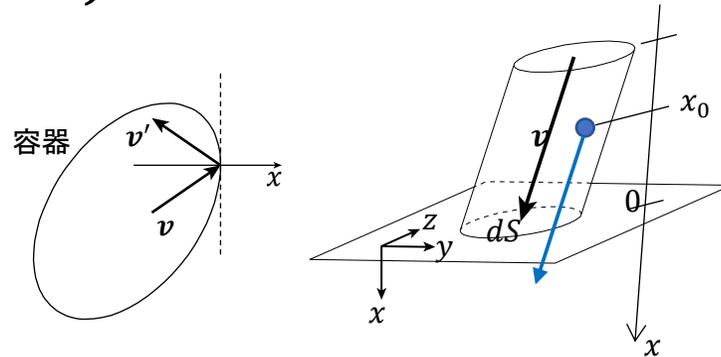
- 面直速度 v_x をもつ分子が単位時間中に壁に衝突する条件

- 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

$$\begin{aligned}
 f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v} &= dV f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{v} = dV A \exp(-\alpha v^2) d\boldsymbol{v} \\
 &= A v_x dS \exp(-\alpha v^2) d\boldsymbol{v}
 \end{aligned}
 \tag{3.17}$$

- 弾性衝突

$$v'_x = -v_x \quad v'_y = v_y \quad v'_z = v_z$$



- 分子一個が壁に当たって弾性衝突する際の運動量変化

$$\Delta P = m v'_x - m v_x = -2m v_x$$

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

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

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

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

Aと α の決定: 理想気体と対応させる

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

に 1モルの状態方程式

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

を代入。

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

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

(N_A : アボガドロ数、 k_B : ボルツマン定数)

Aと α の決定: 理想気体と対応させる

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

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

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

マクスウェルの速度分布関数

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

ボルツマン定数・ボルツマン因子

今後、以下の記号を多用する

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

$$e = \frac{mv^2}{2} (= \frac{mv^2}{2} + U): \text{粒子のエネルギー} \quad (3.32)$$

系のエネルギーは E と書く

$$f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v}$$

$$= \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\beta e) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{v}$$

ボルツマン因子

まとめ: 統計分布関数とは何か？

統計分布関数 $f(X)$: 系が状態 X を取る確率

Maxwellの速度分布関数: N 粒子系で

- ・ ある粒子が $\{r, v\}$ の状態を取る確率
(N がかかっているので、正確には期待値)

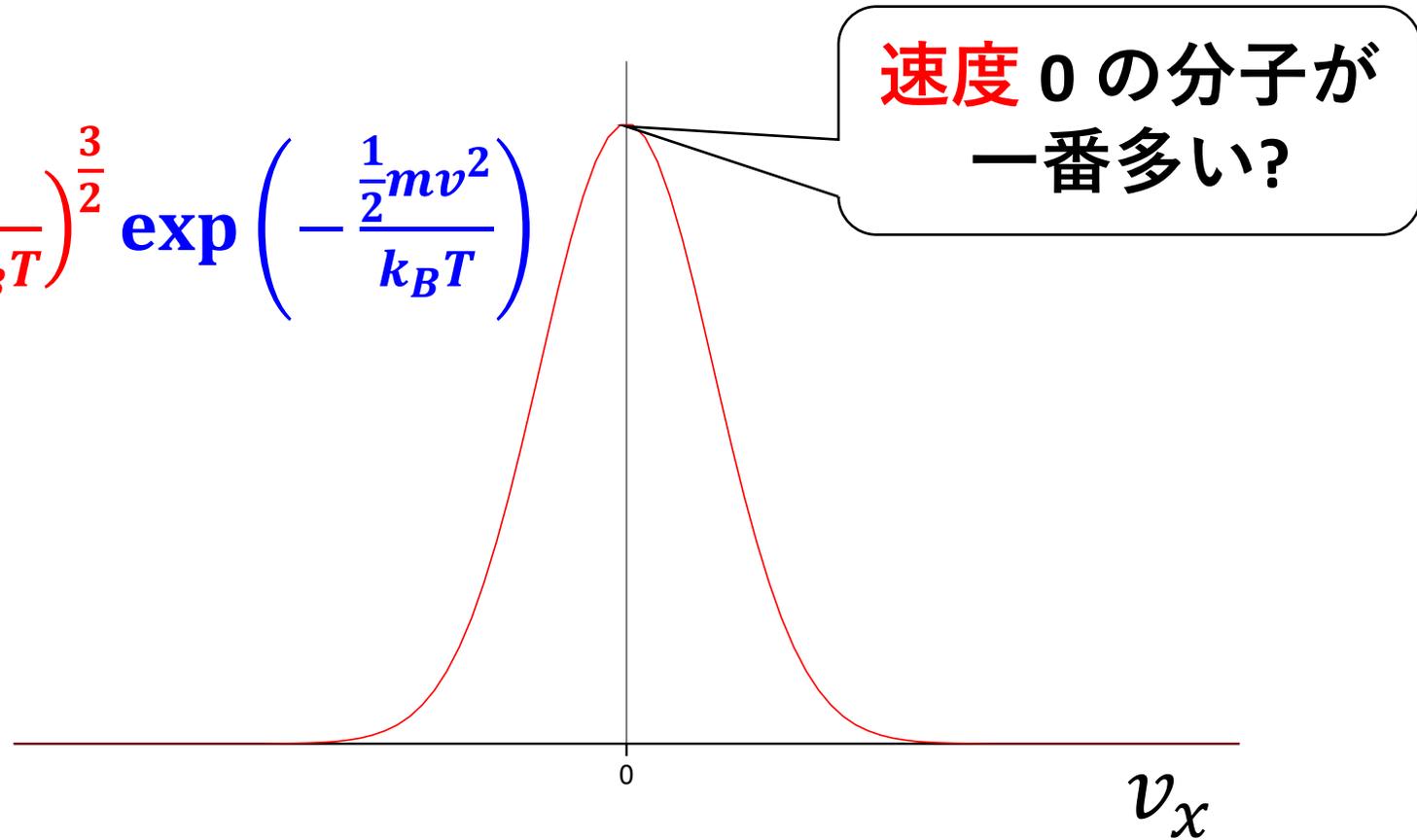
$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{m v^2}{k_B T} \right), \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = N$$

- ・ $\{r, v\} \sim \{r + dr, v + dv\}$ の状態を取る粒子の数

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v}$$

Maxwellの速度分布関数: 速度 0 の粒子が一番多い?

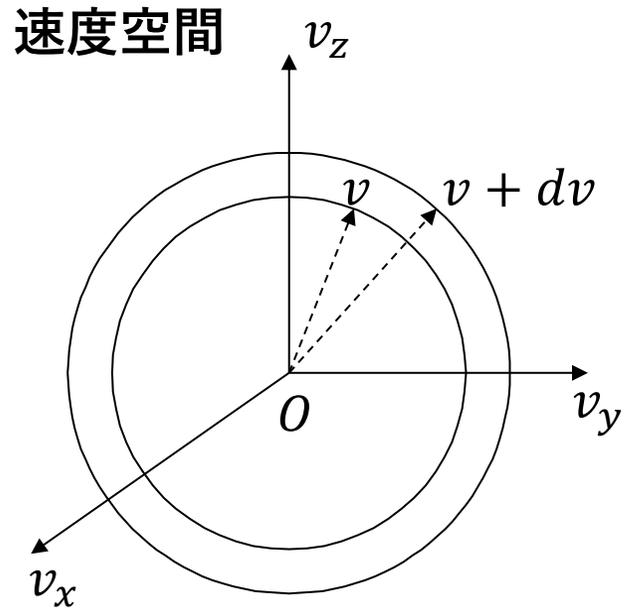
$$f(v) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{\frac{1}{2}mv^2}{k_B T} \right)$$



v_x は $-\infty \sim +\infty$ に分布しているので、平均値、最大値は 0

$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ の分布は?

$|v|$ の速度分布



- 速度が v から $v + dv$ の間にある単位体積あたりの分子数

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

$\Rightarrow v_x, v_y, v_z = 0$ 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

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

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

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

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

$|v|$ の速度分布

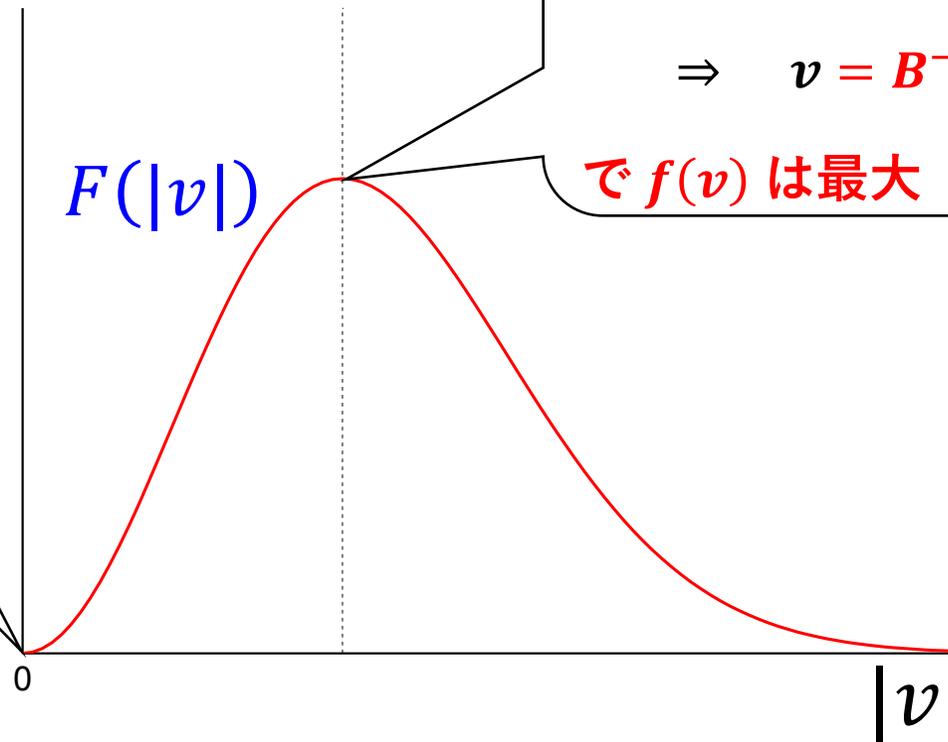
$$F(|v|)d|v| = 4\pi\rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) d|v|$$

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

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

で $f(v)$ は最大

速度0の分子の割合は0



§ 3 Maxwellの速度分布: まとめ

仮定

- 1種類, N 個の単原子分子理想気体
- 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 ($e = \frac{1}{2}mv^2$)
- ポテンシャルは 0 で一様 \Rightarrow 分布関数は r に依存しない: $f(v_x, v_y, v_z)$
- **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

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

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

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

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

ほとんど独立な粒子の集団

Maxwellの速度分布:

- ・ 均一なポテンシャル中の理想気体
- ・ 分子間でエネルギーをやり取りしない (各分子の速度は不変)

=> より一般的な N 粒子系へ拡張

- ・ 分子間の相互作用は無視するが、粒子間でエネルギーをやり取りする
- ・ ポテンシャル $U(\mathbf{r})$ 中の理想気体

系の全エネルギー: 個々の分子のエネルギーの和になる

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

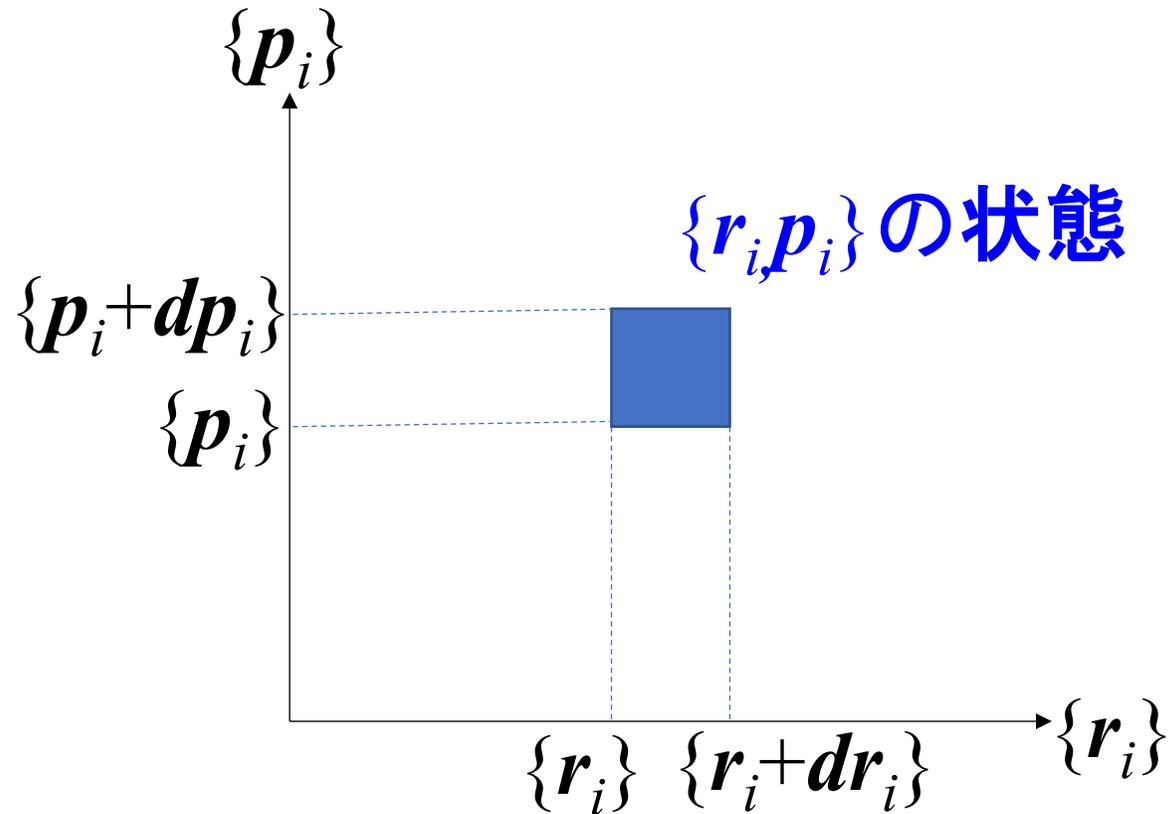
個々の分子のエネルギー: $e = \frac{mv^2}{2} + U(r)$

- ・ 変数を v から p (運動量) へ

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

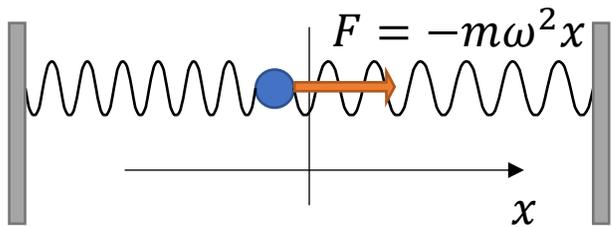
位相空間: $\{r_i, p_i\}$ を座標とする $6N$ 次元空間

$\{r_i, p_i\}$ 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
- ・ リウビウの定理により、微小体積 $dr_i dp_i$ は時間発展で変わらない

位相空間: 1次元調和振動子の例



ハミルトニアン

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2} \quad (4.5)$$

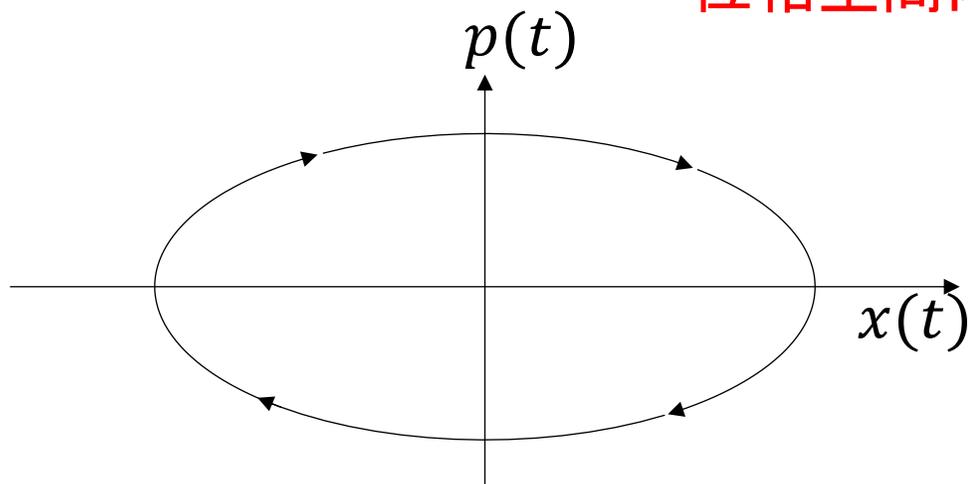
運動方程式

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

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

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

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



初期値が決まると、
時間経過とともに位相空間内の交わらない軌跡を描く

初期値が異なる軌跡の集合は位相空間を埋め尽くす
 $\Rightarrow \dot{x}, \dot{p}$ を独立に扱うことでアンサンブルを構成する
ことを正当化

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)

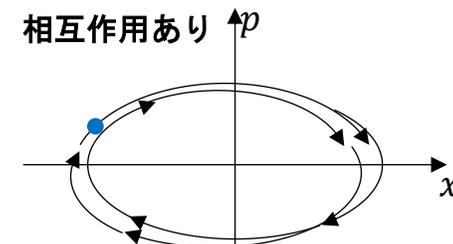
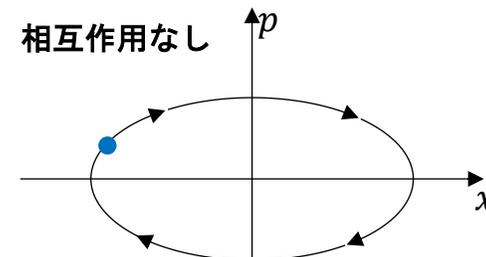
各振動子は一定の楕円(等エネルギー面)上を描く

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

- 他の粒子と相互作用がある場合 (e が変化)

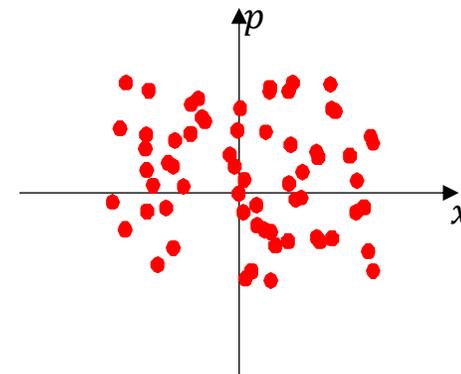
各振動子は楕円から崩れた軌道上を運動

一粒子の μ 空間では等エネルギー面になるとは限らない



注: 軌跡が交わって見えるのは、他の粒子の運動を表示していないため

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

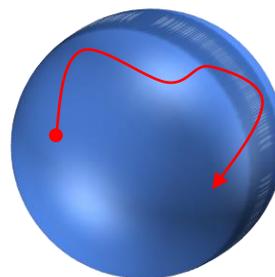
$(x^{(1)}, y^{(1)}, z^{(1)}, \dots, x^{(N)}, y^{(N)}, z^{(N)},$

