講義資料

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

統計力学 (C)

フロンティア材料研究所　神谷利夫

元素戦略研究センター　　松石　聡

講義予定　火･金 16:15~17:55

第01回	10/2	熱力学第一法則	(松石)
第02回	10/6	熱力学第二法則、熱力学関数	(松石)
第03回	10/13	気体分子運動論	(松石)
第04回	10/16	古典統計力学の基礎 I (気体分子運動論とMaxwell-Boltzmann分布)	(松石)
第05回	10/20	古典統計力学の基礎 II (微視的状態の数、エルゴード仮説、Boltzmann分布)	(松石)
第06回	10/23	カノニカル分布とグランドカノニカル分布	(松石)
第07回	10/27	量子統計力学の基礎 I (Fermi-Dirac分布、Bose-Einstein分布)	(神谷)
第08回	10/30	量子統計力学の基礎 II (正準分布) 理想Bose気体、固体の比熱 (Einstein、Debyeの比熱式、黒体放射)	(神谷)
第09回	11/6	休講	
第10回	11/10	理想Bose気体、固体の比熱 (Einstein、Debyeの比熱式)	(神谷)
第11回	11/13	光子と黒体放射	(神谷)
第12回	11/17	理想Fermi気体、金属中の電子	(神谷)
第13回	11/20	半導体中の電子、Fermi準位、ドーピング	(神谷)
第14回	11/24	スピン系の磁化率	(神谷)
第15回	12/1	試験 (Zoom、資料持ち込み可。15:