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

N 個の1次元調和振動子の場合

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



Γ 空間上の超球面

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 $E \sim E + \Delta E$

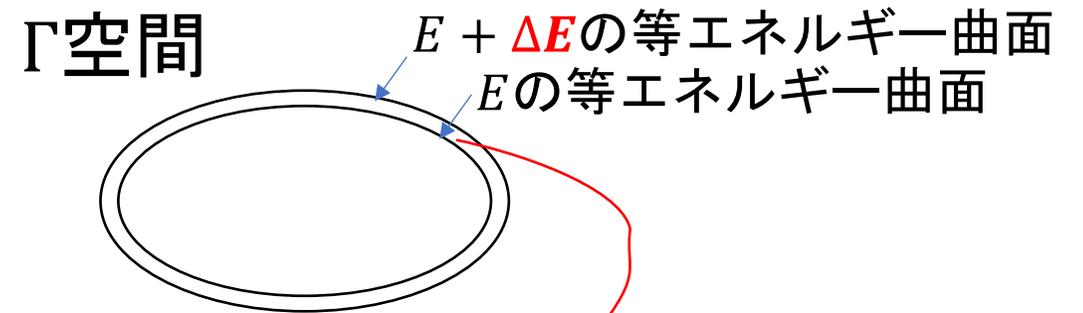
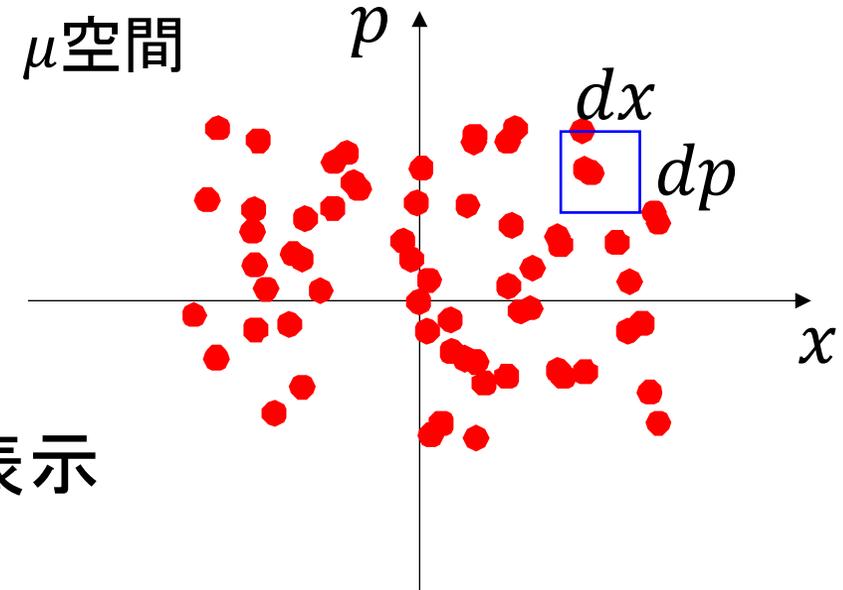
 - ΔE は E に比べて十分に小さい

- 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 $drdp$

 - エネルギー E はほぼ一定

 - n/N : 一つの振動子の状態が $drdp$ に見出される確率



計算上、体積が必要

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**

エルゴード仮説と等確率の原理

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樣の確率で通過する

系が**時間発展**して運動するとき、

位相空間中の取りうる状態を同じ確率で通過する

時間平均が集団平均に一致するための条件1

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

位相空間の状態が現れる確率

集団の微視的状态を出現確率に結び付ける条件

時間平均が集団平均に一致するための条件2

まず、位相空間を考えずにBoltzmann分布を導出する

簡略化した想定: (a) 系の微視的状態 i を区別できる

(b) それぞれの微視的状態にある粒子の数 n_i を数えられる

例として、5つの1粒子状態をもつ3粒子系を考える

系の状態	状態1 $E = 5$	状態2 $E = 5$	状態3 $E = 5$
1粒子状態5 ($e = 3$)	————	————	●————
1粒子状態3,4 ($e = 2$)	●——●——	●●——	————
1粒子状態1, 2 ($e = 1$)	●——	●——	●●——
微視的状態の数 $W = \frac{3!}{1!0!1!1!0!} = 6$	$\frac{3!}{1!0!2!0!0!} = 3$	$\frac{3!}{2!0!0!0!1!} = 3$	
状態 i に n_i 個の粒子を 割り振る場合の数	$\left\{ \begin{array}{l} \{1, -, 2, 3, -\} \\ \{1, -, 3, 2, -\} \\ \{2, -, 1, 3, -\} \\ \{2, -, 3, 1, -\} \\ \{3, -, 1, 2, -\} \\ \{3, -, 2, 1, -\} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \{1, -, 2\&3, -, -\} \\ \{2, -, 1\&3, -, -\} \\ \{3, -, 1\&2, -, -\} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \{1, -, 2\&3, -, -\} \\ \{2, -, 1\&3, -, -\} \\ \{3, -, 1\&2, -, -\} \end{array} \right.$
右の数字は 粒子の番号			

<= 等確率の原理:
エネルギーの等しい微視的状態が
現れる確率は等しい

2. 等確率の原理: E, N が同じ系 (小正準集団) ではすべての微視的状態が同じ確率で出現する

微視的状態1は、微視的状態2,3の2倍の確率で観測される

3. 最大配置数: 配置数 (状態数) が最大の状態が観測される

微視的状态の数: 組み合わせの数 (Combination)

N 個から n_1 個を選ぶ組み合わせの数: ${}^N C_{n_1} = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!}$

N 個から $n_1, n_2, n_3 = N - n_1 - n_2$ 個を選ぶ組み合わせの数:

$${}^N C_{n_1} \times {}^{N-n_1} C_{n_2} = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \frac{N-n_1!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!}$$

N 個から n_1, n_2, n_3, \dots 個を選ぶ組み合わせの数:

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\dots}$$

N 個の粒子の配置数 (状態数)

配置数 (微視的状态の数) W :

N 個の粒子が、1番目の状態に n_1 個、
2番目の状態に n_2 個、 \dots 、
 s 番目の状態に n_s 個入る場合の微視的状态の数

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

W が最大になる $\{n_i\}$ の組を求める。

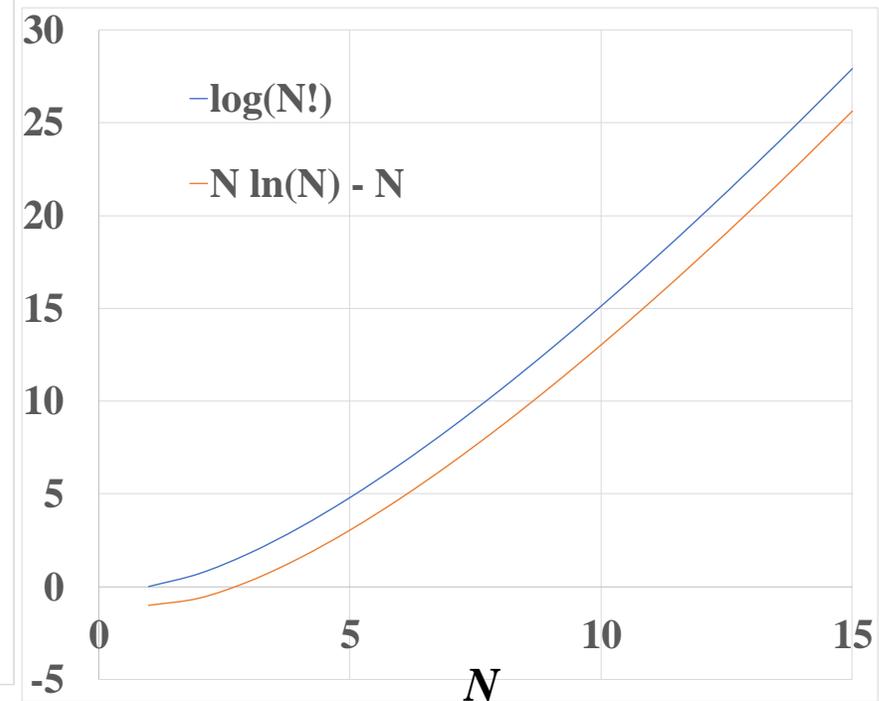
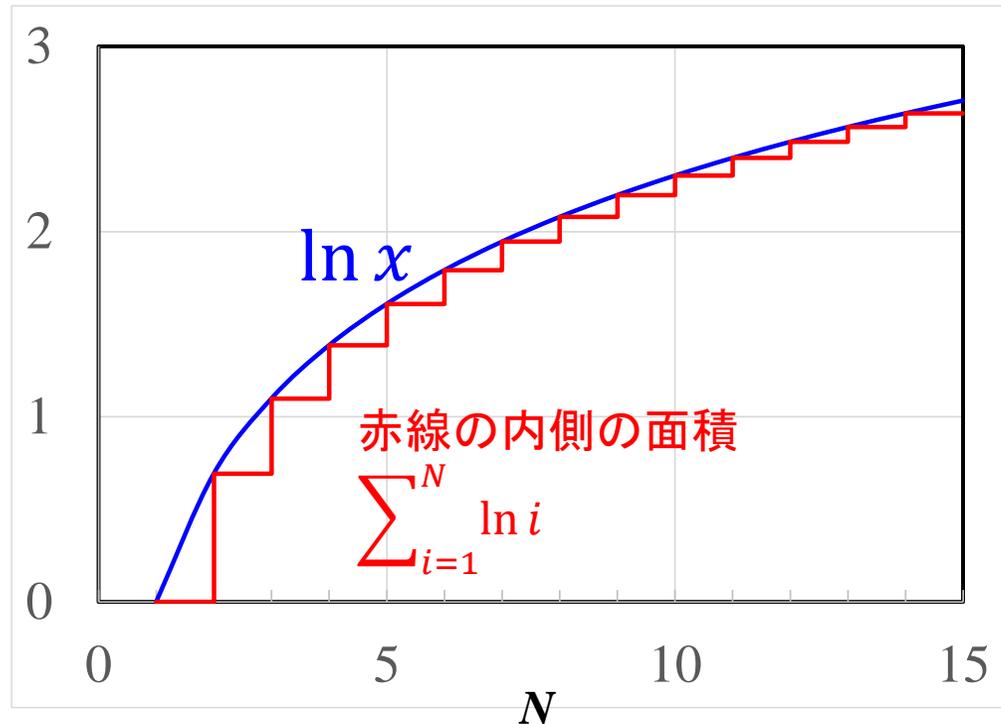
$\ln W$ を最大化することと同じ

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

Stirlingの公式

$\ln N!$ ($N \gg 1$) の近似式

$$\ln N! = \sum_{i=1}^N \ln i \sim \int_1^N \ln x dx = (x \ln x - x) \Big|_1^N = \mathbf{N \ln N - N + 1}$$



最大確率の分布

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

にスターリングの公式

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

を適用

$$\begin{aligned} \ln W &\cong N(\ln N - 1) - \sum_i n_i(\ln n_i - 1) \\ &= N \ln N - N + \sum_i n_i - \sum_i n_i \ln n_i \quad (\sum_i n_i = N \text{ (4.16)を使う}) \\ &= N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \end{aligned} \quad (4.15)$$

最大確率の分布

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

W が最大になる条件: $n_i \rightarrow n_i + \delta n_i$ 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

$1 + \ln n_i = 0$ ($i = 1, 2, \dots, N$) が必要条件になるが . . .

($n_i = e^{-1}$: 一様分布)

実際には n_i のすべてが独立なわけではない。

「 N, E は一定」の拘束条件 $\sum_i n_i = N$ 、 $\sum_i e_i n_i = E$ が必要

(この条件のため、分布が指数関数になる)

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

$$\sum_i e_i \delta n_i = 0$$

制約条件下での最大化: 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、

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

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。

$$L = N(\ln N - 1) - \sum_i n_i(\ln n_i - 1) - \alpha(\sum_i n_i - N) - \beta(\sum_i e_i n_i - E)$$

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

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

定数の決定と分配関数 (状態和)

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

Boltzmann分布

i 番目の状態 $\{r_i, p_i\}$ にある粒子の数 n_i

$e = \frac{m}{2} v^2$ の場合にMaxwell分布に一致しないといけないので、

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

$\sum_i n_i = N$ から

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

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

厳密に考える: 微視的状态をどう区別するか

ここまでは、次の「簡略化した想定」をしたため、 W の導出は簡単だった

1. 簡略化した想定: (a) 系の微視的状态 i を区別できる
(b) それぞれの微視的状态にある粒子の数 n_i を数えられる
2. 等確率の原理: E, N が同じ系 (小正準集団) ではすべての微視的状态が同じ確率で現れる
3. 最大配置数: 配置数 (状態数) が最大の状态が観測される

しかし、連続変数、連続関数の微視的状态を、どのように区別し、状態数を数えられるか

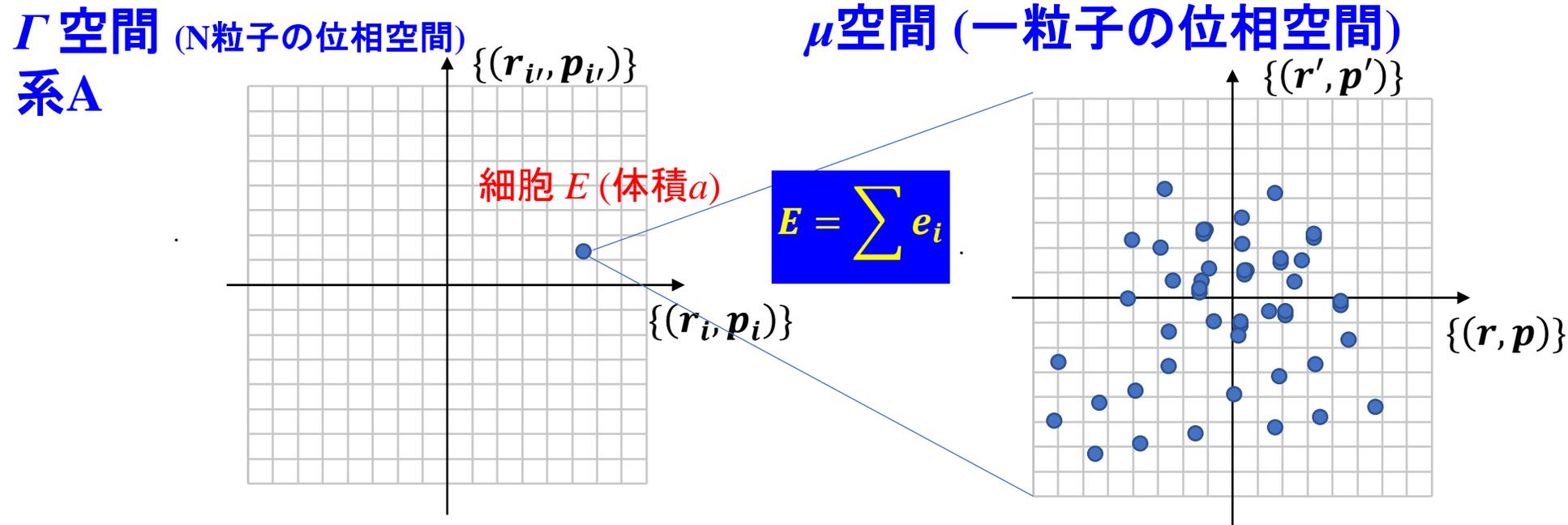
1. 自由気体: 全エネルギーは連続関数。あるエネルギー E に等しい状態の割合は 0
 E に幅を取る $\Rightarrow E \sim E + \Delta E$ のエネルギーをもつ系で小正準集団を構成する
2. 自由気体: r_i, p_i は連続変数なので、区切りが無い
 r_i, p_i に幅を取る \Rightarrow 位相空間で有限の体積 a 内にある状態の数を数える
3. 等確率の原理: 「小正準集団では、
位相空間で同じ体積を占める微視的状态は同じ確率で出現する」
(出現する確率 aW に比例する)

Γ 空間 (N 粒子) と μ 空間 (1粒子) の対応

N 粒子の系Aの状態は Γ 空間の1点で指定できる

μ 空間: 1個の粒子の状態 (r_i, p_i) は 1点で表される。

系Aの1つの状態は、 μ 空間の N 点で表される

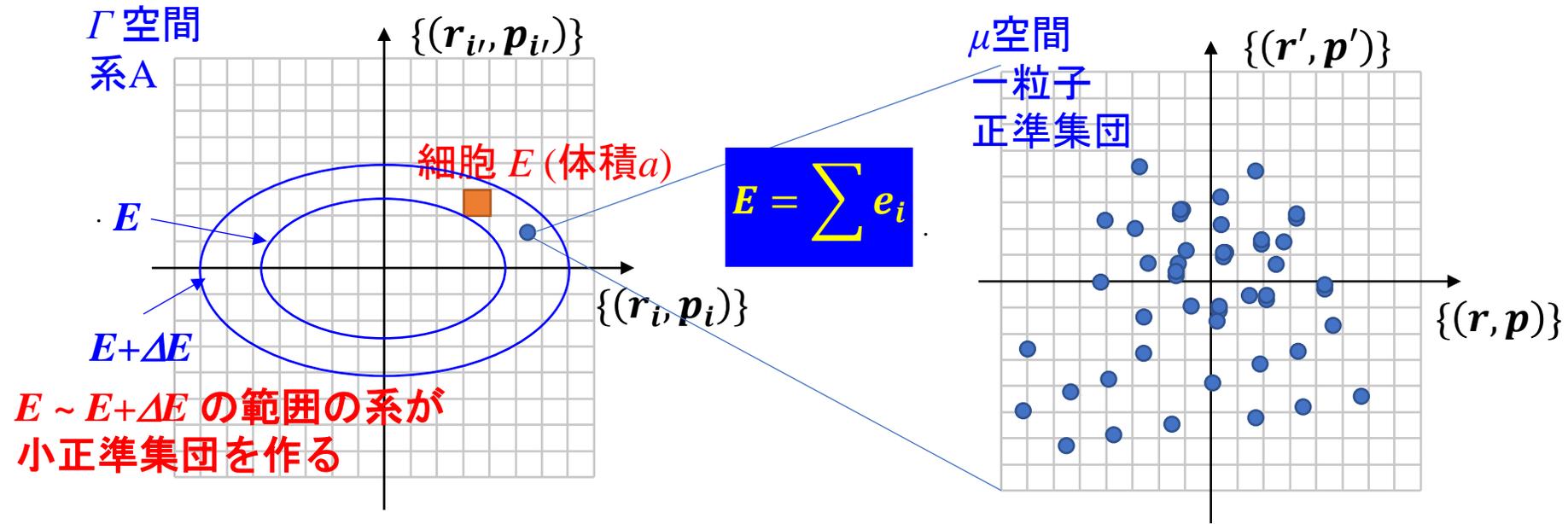


Γ 空間には多くの微視的状态がある:

- ・すべての粒子の速度が同じ
- ・速度が等間隔に分配されている
- ・すべての粒子の位置が同じ
- ・1つの粒子だけ大きなエネルギーを持っている
- ・その他いろいろ

どの状態が観測されるのか

どの状態が観測されるのか: 等確率の原理と小正準集団



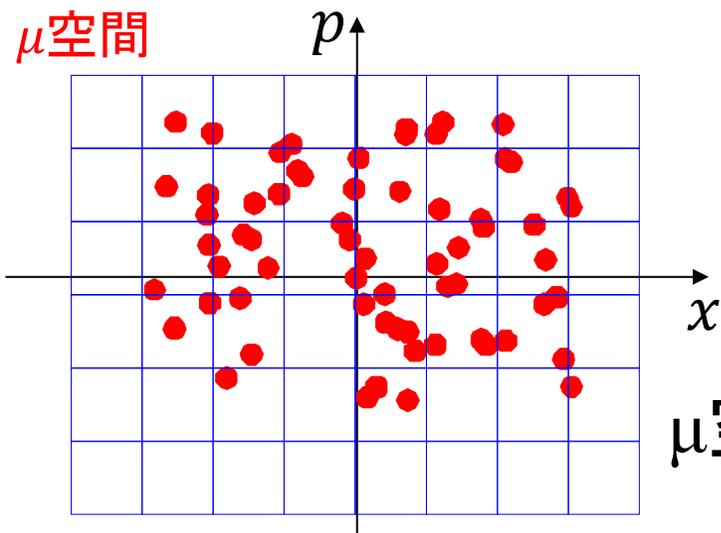
Γ 空間には多くの微視的状态がある: **どの状態が観測されるのか**

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 に比例する

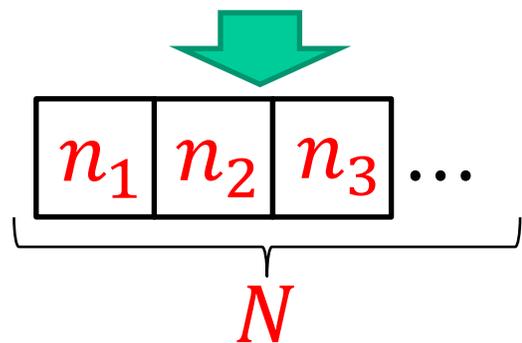
異なるエネルギーを持つ状態の出現確率は分からないが、
同じエネルギーの状態が出現する確率は等しい

**=> 配置数 (微視的状态の数) W が最大になる細胞が観測される状態
 W を数える**

μ 空間で微視的状态の数を数える



μ 空間を一定の体積 a_μ の状態 (細胞) に分割する
 i 番目の細胞: (r_i, p_i) 近傍の状態を持つ粒子が n_i 個存在



配置数 (微視的状态の数) W :

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

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

=> Boltzmann分布の導出へ続く

分配関数の乗法原理: N 粒子系の分配関数

「相互作用のない」 N 粒子系 (p は粒子の番号) の微視的状态 s_N における全エネルギー

$$E_{s_p} = \sum_p e_p^{(s_p)} \quad (s_p \text{ は粒子 } p \text{ の微視的状态の番号})$$

$$\text{全分配関数} \quad Z_{tot} = \sum_{s_p} \exp(-\beta E_s) = \sum_{\{s_p\}} \exp\left(-\beta \sum_p e_p^{(s_p)}\right) = \sum_{\{s_p\}} \prod_p \exp\left(-\beta e_p^{(s_p)}\right)$$

$\{s_p\}$ のすべての組み合わせの和の公式: $\sum_{\{s_p\}} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3 \dots}$

$\{s_p\}$ のすべての組み合わせの和と積を取る場合、和と積の順序は交換できる

$$Z_{tot} = \sum_{s_1} \sum_{s_2} \sum_{s_3 \dots} \prod_p \exp\left(-\beta e_p^{(s_p)}\right) = \prod_p \sum_{s_p} \exp\left(-\beta e_p^{(s_p)}\right) = \prod_p Z_p$$

分配関数の乗法原理:

全分配関数は独立な自由度の分配関数の積に等しい

それぞれの原子には区別はないので、 $Z_k = \sum_i \exp\left(-\beta e_k^{(i)}\right)$ は全て Z に等しい

$$Z_{tot} = Z^N$$

分配関数の乗法原理: 2粒子系の例

- ・「相互作用のない」2粒子系
- ・各粒子 p は、状態 s でエネルギー $e_p^{(s)}$ をもつ
- ・2粒子系の微視的状态は、粒子1, 2 が状態 s_1, s_2 にあると表す

$$\text{系の全エネルギー } E_{s_1, s_2} = e_1^{(s_1)} + e_2^{(s_2)}$$

$$\text{全分配関数 } Z_{tot} = \sum_{s_p} \exp(-\beta E_{s_p}) = \sum_{\{s_p\}} \exp(-\beta \sum_p e_p^{(s_p)}) = \sum_{\{s_p\}} \prod_p \exp(-\beta e_p^{(s_p)}) = \prod_p \sum_s \exp(-\beta e_p^{(s)})$$

$$s, p \text{ が2つずつの場合: } \{p, s_p\} \text{ のすべての組み合わせは } \{1,1\}, \{1,2\}, \{2,1\}, \{2,2\}: \sum_{\{s_p\}} = \sum_{s_1=1,2} \sum_{s_2=1,2}$$

$$\sum_{\{s_p\}} \exp(-\beta E_s) = \exp(-\beta [e_1^{(1)} + e_2^{(1)}]) + \exp(-\beta [e_1^{(1)} + e_2^{(2)}]) + \exp(-\beta [e_1^{(2)} + e_2^{(1)}]) + \exp(-\beta [e_1^{(2)} + e_2^{(2)}])$$

$$\begin{aligned} \sum_{\{s_p\}} \prod_p \exp(-\beta e_p^{(s)}) &= \exp(-\beta e_1^{(1)}) \exp(-\beta e_2^{(1)}) + \exp(-\beta e_1^{(1)}) \exp(-\beta e_2^{(2)}) \\ &\quad + \exp(-\beta e_1^{(2)}) \exp(-\beta e_2^{(1)}) + \exp(-\beta e_1^{(2)}) \exp(-\beta e_2^{(2)}) \end{aligned} \quad \# \text{ 積を先に計算}$$

$$\prod_p \sum_s \exp(-\beta e_p^{(s)}) = [\exp(-\beta e_1^{(1)}) + \exp(-\beta e_1^{(2)})] [\exp(-\beta e_2^{(1)}) + \exp(-\beta e_2^{(2)})] \quad \# \text{ 和を先に計算}$$

分配関数の乗法原理: 独立な自由度の分配関数

分配関数の乗法原理:

独立な自由度の全分配関数は、各自由度の分配関数の積で表される
(独立: 全エネルギーが各自由度のエネルギーの和で表される)

例: 粒子が独立な2つの自由度 $i = t, v$ を持つ: $E_{tot} = E_t + E_v$ (独立の条件)

t, v が2つずつの準位を持つ場合の、すべての状態の組み合わせ:

$$E_{t1,v1} = E_{t1} + E_{v1}$$

$$E_{t1,v2} = E_{t1} + E_{v2}$$

$$E_{t2,v1} = E_{t2} + E_{v1}$$

$$E_{t2,v2} = E_{t2} + E_{v2}$$

$$\begin{aligned} Z_{tot} &= \sum_{\text{全ての状態}} \exp(-\beta E_{tot}) \\ &= \exp(-\beta(E_{t1} + E_{v1})) + \exp(-\beta(E_{t1} + E_{v2})) + \exp(-\beta(E_{t2} + E_{v1})) + \exp(-\beta(E_{t2} + E_{v2})) \\ &= [\exp(-\beta E_{t1}) + \exp(-\beta E_{t2})][\exp(-\beta E_{v1}) + \exp(-\beta E_{v2})] \\ &= Z_t Z_v \end{aligned}$$

分配関数の計算プログラム: state_sum.py

目的: 全ての組み合わせの和で計算状態和と、各粒子の状態和の積を比較する

Usage: python state_sum.py np ns

np: 粒子数 ns: 状態数

使用例: python state_sum.py 3 5

nparticles= 3

nstates= 5

normalize energies:

particle 0: [0.677787, 0.442239, 0.39662, 0.36564, 0.62479]

particle 1: [0.765881, 0.296011, 0.30318, 0.31418, 0.91698]

particle 2: [0.553120, 0.331702, 0.20680, 0.37914, 0.00978]

Calculate Z using all combinations of states

combination 0: (0, 0, 0) Etot= 1.99679 Ztot(partial)= 0.13577

combination 1: (0, 0, 1) Etot= 1.77537 Ztot(partial)= 0.305191

combination 2: (0, 0, 2) Etot= 1.65047 Ztot(partial)= 0.49715

-cut--

combination 124: (4, 4, 4) Etot= 1.55156 Ztot(partial)= 35.5085

Ztot= 35.50854302855401

Calculate Z using the product of Zp

particle 0 Zp= 3.0520351548187965

particle 1 Zp= 3.0772739095559247

particle 2 Zp= 3.78074308441748

Ztot= 35.50854302855399

§ 4.6 なぜ分配関数が便利なのか

系の全分配関数 $Z_{tot} = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ (4.37)

$$\frac{d(\ln Z_{tot})}{d\beta} = \frac{dZ_{tot}}{Z_{tot}d\beta} = -\frac{\sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} = -\langle E \rangle$$
 (4.38)

$$\langle E \rangle = -\frac{d(\ln Z)}{d\beta} = k_B T^2 \frac{d(\ln Z)}{dT}$$

$\Rightarrow d(-k_B \ln Z) = -\langle E \rangle \frac{dT}{T^2}$ ($\langle E \rangle$ は系の全エネルギーの期待値 = 内部エネルギー U)

熱力学のGibbs-Helmholtzの式: $d\left(\frac{F}{T}\right) = -U \frac{dT}{T^2}$

$$F = -k_B T \ln Z$$
 (4.41)

$$S = -\frac{F-U}{T}$$

分配関数が計算できれば U, F, S が即座にわかる

§ 4.7 Boltzmannの原理

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

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

➡
$$\ln W = N \ln N - \sum_i n_i \left(\ln N - \ln Z - \frac{E_i}{k_B T} \right) = N \ln Z + \frac{\sum_i n_i E_i}{k_B T} = -\frac{F}{k_B T} + \frac{\langle E \rangle}{k_B T}$$

熱力学の式 $F = U - TS$ との対応から

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

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

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

単原子分子理想気体: 細胞の体積の問題

1粒子の運動エネルギー : $e = \frac{p^2}{2m}$

1粒子分配関数 : $Z_1 = \sum_i \exp(-\beta e_i)$

古典統計 (教科書):

\sum_i は μ 空間を大きさ $dr dp_x = a$ で区切った細胞毎の和。

\sum_i は $\frac{1}{a^3} \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ で置き換える

問題: a がわからない \Rightarrow 問題がない範囲で議論を進めます

量子統計力学で解決する

量子統計: \sum_i は量子状態毎の和。

1つの状態は位相空間の体積 h^3 を占める

\sum_i は $\frac{1}{h^3} \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ で置き換える

単原子分子理想気体の分配関数

1粒子の運動エネルギー: $e = \frac{p^2}{2m}$

1粒子の分配関数 : Z_1

$$Z_1 = \sum_i \exp(-\beta e_i) = \frac{1}{a^3} \int \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (\text{古典統計})$$

$$= \frac{1}{h^3} \int \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (\text{量子統計})$$

$$= \frac{1}{a^3} \int dx dy dz \int \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z$$

$$Z_1 = \frac{V}{a^3} (2\pi mk_B T)^{3/2}$$

N 粒子系の全分配関数: $Z_{tot} = Z_1^N = V^N (2\pi mk_B T)^{3N/2} / a^{3N}$

単原子分子理想気体のHelmholtzエネルギー

N 粒子系の全分配関数: $Z_{tot} = Z_1^N = V^N (2\pi m k_B T)^{3N/2} / a^{3N}$

Helmholtzエネルギー: n モルの場合 ($N = nN_A, k_B N = nR$)

$$F = -k_B T \ln Z_1^N = -nRT \ln \left(\frac{V(2\pi m k_B T)^{3/2}}{a^3} \right)$$

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

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

注: 細胞の体積 a は p などの値には影響しない

単原子分子理想気体 1分子のエネルギー期待値

$$Z_1 = \int \exp(-\beta e) d\mathbf{r}d\mathbf{p} = V(2\pi mk_B T)^{3/2} / a^3 = V \left(\frac{2\pi m}{\beta a^2} \right)^{3/2}$$

$$\begin{aligned} \langle e \rangle &= \frac{\int e \exp(-\beta e) d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{\int \exp(-\beta e) d\mathbf{r}d\mathbf{p}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] = \frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{3}{2\beta} \end{aligned}$$

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

1自由度あたりの運動エネルギーの平均値

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

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

Boltzmann分布: 任意のポテンシャル中の相互作用しない粒子

配置数 (微視的状態の数) W : N 個の粒子が, 1番目の状態に n_1 個、2番目の状態に n_2 個、
… , s 番目の状態に n_s 個入る場合の微視的状態の数

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

W が最大になる $\{n_i\}$ の組を求める。

$\ln W$ を最大化することと同じ

$$\ln W = \ln N! - \sum_i \ln n_i! \sim N(\ln N - 1) \quad (4.14)$$

$\sum_i n_i = N, \sum_i e_i n_i = E$ の制約条件のもと、最大化 (Lagrangeの未定乗数法)

$$\text{Boltzmann分布: } n_i = \frac{N}{Z} \exp(-\beta e_i)$$

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

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

§ 4.6 なぜ分配関数が便利なのか

系の全分配関数 $Z_{tot} = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ (4.37)

$$\frac{d(\ln Z_{tot})}{d\beta} = \frac{dZ_{tot}}{Z_{tot}d\beta} = -\frac{\sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} = -\langle E \rangle$$
 (4.38)

$$\langle E \rangle = -\frac{d(\ln Z)}{d\beta} = k_B T^2 \frac{d(\ln Z)}{dT}$$

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

$$S = -\frac{F-U}{T}$$

(4.41)

分配関数が計算できれば U, F, S などが即座にわかる

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

ボルツマンの原理

第3回 古典統計力学の基礎

- エントロピーの問題と修正ボルツマン分布

単原子分子理想気体のHelmholtzエネルギー

N 粒子系の全分配関数: $Z_{tot} = Z_1^N = V^N (2\pi m k_B T)^{3N/2} / a^{3N}$

系のHelmholtzエネルギー: $F = -Nk_B T \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T / a^2) \right]$

1粒子のエネルギーの期待値: $\langle e \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

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:

$$F = -k_B T \ln Z_1^N = -Nk_B T \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{a^2} \right) \right]$$

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

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

系が2倍 ($2N, 2V$) になったときに、 F, S は2倍にならない

F, S が示量性量になっていない

Gibbsのパラドックス

川勝年洋、統計力学

$W = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_i!}$ とすると、理想気体の

(今までの a は h と置き換える)

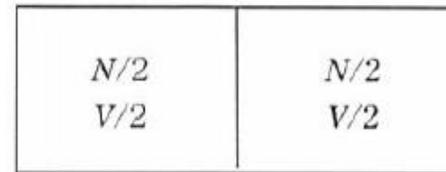
Helmholtzエネルギー: $F = -Nk_B T \left[\ln \left\{ V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right\} \right]$ エントロピー: $S = \left[\frac{3}{2} Nk_B T + Nk_B \ln \left\{ V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right\} \right]$

が示量性量にならなくなる。

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

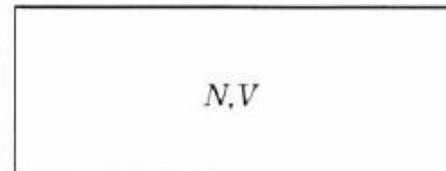
各粒子が占める体積は $V/2$ なので

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



仕切りを取ると、 N 個の粒子が V の体積をとるので、

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



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

§ 5.1 古典分配関数の修正 (修正Boltzmann分布)

直観的な考え方:

まったく同じにつくられたボールも別々の個体として区別できる
同じ種類の原子でも、別々の個体として区別するべきだろう

Gibbsのパラドックスを修正するために:

同じ種類の原子は区別できないとして微視的状态を区別する必要がある

§ 5.1 古典分配関数の修正 (修正Boltzmann分布)

今までのBoltzmann分布の導出の問題点:

同種の粒子を区別できるとして微視的状态を扱っている

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

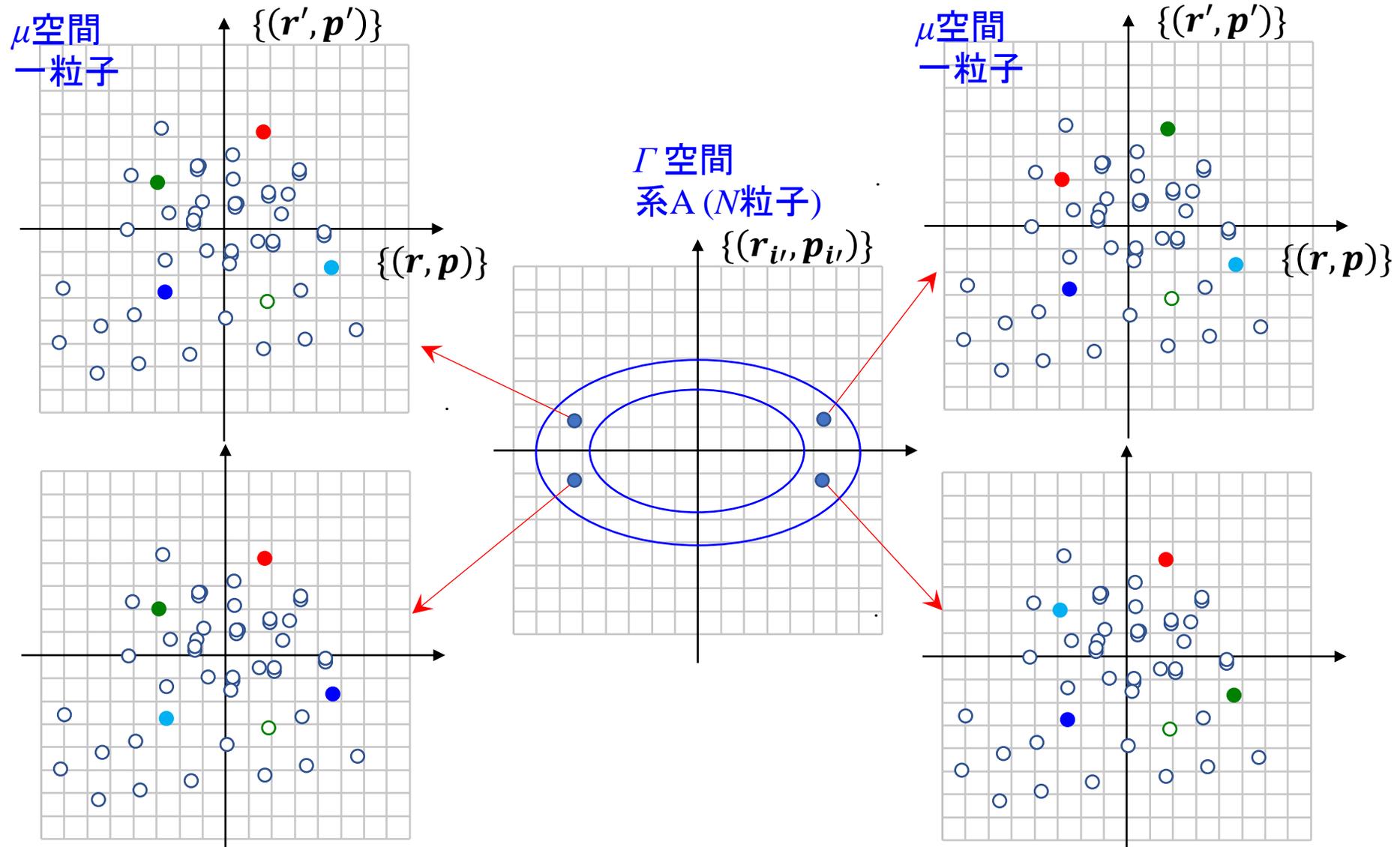
$(r_1, p_1, r_2, p_2) = (r_a, p_a, r_b, p_b)$ と (r_b, p_b, r_a, p_a) を

別の状態と考えている

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微視的状态 (下の4つの μ 空間) の点がある



§ 5.1 古典分配関数の修正 (修正Boltzmann分布)

配置数: $W = \frac{N!}{n_1! \cdots n_i!}$

N 粒子系の分配関数 $Z_N = \sum_i \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) = \frac{1}{a^{3N}} \prod_i \int \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i$

微視的状態の和を取る際には、
(粒子を区別できない) 同じ状態を省いて和を取れば問題なかったはず。

しかし積分で置き換えた時点で、位相空間全体の状態の和を取っている

§ 5.1 古典分配関数の修正 (修正Boltzmann分布)

理想気体の計算では、分配関数の計算をする際に位相空間の積分に変換をしたため、同種の粒子が区別できないことによる「同一の微視的状态」を数えすぎている。

=> 粒子の入れ替え $N!$ だけ Z_N を重複して数えているので修正する

§ 5.1 古典分配関数の修正 (修正 Boltzmann 分布)

粒子を区別できるとする場合: 分配関数 $Z_N = V^N \left(\frac{2\pi m}{\beta a^2}\right)^{3N/2}$

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

$$S = \frac{3}{2} Nk_B T + Nk_B \ln \left\{ V \left(\frac{2\pi m}{\beta a^2}\right)^{3/2} \right\}: \text{示量性量にならない}$$

粒子を区別できないとする場合: W や Z^N を $N!$ で割る必要がある

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

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

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

$$S = \frac{3}{2} Nk_B T + Nk_B \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta a^2}\right)^{3/2} \right\}: V \Rightarrow V/N \text{ と修正され、} S \text{ は示量性量となっている (} N \text{ に比例)}$$

修正Boltzmann分布: なぜ配置数も $W' = W/N!$ に修正するのか

同種粒子の入れ替えで同じ状態の点は Γ 空間中に $N!$ 個あるが、これらのうち1つしか配置数として数えてはいけない。

- ・ 配置数を数えるときに、同じ状態の点を1つだけ数えれば問題なかった
- ・ 位相空間 (Γ 空間) での和を多重積分に置き換えて全空間積分をとると、同じ状態を $N!$ 回重ねて数えてしまう

修正Boltzmann分布においては Γ 空間における配置数を

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

と修正する。

この値は自然数でない値 (1より小さい) となっているが、 Γ 空間中にはこれが $N!$ 個あるので、 Γ 空間全体で和を取れば、

$$\sum W' = N!W = \frac{N!}{n_1!n_2!\dots n_i!} \text{ と整数になる}$$

修正 Boltzmann 分布: 同種分子と異種分子の違い

川勝年洋、統計力学

N 個の分子が体積 V の2つの箱に仕切られた状態では

$$S = 2 \left[\frac{3}{2} N k_B + N k_B \ln \left\{ \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \right\} \right] \quad (\text{今までの } a \text{ は } h \text{ と置き換える})$$

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

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

となり、**エントロピーは増大する**

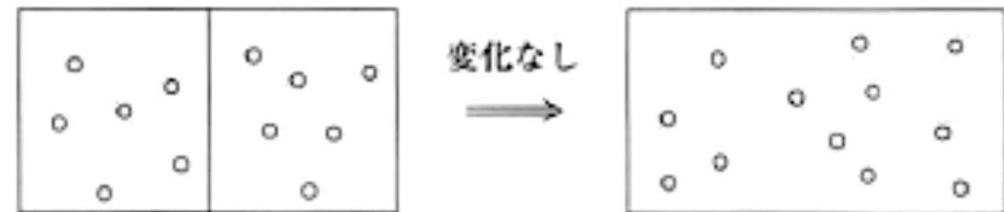


2. それぞれの部屋の**気体が同種類**の場合

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、

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

と、**エントロピーは変わらない**。



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
 - Γ_0 空間と Γ 空間
 - 分配関数

(粒子の) 統計分布関数のまとめ

分布関数: $f(v)drdv = Z^{-1}\exp(-\beta e)$

$\exp(-\beta e)$: Boltzmann因子 (Gibbs因子)

$Z = \sum_i \exp(-\beta e_i)$: 分配関数 (状態和)

1. Maxwellの速度分布関数: 速度 v を持つ粒子の数分布

- ・ 理想気体。粒子間の相互作用はない。分子間でのエネルギーのやり取りはある。
- ・ 空間の等方性から分布関数が得られる
- ・ $E_i = \frac{1}{2}mv_i^2$ の場合について正当化

2. Boltzmann分布: i 番目の細胞の状態 (r_i, v_i) を持つ粒子の数分布 n_i

- ・ 理想気体。**分子間の相互作用はない**が、分子間でのエネルギーのやり取りはある。
- ・ 任意の外場 $U_{ex}(r_i)$ を考える。空間は等方的とは限らない。
- ・ 粒子1つずつの**位相空間** (μ 空間) で最大確率状態を考えて分布関数が得られる
 - ・ 等確率の原理
 - ・ 全粒子数の制約条件 : $\sum_i n_i = N$
 - ・ 全エネルギーの制約条件: $\sum_i e_i n_i = E$
- ・ $E_i = \frac{1}{2m}p_i^2 + U_{ex}(r_i)$ の場合について正当化

完璧な理論 – 正準理論へ (系の統計分布)

一般的な全エネルギー (ハミルトニアン):

$$E = \sum_i \frac{1}{2m} p_i^2 + \sum_i U_{ex}(r_i) + \sum_{i,j} U_{ij}(r_j - r_i)$$

個々の粒子のエネルギー

粒子間の相互作用エネルギー

全エネルギーを各粒子のエネルギーの和で表せない

Boltzmann分布:

$U_{ij}(r_j - r_i) = 0$ とし、 E は個々の粒子のエネルギーの和で表されるとした

- ・ N 粒子系全体を大きな小正準集団と考え、等確率の原理を適用した。
微視的状态の数 (配置数) は各粒子の状態を表す μ 空間で数えた。

正準理論:

粒子間の相互作用を含めた一般的な系について、
近似のない正確な統計分布 (正準分布) を求める

正準理論を展開する際の問題

粒子間の相互作用を含めた一般的な場合を扱う

問題: 粒子間に相互作用があると、1粒子毎の微視的変数でエネルギーで表せない

=> μ 空間では相互作用を表せられない

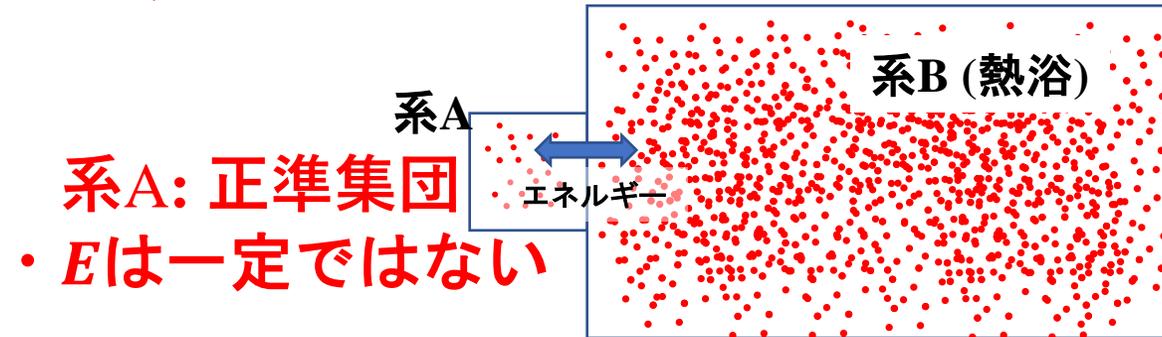
解決方法:

粒子を個別に扱うことは止めて、 **N 粒子系全体だけ考える**

次の問題: この N 粒子系は小正準集団にならないため、**等確率の原理が使えない**

小正準集団でないとも等確率の原理が使えないので 正準集団を集めて小正準集団をつくる

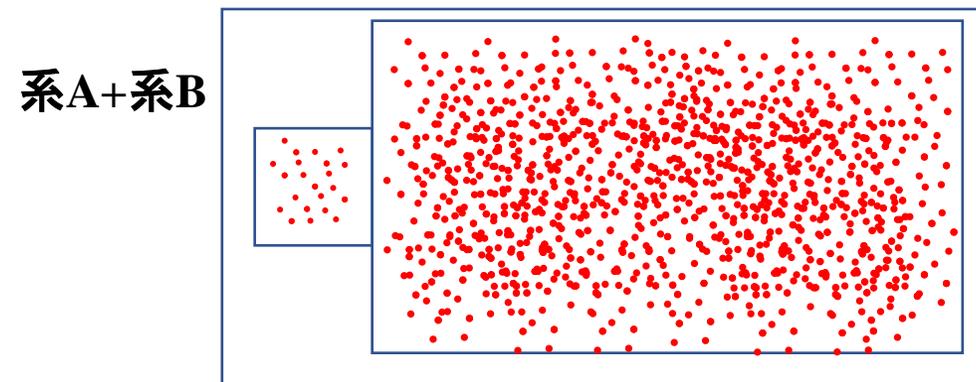
正準集団: N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)



- ・ 系Aは大きな熱浴B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 (系A + 系B) 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



小正準集団: 全エネルギー一定、等確率の原理が使える



正準集団を集めて大きな小正準手段を作る

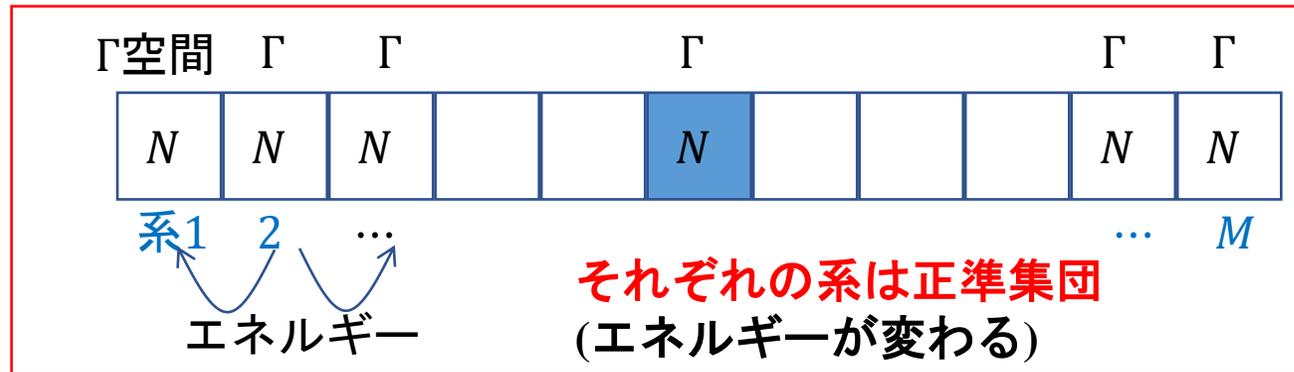
N 粒子系全体のエネルギー E だけ考える

この N 粒子系は小正準集団にならないため、等確率の原理が使えない

- ・ M 個の N 粒子系 (Γ 空間) が集まった小正準集団 (Γ_0 空間) を考える
 - ・ N 粒子系同志には相互作用はないが、エネルギーのやりとりができる

Γ_0 空間全体の系を小正準集団 (エネルギー一定) にとると、等確率の原理が使える

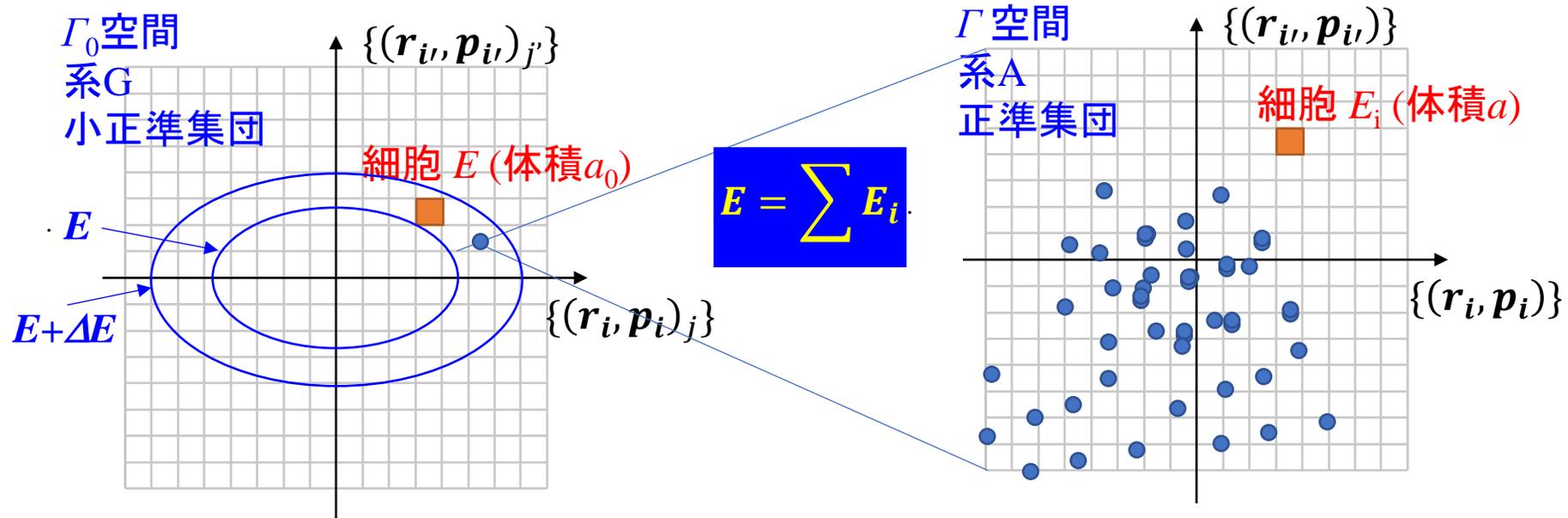
Γ_0 空間



N 粒子系を M 個集めて小正準集団をつくり、
個々の N 粒子系の状態を Γ 空間の細胞に割り振り、
等確率の原理を適用

正準集団を集めて大きな小正準手段を作る

Γ_0 空間: M 個の状態の異なる系Aを集めて小正準集団とする



- 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
 $\Rightarrow \Gamma$ 空間を一定の体積 a で分割する: 細胞 i はエネルギー E_i の系 M_i 個
 Γ_0 空間中での体積 $a_0 = a^M$

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

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

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

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

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

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

以降の数学的な導出はBoltzmann分布と同じ

- **正準分布** (Boltzmann分布と同じ数式):

E_i は各 N 粒子系の (粒子毎である必要はない) **全エネルギー**

$$\frac{M_i}{M} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i) \quad (6.4)$$

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

β の物理的な意味: 相互作用が無い場合のBoltzmann分布への漸近から導出

正準分布: E_i は i 番目の N 粒子系 (粒子毎である必要はない) 全エネルギー

$$\frac{M_i}{M} = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i) \quad (6.4)$$

Boltzmann分布: e_i は i 番目の粒子のエネルギー

$$\frac{n_i}{N} = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right)$$

粒子間に相互作用が無い系の正準分布は、
各粒子を別々の系と考えてもよいので、Boltzmann分布に一致しないといけない

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

β の物理的な意味: 正準分布から導出

$$\ln W = M \ln M - \sum_i M_i \ln M_i$$

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

$$d(\ln W) = -\sum_i \{1 + \ln M_i\} \delta M_i \cong -\sum_i \ln M_i \delta M_i$$

$$M_i = e^{-\alpha - \beta E_i} \Rightarrow \ln M_i = -\alpha - \beta E_i$$

$$d(\ln W) = \sum_i \{\alpha + \beta E_i\} dM_i = \alpha dM + \beta dE \quad E: M\text{個の正準集団の全エネルギー}$$

$$\ast \mathbf{dE} = \frac{1}{\beta} \mathbf{d(\ln W)} - \frac{\alpha}{\beta} \mathbf{dM}$$

熱力学第一法則 $\mathbf{dU} = -pdV + TdS + \mu dN$

M 個の正準集団で $V = \text{一定}$ の場合、 $dE = MTdS + M\mu dN$

正準集団1つあたりのエントロピーを比較

$$S = \frac{1}{\beta T} \frac{1}{M} \ln W = \frac{1}{\beta T} \ln W' \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}, \alpha = -\beta M \mu$$

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。

$W_1(E_1)$: 系Aが E_1 の状態をとる配置数

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

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

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)

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

$p(E_1)$ が最大になる 条件: $\frac{dp(E_1)}{dE_1} = 0$, $W(E)$ は定数

$$\frac{dp(E_1)}{dE_1} = \left\{ \frac{dW_1(E_1)}{dE_1} W_2(E - E_1) - W_1(E_1) \frac{dW_2(E - E_1)}{dE_1} \right\} / W = 0$$

$$\Rightarrow \frac{dW_1(E_1)}{dE_1} / W_1(E_1) - \frac{dW_2(E - E_1)}{dE_1} / W_2(E - E_1) = 0$$

$$d \ln W_1(E_1) / dE_1 = d \ln W_2(E_2) / dE_2$$

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)

$$d\ln W_1(E_1)/dE_1 = d\ln W_2(E_2)/dE_2$$

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

$\Rightarrow \frac{d\ln W_1(E_1)}{dE_1}$ は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、 $f = -1/(k_B T)$

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

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

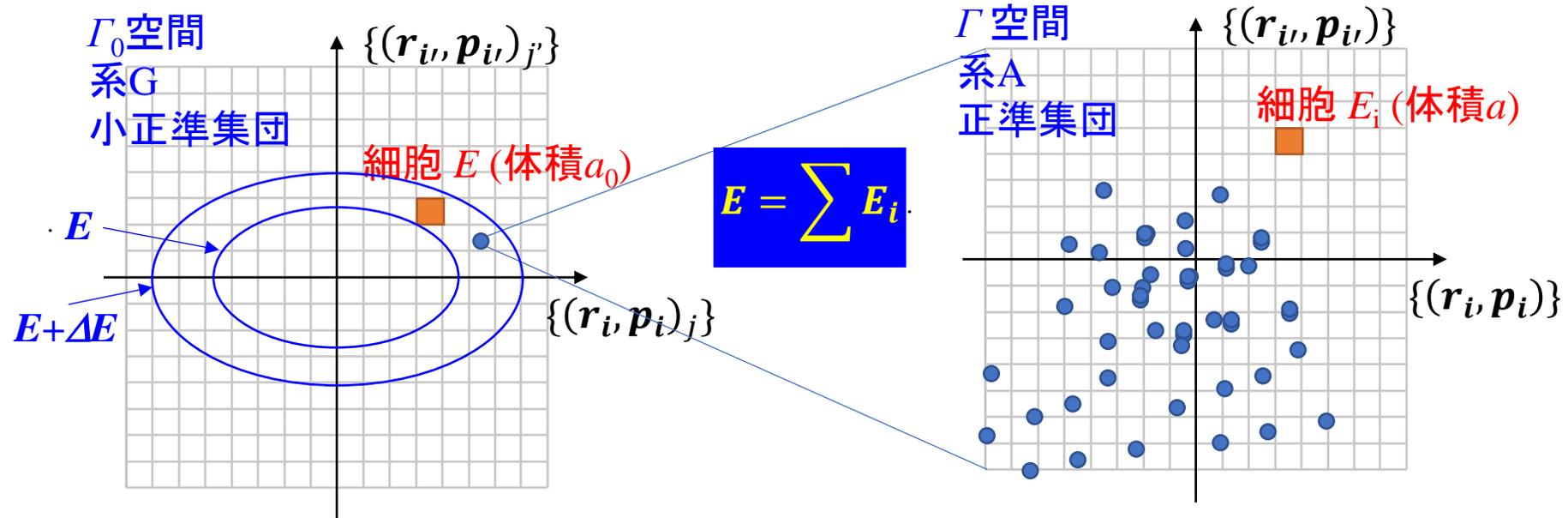
大正準集団: 正準集団を集めて小正準集団を作る

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

Γ_0 空間: M 個の状態の異なる系A $\{(r_i, p_i)_j, i = 1, 2, \dots, N\}, j = 1, 2, \dots, M$ を集める。

M 個の系の状態は Γ_0 空間の1点で指定でき, Γ 空間中の M 個の点に対応する



⇒ Γ 空間中の細胞 i に M_i 個の系Aが配置された状態の配置数 W

⇒ Γ_0 空間中の異なる点に対応する: 同じ配置(状態)の全体積は $a_0 W$

等確率の原理: Γ_0 空間が小正準集団であれば、出現確率は $a_0 W$ に比例

⇒ 最大配置数の状態が観測される状態

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

Γ_0 空間の細胞の体積 $a_0 = l^{6NM} = a^M$

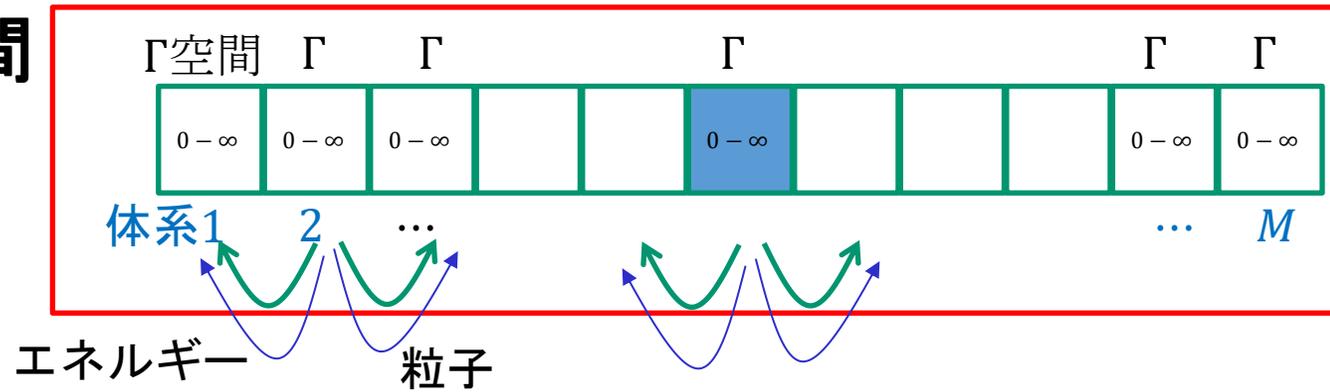
§ 6.3, 7.4 大正準集団の統計

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)

Γ_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 $M_{N,i}$

Γ_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

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

Γ_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

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

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

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

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、 $\beta = \frac{1}{k_B T}$

・ 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: $\langle N \rangle = \sum_{N,i} N p_{N,i} = \frac{\sum_{N,i} N \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}$

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

λ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)

μ: 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 Ω (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

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

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

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

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

小正準集団、正準集団、大正準集団

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
- $\Omega(V, T, \mu) = -pV = -k_B T \ln Z_G$

- 古典統計力学の応用

統計分布関数から物理量を求める方法

1. Z を計算

2. 統計平均として物理量 P を導出

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

平均エネルギーの例: $E = \sum_i E_i f(E_i) = \int E(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$

3. 分配関数の微分として物理量を導出

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

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

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

4. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

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

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

なぜ C_V の計算ばかりするのか

エネルギーを直接測定する方法は少ない

私たちが測定できるもの：

系に何か（刺激: 熱量、圧力、電磁場など）を与えて、
系の変化（応答: 温度変化、体積変化など）を観測する
=> 刺激に対する応答の大きさが「物性」

熱力学の場合: 刺激として熱量 (Joule熱など) や仕事を与える
 T, P, V は簡単に測定できる

$$\text{第一法則: } dU = -PdV + \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

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

$$U(T) = \int_0^T C_V(T') dT'$$

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} dT'$$

$$F(T) = U(T) - S(T)T$$

理想気体の粒子の速度分布の物理量 $g(v)$ の平均値

注: 分布関数は $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ の関数でもあるので、 dr についての積分が必要

- 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

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

- 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 に関する物理量 $g(v)$ の平均値

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

各種の平均値: $\langle v^2 \rangle$

- v^2 の平均値

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^\infty \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^2 x^2 e^{-x} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} \frac{x^{-1/2}}{2} dx \\ &= \pi^{-3/2} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 2\pi \int_0^\infty \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{5/2} x^{3/2} e^{-x} dx \\ &= \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{p}{2}} \int_0^\infty x^{\frac{3}{2}} e^{-x} dx \end{aligned} \quad (3.38)$$

各種の平均値: $\langle v^2 \rangle$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

熱速度: 温度 T の平衡分布における平均速度: 速度の二乗平均の平方根

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

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

27°Cにおけるヘリウム原子の熱速度

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

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

単原子理想気体の内部エネルギー

単原子: 振動・回転の内部自由度は無い

• 気体全体の力学的エネルギー: 各分子の運動エネルギー $e^{(j)}$ の和

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

$$\langle e^{(j)} \rangle = \left\langle \frac{m}{2} \boldsymbol{v}_i^2 \right\rangle = \frac{3k_B T}{2}$$

$$1 \text{ 自由度当たり } \left\langle \frac{m}{2} v_x^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \quad (\text{等分配則})$$

1モルの理想気体の内部エネルギー

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

内部エネルギーは温度のみに依存

§ 5.3 2原子分子気体: 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 $r_R = r_B - r_A$ 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

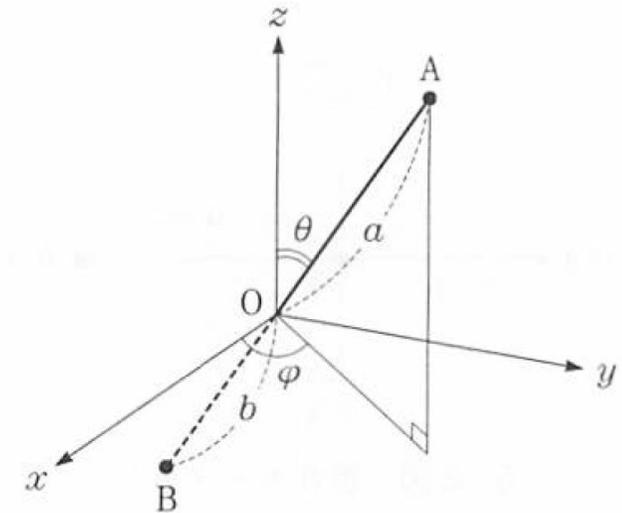
分子の回転の自由度: 2 (棒状分子)

3 (非棒状分子)

分子内振動の自由度: $3N - 5$ ($N = 2$)

$3N - 6$ ($N > 2$)

5-4図 極座標



§ 5.3 2原子分子気体: 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:

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

$$v_R = v_B - v_A : \text{相対速度}$$

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

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

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) :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

極座標でのラグランジ方程式

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原子分子気体の分配関数

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

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

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

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

分配関数

$$\begin{aligned} Z_{molecule} &= \sum_i \exp\left(-\frac{E_{molecule}}{k_B T}\right) = \sum_i \exp\left(-\frac{E_G + E_R + E_{vib}}{k_B T}\right) \\ &= \sum_G \exp\left(-\frac{E_G}{k_B T}\right) \sum_R \exp\left(-\frac{E_R}{k_B T}\right) \sum_{vib} \exp\left(-\frac{E_{vib}}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

$$Z_{molecule} = Z_G Z_R Z_{vib}$$

§ 5.3 2原子分子気体の分配関数

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

分配関数: $Z_{molecule} = Z_G Z_R Z_{vib}$

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

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

振動運動: Z_{vib} : 考慮すると実験結果と合わなくなる (計算自体は格子振動と同様)

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

- ・ 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: $F = -k_B T \ln Z_N$

$$\begin{aligned} \text{・ 圧力: } \langle p \rangle &= -\frac{\partial F}{\partial V} = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N = \frac{k_B T N}{V} \\ &\Rightarrow pV = Nk_B T: \text{理想気体の状態方程式} \end{aligned}$$

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

エネルギー等分配則

(自由度 $5N = \text{並進} 3N + \text{回転} 2N$)

理想気体の定積熱容量 (統計力学)

- 1モルの単原子理想気体

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

内部エネルギーは温度のみに依存

- 定積モル熱容量 (比熱)

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

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

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

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 (CO_2 など) $: f = 3 + 2 = 5$

3原子分子その他 (HO_2 など) $: f = 3 + 3 = 6$

多原子分子気体の熱容量比

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)
 $f = 3 + 2 = 5$ $\gamma = 7/5$

§ 5.2 固体の比熱: 古典統計 (アインシュタインモデル)

格子振動の Einsteinモデル

- ・ 固体中の原子が独立に同じ角振動数 ω で調和振動していると近似

原子1つ、1自由度 (x 方向) あたりで計算 :

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

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

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

$$= \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{m\omega^2 \beta}\right)^{1/2} = \frac{2\pi}{\beta\omega}$$

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

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

§ 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1原子当たりエネルギー

$$\langle e \rangle = k_B T$$

自由度 (x, p) ごとに分けて計算しなおしてみる

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

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

エネルギーの等分配則:

(x, y, z, p_x, p_y, p_z) の各自由度に対して $\frac{k_B T}{2}$ ずつ

§ 5.2 固体の比熱: 古典統計 (アインシュタインモデル)

$$\text{固体中の原子数 } N \quad : U = 6N \frac{k_B T}{2} \quad (5.19)$$

$$1 \text{ molの場合} \quad : U = 3RT \quad (5.20)$$

$$\text{定積モル比熱の定義より: } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R \quad (5.21, 22)$$

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
 $3R \sim 25 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

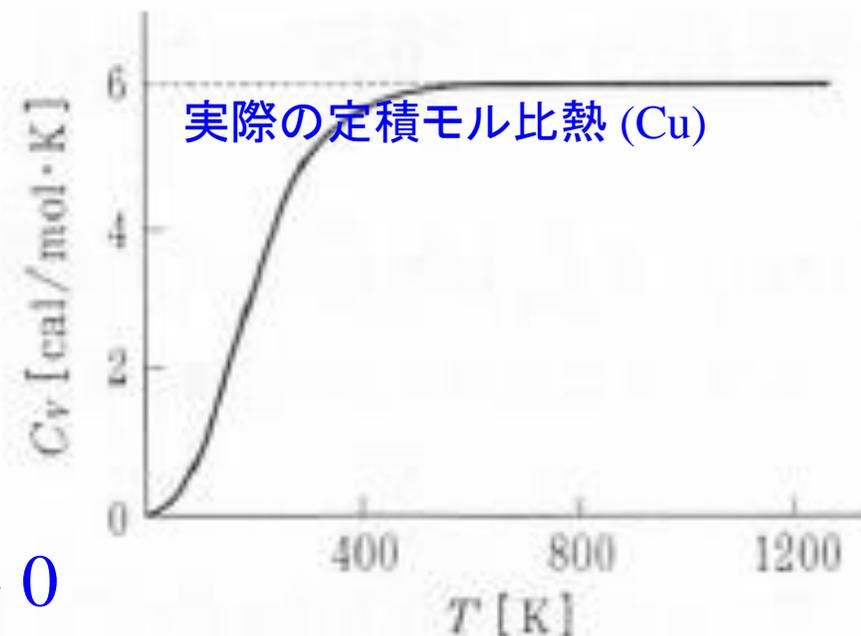
- ・ 室温で実測に良く一致

問題点:

- ・ 熱力学第三法則と矛盾

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

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



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 (CO_2 など) $: f = 3 + 2 = 5$

3原子分子その他 (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 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
 $3R \sim 25 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

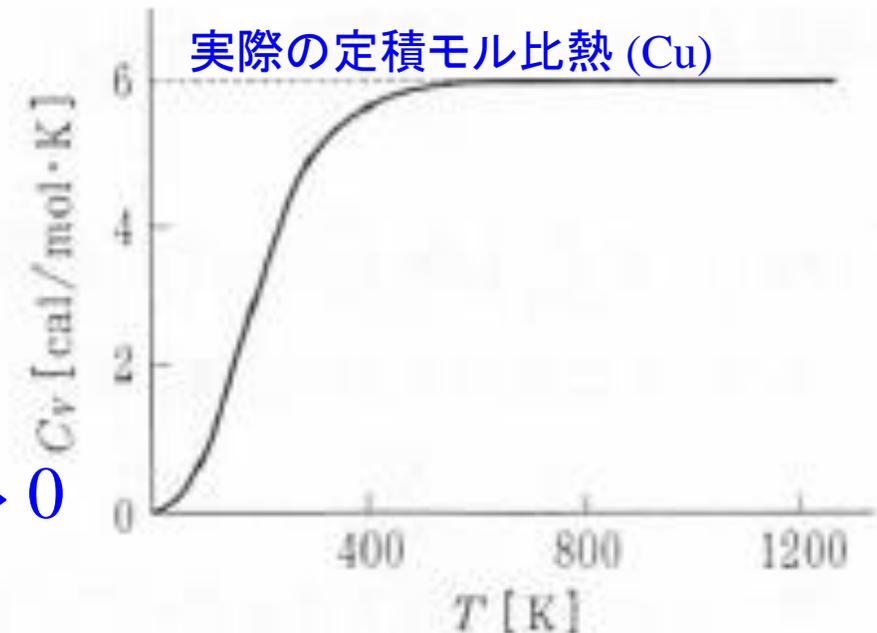
- ・ 室温で実測に良く一致

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)

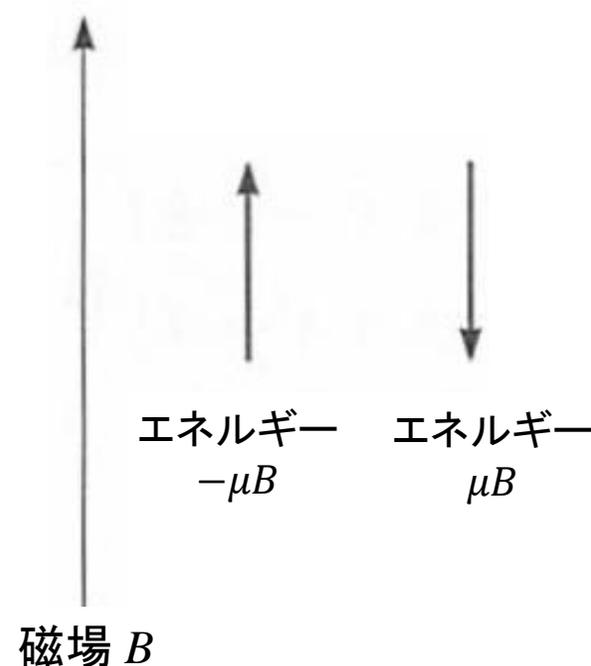
Ising model: 分極系の簡単化されたモデル 5-8図 磁場中のイジング・スピン

- ・ 結晶の格子点に古典的なスピが存在
- ・ それぞれのスピは独立
- ・ それぞれのスピが $+\mu$ 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 μ 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 ($E_1 = -\mu B, E_2 = \mu B$)

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

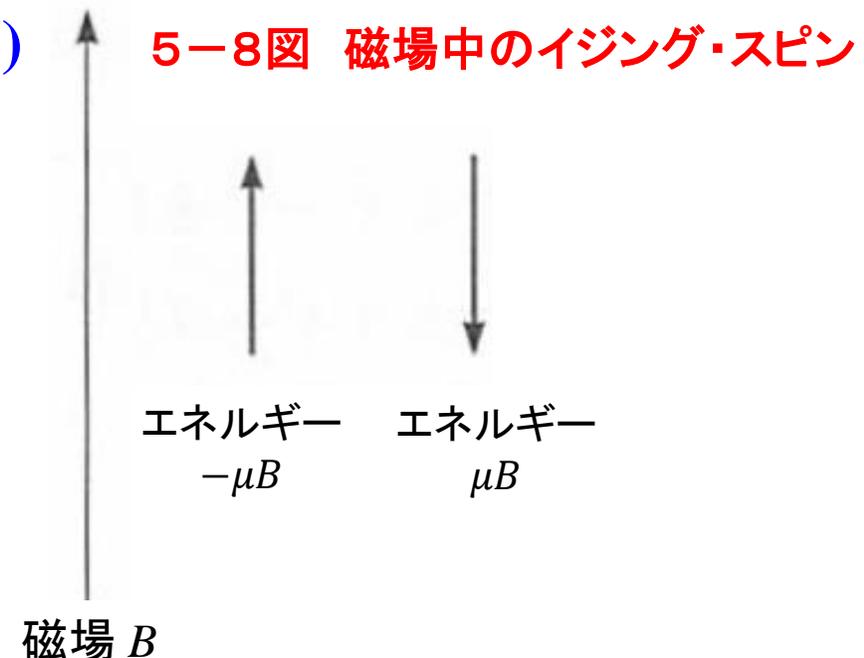
磁気モーメントの統計平均

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

$\beta\mu B \ll 1$ 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

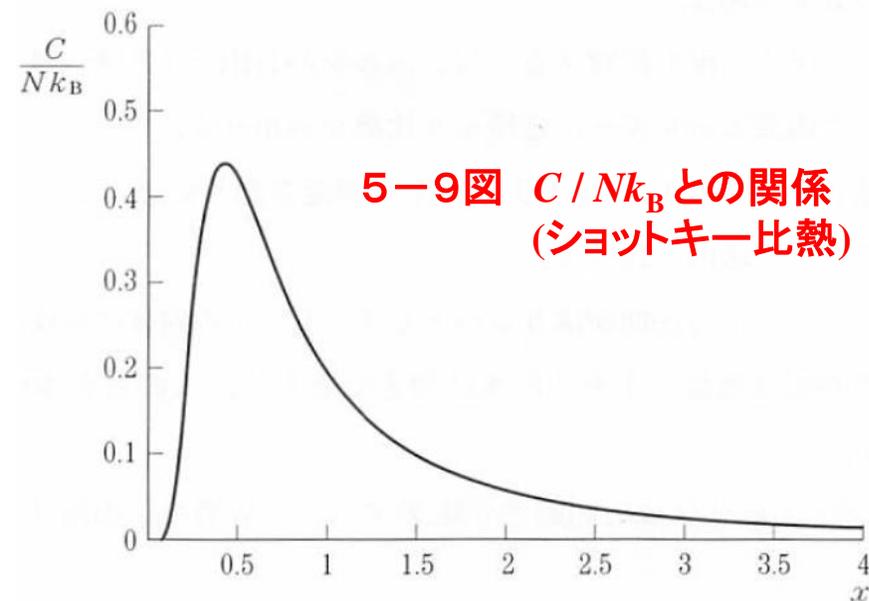
$$\langle E \rangle = \mu B \frac{e^{2\beta\mu B} - 1}{e^{2\beta\mu B} + 1} = \mu H \left(1 + \frac{-2}{e^{2\beta\mu B} + 1} \right)$$

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

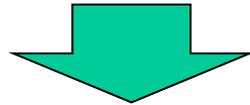
Newton力学と古典統計力学

- ・ 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

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

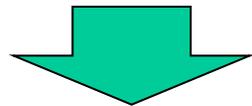
C_V が一定だと、 $T \rightarrow 0$ で $S \rightarrow \infty$ となってしまう

- ・ 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

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

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

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

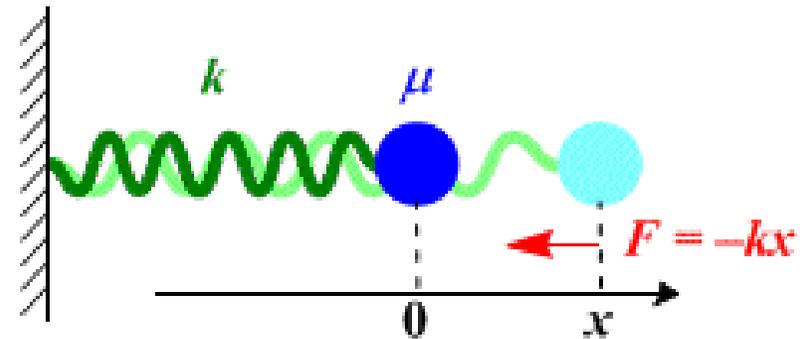
大正準分布 (N 可変、 μ 一定、 T 一定、 E 可変):

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

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

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



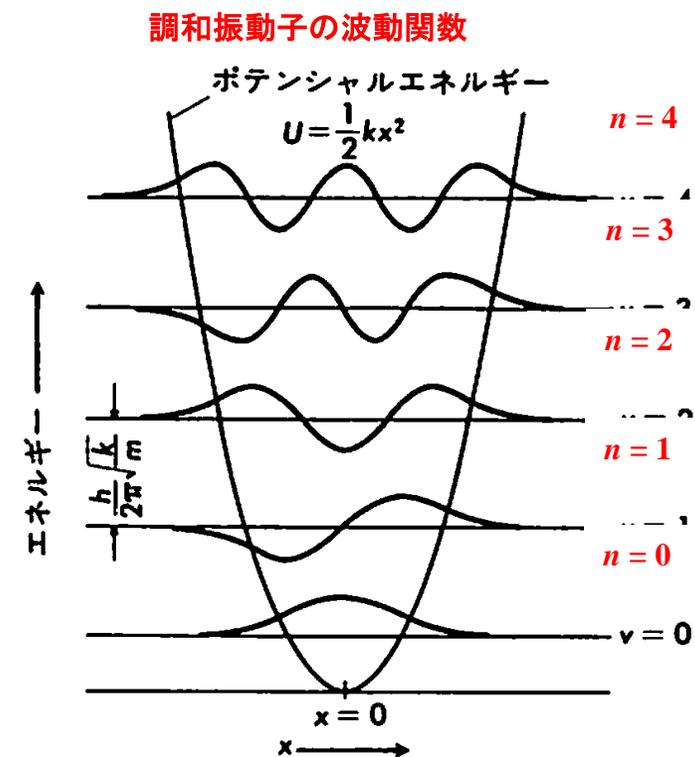
Schrödinger方程式

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

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 $H\Psi(\{r_i\}) = E\Psi(\{r_i\}) \Rightarrow E_i, \Psi_i(\{r_i\})$
 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 ε_i 一粒子波動関数 $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$

\Rightarrow どの ε_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



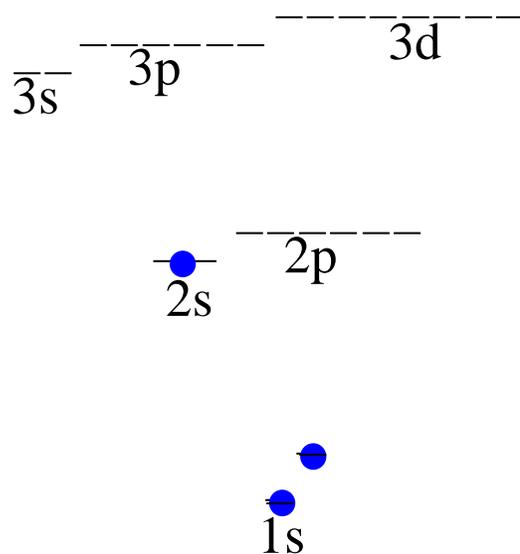
一電子Schrödinger方程式

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

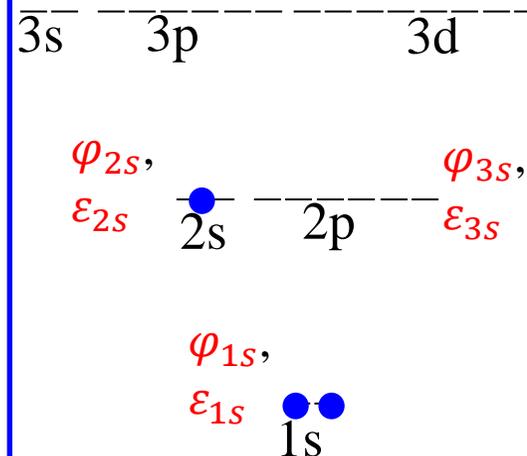
ε はエネルギー準位 (一電子エネルギー)

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_y, n_z	$E = \frac{\hbar\pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$
水素原子	n, l, m (s)	$E = \frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \frac{1}{n^2}$

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)

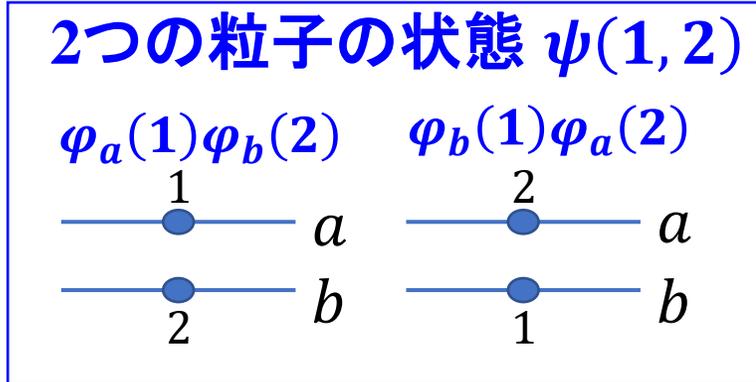
粒子の交換に対する波動関数の対称性

2つの粒子 $p = 1, 2$

状態 $i = a, b$

をとれる場合を考える

一電子波動関数: $\psi_i(p)$



全波動関数 $\psi(1,2)$ は 粒子1と粒子2の一電子波動関数の積で表される

$$\psi(1, 2) = \varphi_i(1) \varphi_i(2)$$

$\psi(1, 2) = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$ について、粒子1と2の交換を行う:

$$P\psi(1, 2) = \psi(2, 1) = \varphi_a(2)\varphi_b(1) \quad (P \text{ は } 1 \text{ と } 2 \text{ を交換する演算子})$$

量子力学の要請: ψ は直接観測できないが、 $|\psi|^2$ は観測される物理量

=> 対称変換 P により観測可能な物理的状态は変わらない

$$|P\psi(1,2)|^2 = |\psi(1,2)|^2 \Rightarrow \psi(2, 1) = \pm\psi(1, 2)$$

粒子の交換に対する波動関数の対称性: 反対称な場合

量子力学の要請: $\psi(2, 1) = \pm\psi(1, 2)$

粒子の交換に対して対称な場合と反対称な場合がある

- ・ 粒子の交換に対して反対称な波動関数

$$\psi(1,2) = \varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)$$

確認: 1 と 2 を交換: $\psi(2,1) = \varphi_a(2)\varphi_b(1) - \varphi_a(1)\varphi_b(2) = -\psi(1,2)$

1 と 2 が同じ状態を占める場合 ($a = b$):

$$\psi(1,2) = \varphi_a(1)\varphi_a(2) - \varphi_a(2)\varphi_a(1) = 0$$

常に $\psi(1,2) = 0$ (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、フェルミ粒子

粒子の交換に対する波動関数の対称性: 対称な場合

量子力学の要請: $\psi(2, 1) = \pm\psi(1, 2)$

粒子の交換に対して**対称**な場合と**反対称**な場合がある

・ 粒子の交換に対して**対称な波動関数**

$$\psi(1,2) = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)$$

確認: 1 と 2 を交換: $\psi(2,1) = \varphi_a(2)\varphi_b(1) + \varphi_a(1)\varphi_b(2) = \psi(1,2)$

1 と 2 が同じ状態を占める場合 ($a = b$):

$$\psi(1,2) = \varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_a(2)\varphi_a(1) = 2\varphi_a(1)\varphi_a(2)$$

$2\varphi_a(1)\varphi_a(2) \neq 0$ 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: ボース粒子

ボース粒子とフェルミ粒子

波動関数の対称性は スピン量子数で決まっている (相対論的量子論)

- ・ スピン量子数が整数 : 波動関数は粒子の交換に対して対称
- ・ スピン量子数が半整数: 波動関数は粒子の交換に対して反対称

	ボース粒子	フェルミ粒子
スピン量子数	整数	半整数
全波動関数の対称性	対称	反対称
同じ状態 i を占めることができる粒子数 n_i	$n_i = 0, 1, 2, \dots$	$n_i = 0, 1$
統計	Bose-Einstein統計	Fermi-Dirac統計
分布関数	Bose-Einstein分布関数	Fermi-Dirac分布関数
粒子の例	^4He などの原子核 フォノン、光子、重力子 マグノン	^1H , ^3He などの原子核、 電子、中性子、ミューオン

量子統計力学における多粒子系の取り扱い

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 $H\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) \Rightarrow E_i, \Psi_i(\{\mathbf{r}_i\})$

E_i は系全体の固有エネルギー: 正準分布 $f(E_i) = Z^{-1} \exp(-\beta E_i)$

全粒子方程式を解くのは難しい

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

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

=> どの ε_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

分布関数は $f(\varepsilon_i) = Z^{-1} \exp(-\beta\varepsilon_i)$ とは変わってくる

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

正確な E_i を
求めるのは難しい



一電子Schrödinger方程式

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

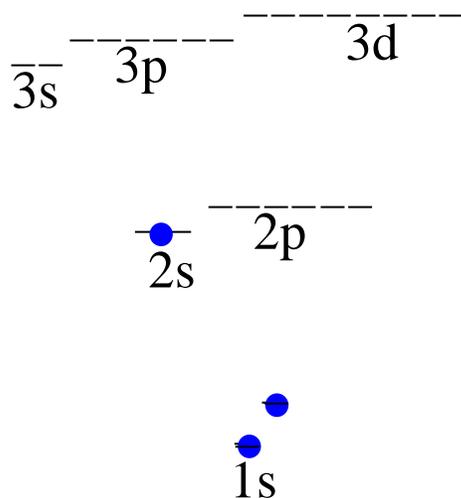
ε はエネルギー準位 (一電子エネルギー)

一電子準位 ε_i による分布: $f(\varepsilon_i)$?

・ 電子配置、電子数、全エネルギーの制約条件

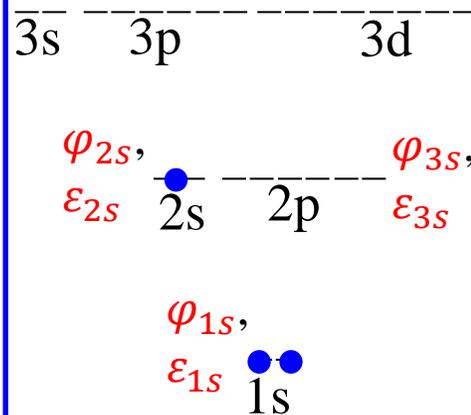
全電子方程式の解

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



正準分布:
 $Z^{-1} \exp(-\beta E_i)$

一電子方程式の解



Fermi-Dirac分布
Bose-Einstein分布
(Planck分布)

多粒子系の量子統計力学

Fermi粒子が従う統計分布: Fermi-Dirac分布

§ 7.2 ボース分布とフェルミ分布

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

$$\text{全粒子数} : N = \sum_i n_i \quad (7.8)$$

$$\text{全エネルギー} : E = \sum_i e_i n_i \quad (7.9)$$

- 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

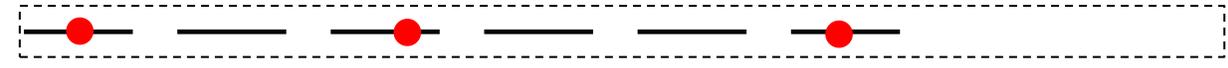
– 制約条件

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

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

1粒子エネルギー準位

グループ2,
 $e_2, g_2 = 6,$
 $n_2 = 3$



グループ1,
 $e_1, g_1 = 8,$
 $n_1 = 5$



縮退度 g_i

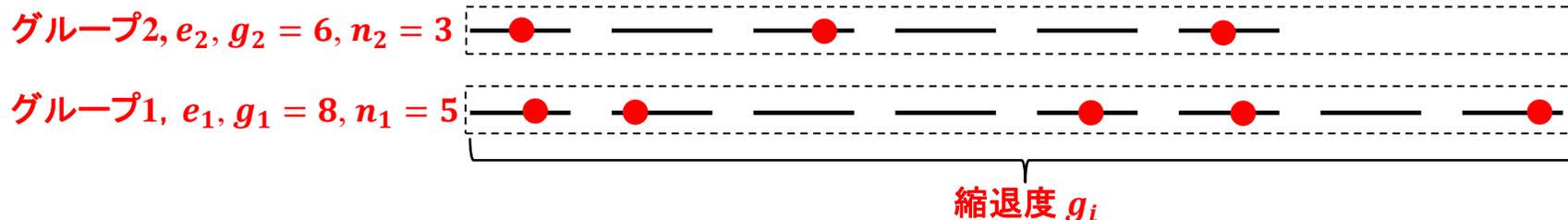
e_i : エネルギー

g_i : 状態数 (縮重度)

n_i : 粒子数

Fermi-Dirac統計

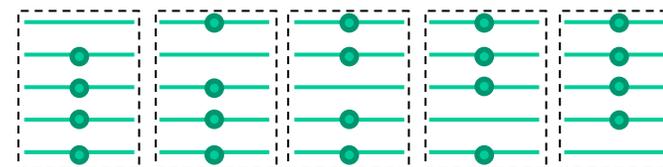
N 個の粒子が作る状態のグループ $i = 1, 2, \dots$ (縮重度 g_i) を考える。
異なる状態のそれぞれに 0 個あるいは 1 個の粒子が入れる



g_i 個の状態のうち、 n_i 個の電子をせいぜい一つずつ入れる

=> 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
 $g_i = 5, n_i = 4$ の場合



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

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

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

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

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

Fermi-Dirac統計

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

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

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:

$$\text{全粒子数} \quad N = \sum_i n_i$$

$$\text{全エネルギー} \quad E = \sum_i n_i e_i$$

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

$$\frac{\partial}{\partial n_i} L = -\ln n_i - 1 + \ln(g_i - n_i) + 1 - \alpha - \beta e_i = \ln \frac{(g_i - n_i)}{n_i} - \alpha - \beta e_i = 0$$

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

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

$$(7.26) \quad \text{Fermi-Dirac分布 (Fermi分布)}$$

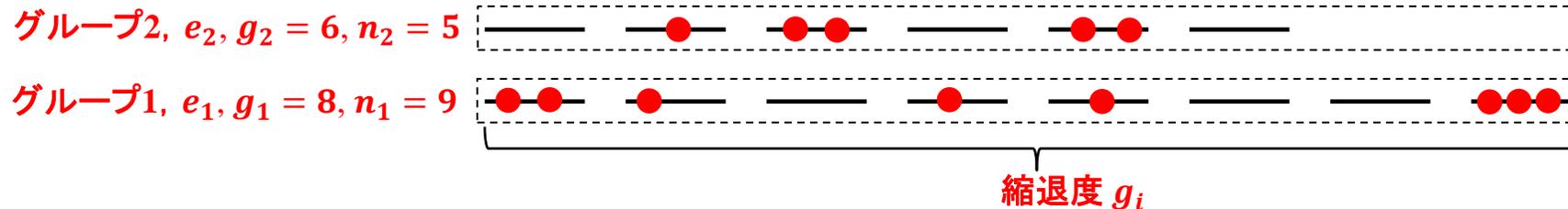
多粒子系の量子統計力学

Bose粒子が従う統計分布: Bose-Einstein分布

Bose-Einstein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 $W_i = \sum_{k=0}^{g_i} \sum_{n_k=0}^{\infty} \sum_{\Sigma n_k = n_i} 1$

重複組合わせを使って数える: <https://mathtrain.jp/tyohukuc>, ゼロから学ぶ統計力学、加藤岳生 (講談社 2013) p. 92~

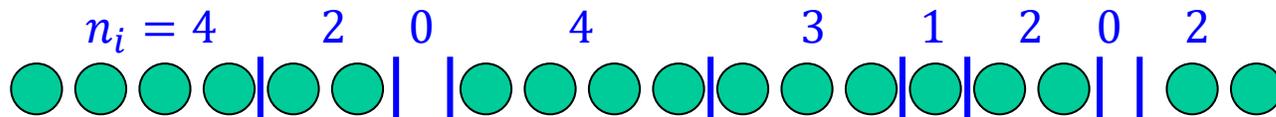
グループ内の配置数

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 $g_i - 1 = 8$



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

Bose-Einstein統計

全体の配置数 $W = \prod_i \frac{(g_i + n_i)!}{n_i! g_i!}$

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

制約条件 全粒子数一定 $N = \sum n_i$ (7.14a)

全エネルギー一定 $E = \sum e_i n_i$

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

$$\frac{\partial}{\partial n_i} L = \ln(g_i + n_i) + 1 - \ln n_i - 1 - \alpha - \beta e_i = \ln \frac{(g_i + n_i)}{n_i} - \alpha - \beta e_i = 0$$

$$\frac{g_i}{n_i} + 1 = \exp(\alpha + \beta e_i)$$

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

(7.20) Bose-Einstein分布 (Bose分布)

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

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

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

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

$\sum_i dn_i$: 全粒子数の変化 dN

$\sum_i e_i dn_i$: 全エネルギーの変化 dE

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

α, β の物理的な意味、Boltzmannの原理

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

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

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

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

Boltzmannの原理: $S = k_B \ln W \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$

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

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

古典近似 (Boltzmann近似)

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu)} \pm 1} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

符号が +: Fermi-Dirac分布

符号が -: Bose-Einstein分布

$$\beta(e_i - \mu) = \frac{e_i - \mu}{k_B T} \gg 1 \text{ の場合: } e^{\beta(e_i - \mu)} \gg 1$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu)} \pm 1} \sim e^{-\beta(e_i - \mu)} = \frac{1}{Z} e^{-\beta e_i} \quad \text{Boltzmann分布}$$

古典近似 (Boltzmann近似)

$$\frac{e_i - \mu}{k_B T} > 3 \text{ で良い近似になる } (e^3 \sim 20 \gg 1)$$

Planck分布

Bose-Einstein分布 (Bose分布)

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

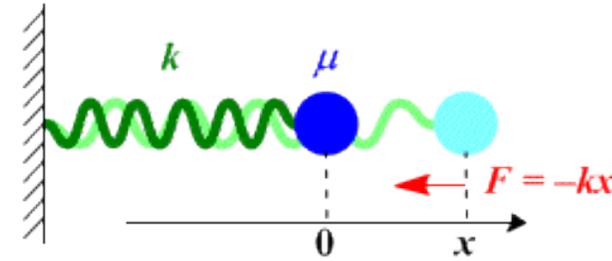
光子のように、Bose粒子の**全粒子数が一定でない場合**

$N = \sum_i n_i$ (7.14a) の条件が外れる $\Rightarrow \alpha$ の項が消える

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

調和振動子の量子力学での取り扱い

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



量子力学

1. 最初の考え方: 一つの調和振動子系は次のエネルギー準位を持つ

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{量子数 } n \text{ は } 0 \text{ から } \infty \text{ の整数})$$

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

$$\text{平均エネルギー: } \langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

$$\text{平均量子数: } \langle n \rangle = \frac{\langle E \rangle - \hbar\omega/2}{\hbar\omega} = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

2. 現在の考え方 (第二量子化)

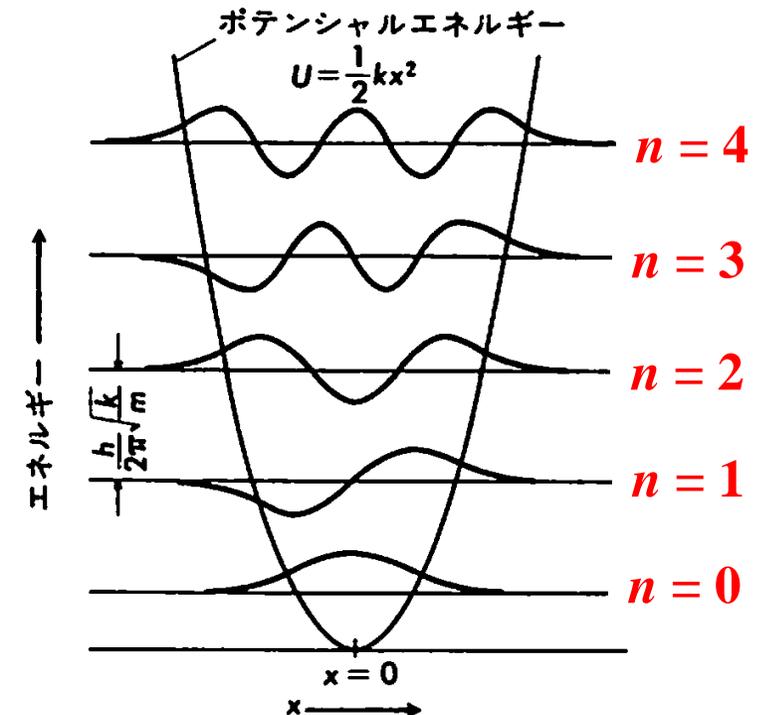
調和振動子系はフォノンの集合として扱える

量子数 n は $\hbar\omega$ のエネルギーを持つ Bose 粒子 (フォノン) の数

$$\text{Planck 分布に従う: } \langle n \rangle = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

$$\langle e \rangle = \hbar\omega \langle n \rangle = \hbar\omega \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

調和振動子の波動関数



Fermi-Dirac分布関数

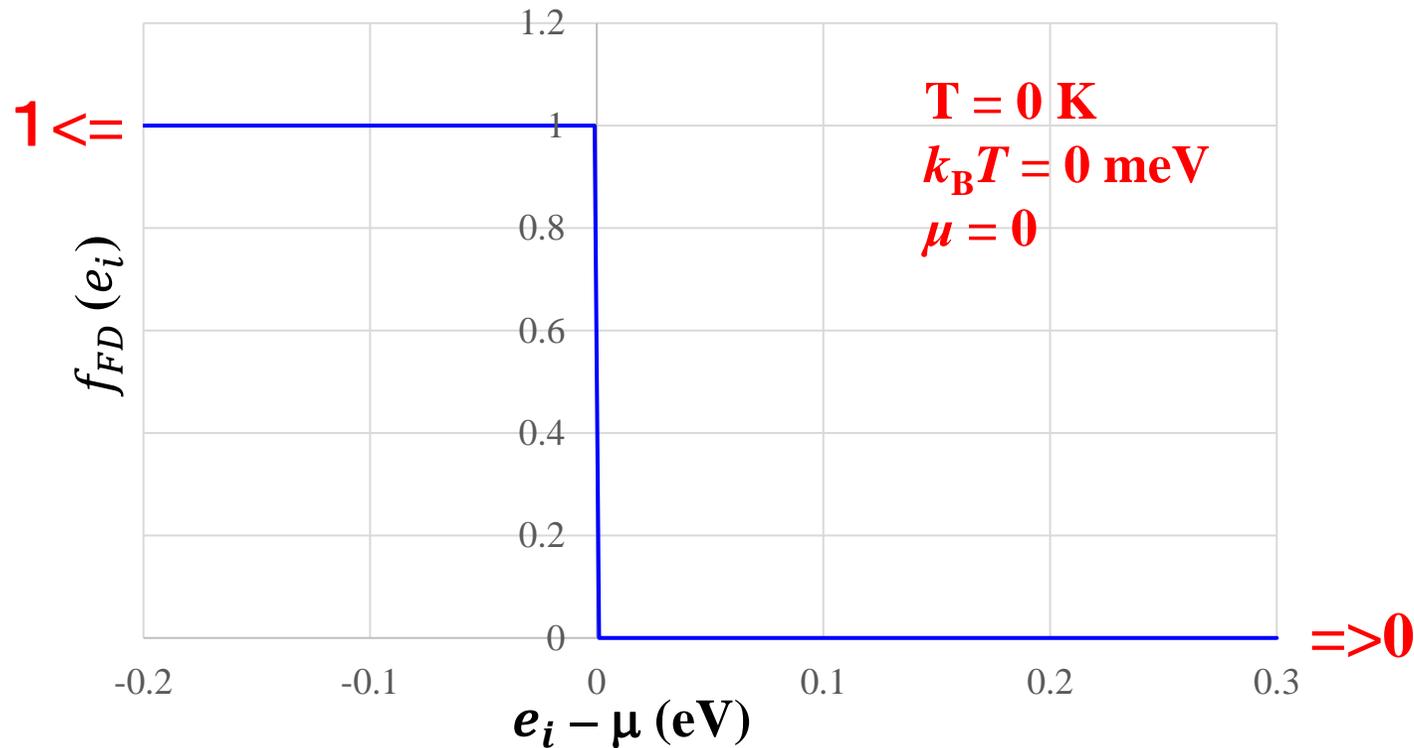
$$\text{Fermi-Dirac分布: } f_{FD}(e_i) = \frac{1}{\exp[(e_i - \mu)/k_B T] + 1}$$

T = 0 K のとき:

- $e_i < \mu$ で $f_{FD}(e_i) = 1$: $e_i < \mu$ の準位はすべて被占有
- $e_i > \mu$ で $f_{FD}(e_i) = 0$: $e_i > \mu$ の準位はすべて非占有

μ は絶対零度における最高被占有準位

Fermi-Dirac分布

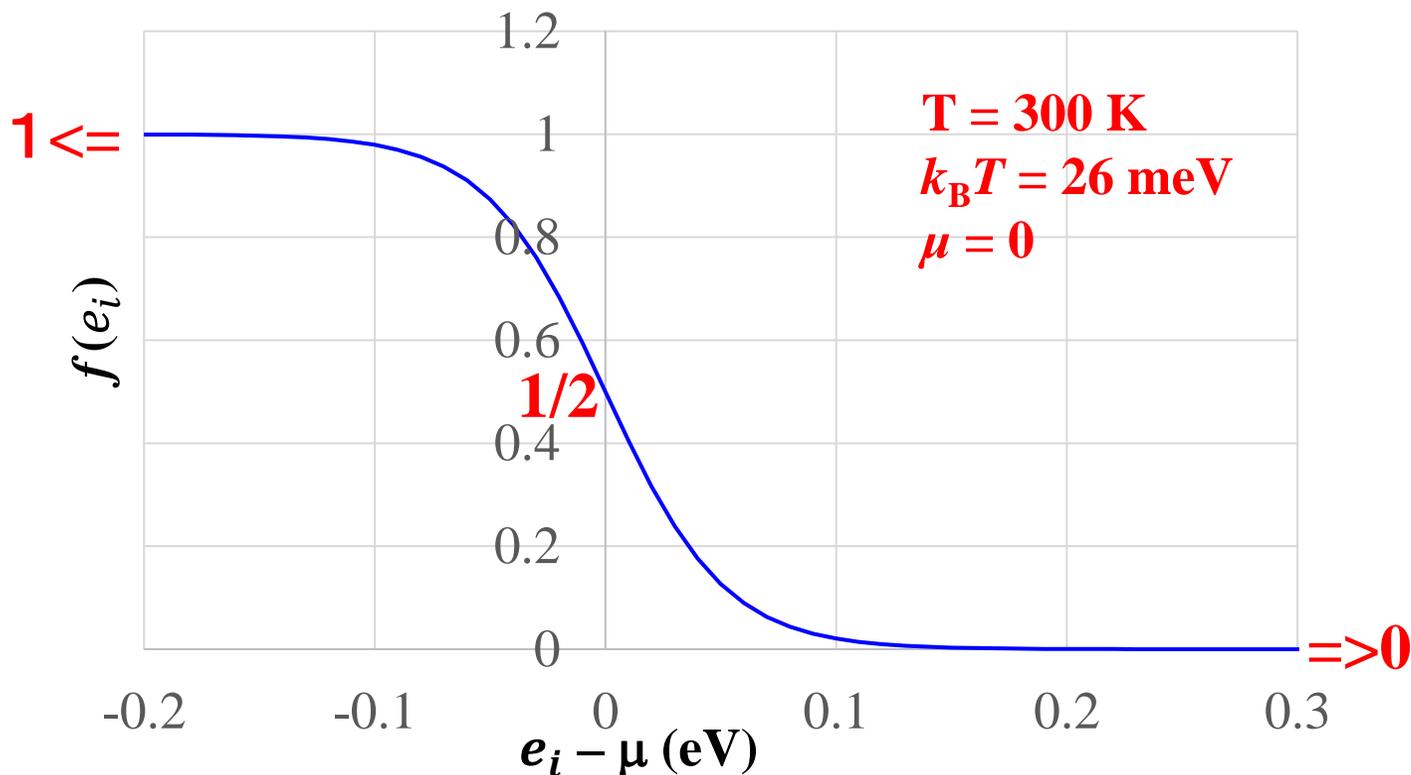


Fermi-Dirac分布関数

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

- $e_i = \mu$ で $f_{FD}(e_i) = 1/2$
 - $e_i - \mu \Rightarrow -\infty$ で $f_{FD}(e_i) = 1$: 絶対 0 K において、 $e_i < \mu$ の準位はすべて被占有
 - $e_i - \mu \Rightarrow +\infty$ で $f_{FD}(e_i) = 0$: 絶対 0 K において、 $e_i > \mu$ の準位はすべて非占有
- $-3k_B T < e_i - \mu \leq 0$: 占有率が1より小さい

$0 \leq e_i - \mu < 3k_B T$: $e_i - \mu \leq 0$ で減った占有率分、占有率が1より大きい: **熱励起**

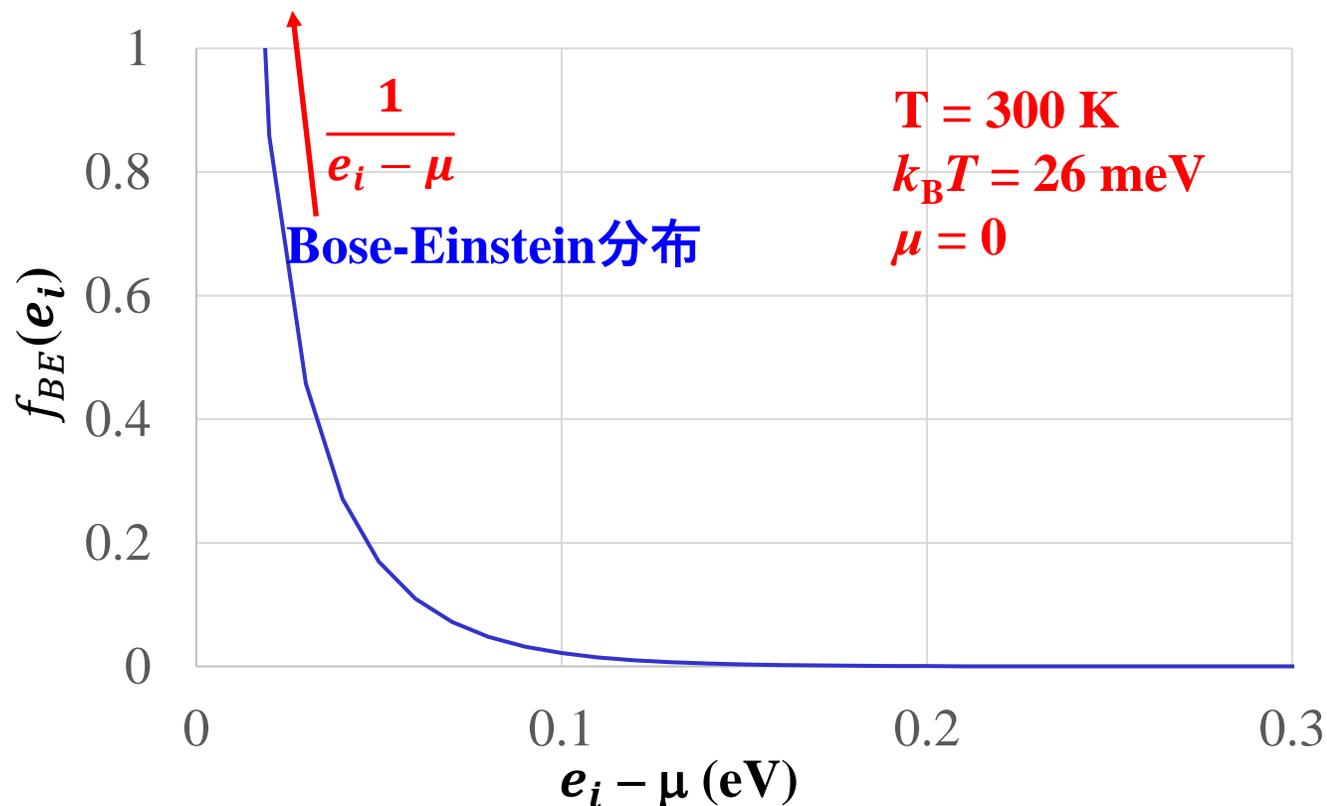


Bose-Einstein分布関数

Bose-Einstein分布:

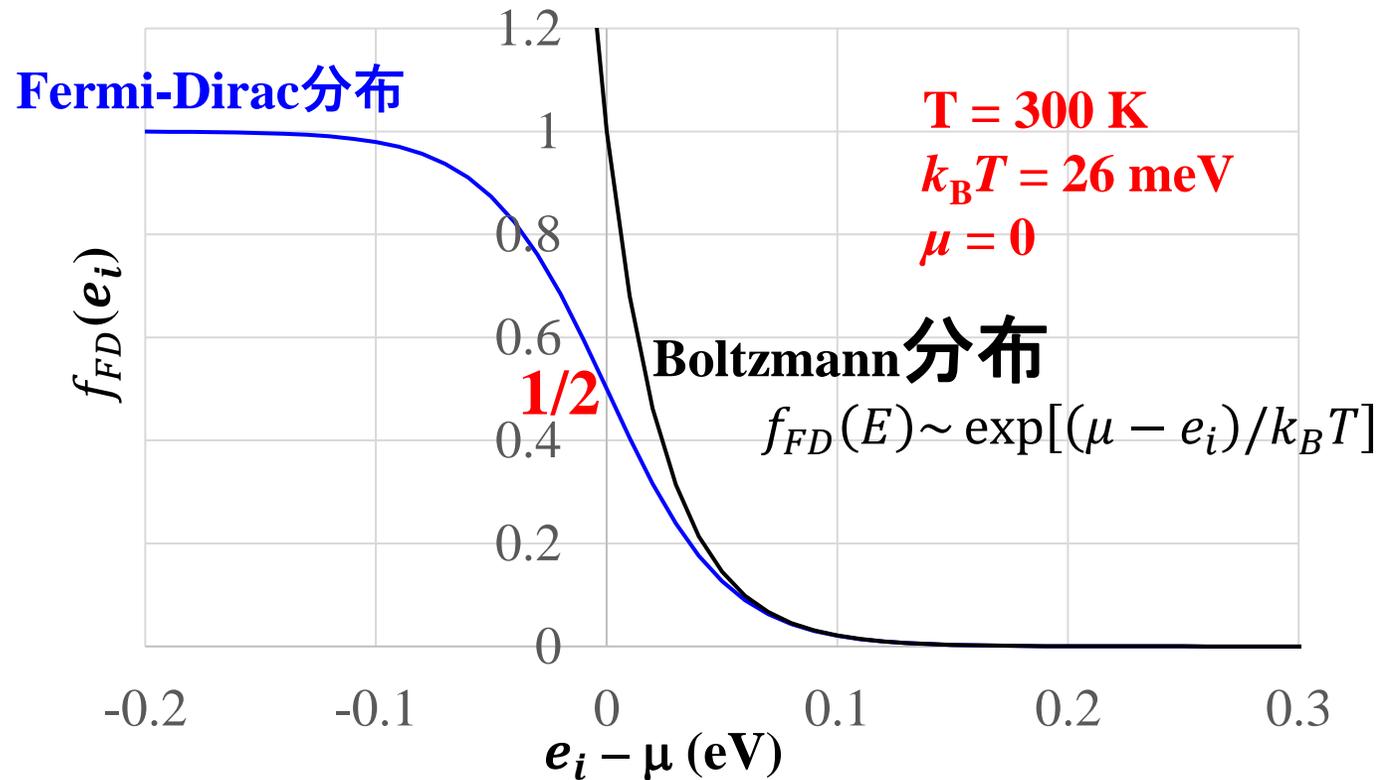
$$f_{BE}(e_i) = \frac{1}{\exp[(e_i - \mu)/k_B T] - 1}$$

- $e_i \rightarrow \mu$ で $(e_i - \mu)^{-1}$ に従って発散
- $f(e_i) \geq 0$ でなければいけないので、BE統計は、 $e_i \geq \mu$ のみで意味がある



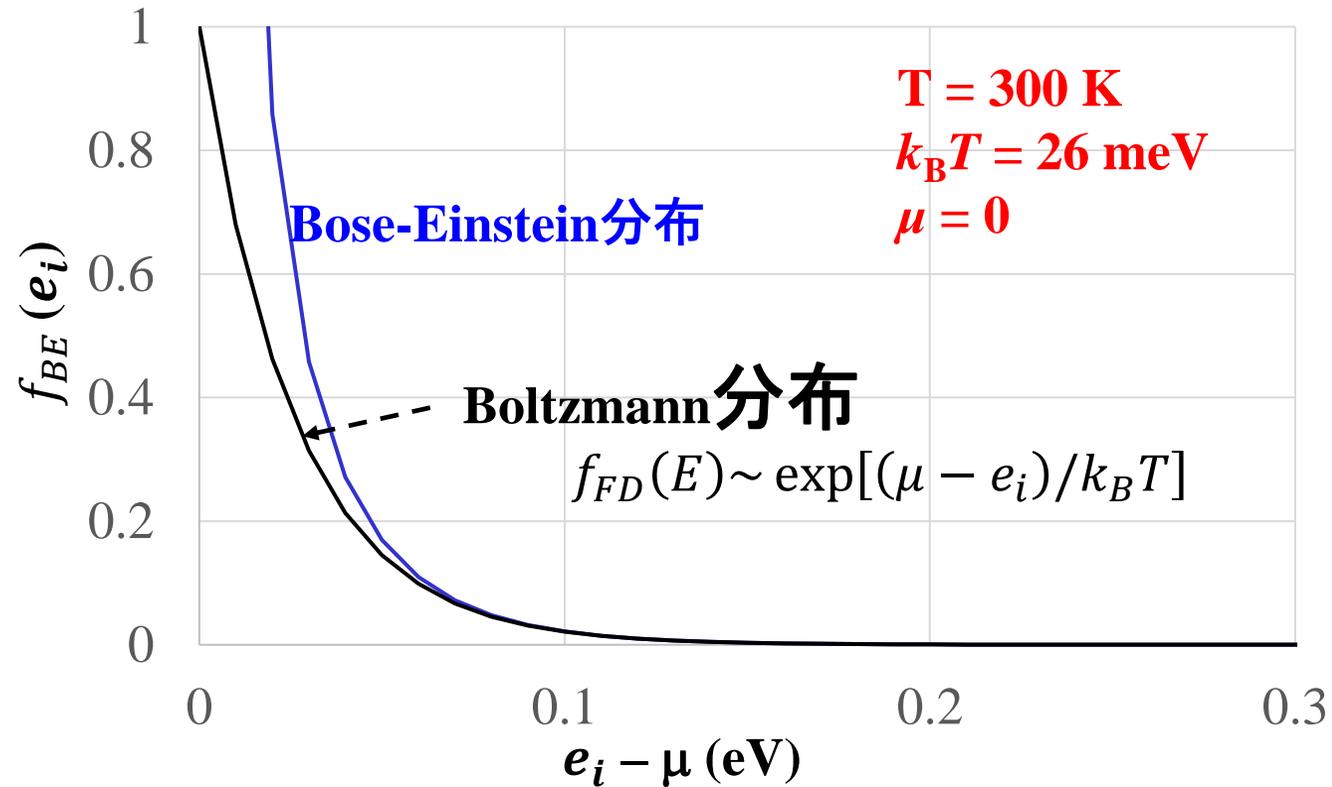
古典近似: Fermi-Dirac分布

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



古典近似: Bose-Einstein分布

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



量子統計分布関数: まとめ

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

符号- : Bose-Einstein分布

符号-, $\mu=0$: Planck分布

符号+ : Fermi-Dirac分布

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

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

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

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

Boltzmann分布の場合 (FD/BE分布の古典近似):

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

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

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

Fermi-Dirac分布、Bose-Einstein分布の場合:

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

を解く。一般にはコンピュータで数値計算により求める

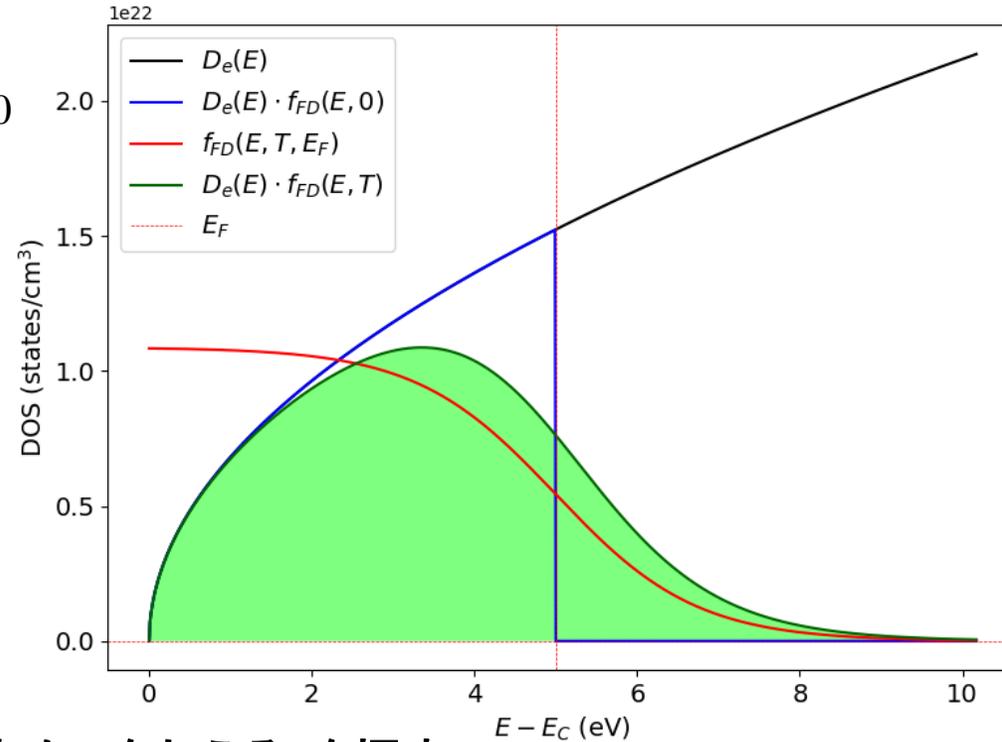
金属の電子密度の計算: プログラム

プログラム: EF-N-metal.py

実行方法: python EF-N-metal.py 10000 5.0

温度 10,000K、 $E_F = 5.0$ eV

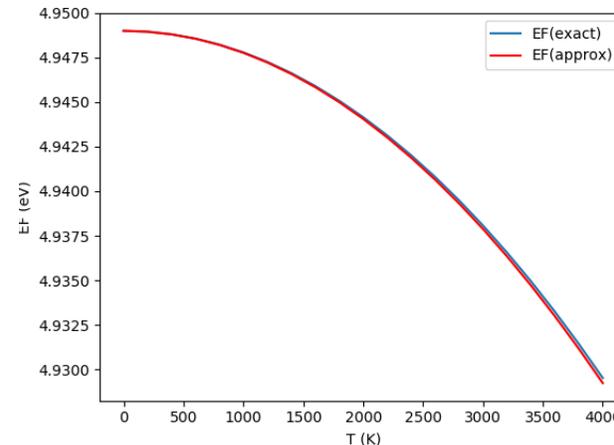
$$D(e) = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \sqrt{e}$$
$$N = \int_0^{\infty} D(e) \frac{1}{\exp(\beta(e-\mu))+1} de \quad (8.32)$$



μ の計算 μ を変えながら、与えられたNを与える μ を探す

プログラム: EF-T-metal.py

実行法: python ef-t-metal.py



統計分布関数

正準分布 (Maxwell-Boltzmann分布): 一般化された統計分布

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

大正準分布:

$$f(E_{i,N}, N) = \exp\left(\frac{N\mu_N - E_{i,N}}{k_B T}\right)$$

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

$$f_{FD}(e_i) = \frac{1}{\exp[(e_i - \mu)/k_B T] + 1} \quad (\text{電子})$$

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

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

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

$$f_{PL}(e_i) = \frac{1}{\exp[e_i/k_B T] - 1} \quad (\text{光子、フォノン})$$

分布関数から物理量を求める方法

1. 全粒子数 => μ を決定

$$N = \sum_i f(e_i) = \int f(e) \mathbf{drdp}$$

2. 統計平均として物理量 P を導出

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

平均エネルギーの例: $E = \sum_i e_i f(e_i) = \int e(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{drdp}$

3. 分配関数の微分として物理量を導出

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

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

4. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

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

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

弾性率テンソル C_{ijkl} : $F = F_0 + \frac{1}{2} \sum C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \Rightarrow C_{ijkl} = \frac{d^2 F}{d\epsilon_{ij} d\epsilon_{kl}}$

誘電率 ϵ : $F = F_0 + \frac{1}{2} \epsilon E^2 \Rightarrow \epsilon = \frac{d^2 F}{dE^2}$

誘電率テンソル ϵ_{ij} : $F = F_0 + \frac{1}{2} \sum \epsilon_{ij} E_i E_j \Rightarrow \epsilon_{ij} = \frac{d^2 F}{dE_i dE_j}$

§ 8.1 大正準分布から量子統計を導出

大正準理論から再度導出してみる: 1粒子当たり

大分配関数 $Z_G = \sum_{\{n_i\}} \exp(\beta \sum_i (n_i \mu_{ni} - E_{n_i,i}))$
 (和記号の $\{n_i\}$ は、すべての独立な n_i の組を取る)

粒子間の相互作用を無視する

- $n_i \mu_{ni} = n_i \mu$ (1粒子当たり化学ポテンシャルは粒子数に依存しない)
- $E_{n_i,i} = n_i e_i$ (状態 i の全エネルギーは各粒子のエネルギーの和)

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp(\beta n_i (\mu - e_i)) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \prod_i \exp(\beta n_i (\mu - e_i)) \\ &= \sum_{n_1} \exp(\beta n_1 (\mu - e_1)) \sum_{n_2} \exp(\beta n_2 (\mu - e_2)) \cdots \\ &= \prod_i \sum_{n_i} \exp(-\beta n_i (e_i - \mu)) \end{aligned}$$

§ 8.1 大正準分布から量子統計を導出

大分配関数 $Z_G = \prod_i \sum_{n_i} \exp(-\beta n_i (e_i - \mu))$

状態 i を占める占有数 n_i の平均 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

$$Z_G = \prod_i \sum_{n_i=0}^1 \exp(-\beta n_i (e_i - \mu)) = \prod_i (1 + \exp(-\beta (e_i - \mu)))$$

$$f_i = -\frac{\partial}{\beta \partial e_i} \ln Z_G = \frac{\exp(-\beta (e_i - \mu))}{1 + \exp(-\beta (e_i - \mu))} = \frac{1}{\exp(\beta (e_i - \mu)) + 1}$$

Bose統計: $n_i = 0, 1, \dots$ で和を取る

$$Z_G = \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp(-\beta n_i (e_i - \mu)) = \prod_i \frac{1}{1 - \exp(-\beta (e_i - \mu))}$$

$$f_i = -\frac{\partial}{\beta \partial e_i} \ln Z_G = \frac{\partial}{\beta \partial e_i} \left\{ \sum_i \left[1 - e^{-\beta (e_i - \mu)} \right] \right\} = \frac{1}{\exp(\beta (e_i - \mu)) - 1}$$

調和振動子の量子統計力学の取り扱い

調和振動子をフォノンの集まりとみる

量子数 n はフォノンの数

フォノンのエネルギー $e = \hbar\omega$

基底状態

$n = 4$ ----

$n = 3$ ----

$n = 2$ ----

$n = 1$ -●-

第一励起状態

$n = 4$ ----

$n = 3$ ----

$n = 2$ ●●

$n = 1$ ----

フォノン ($e = \hbar\omega$) は
大正準分布に従う



Planck分布

$$f(\hbar\omega) = \frac{1}{\exp(-\beta\hbar\omega) - 1}$$

調和振動子の解

量子数 n の状態を取る

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

基底状態

$n = 4$ —

$n = 3$ —

$n = 2$ —

$n = 1$ -●-

第一励起状態

$n = 4$ —

$n = 3$ —

$n = 2$ ●-

$n = 1$ —

正準分布 (E_i) に従う

$$f(E_i) = Z^{-1} \exp(-\beta E_i)$$

量子数の期待値 $\langle n \rangle$

エネルギーの期待値 $\langle E_n \rangle$

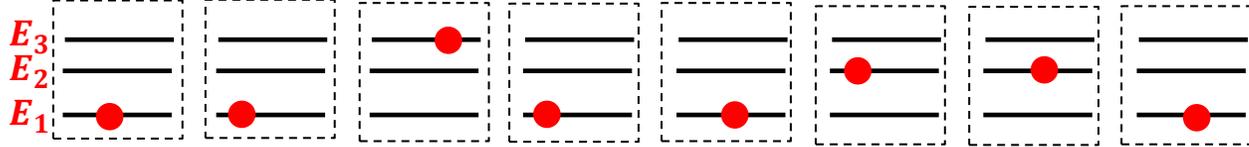
各種統計における粒子の可能な配置

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 (正準集団) 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。

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

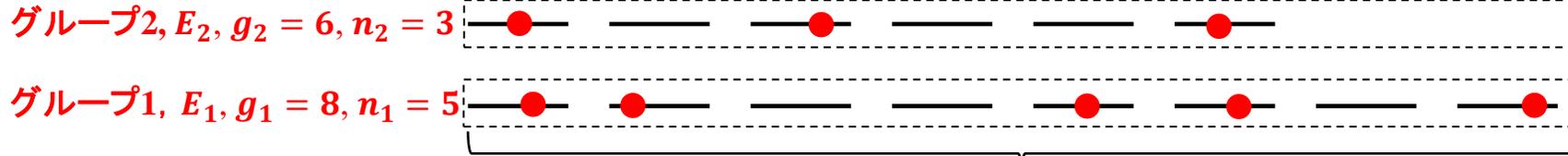


Fermi-Dirac統計

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

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

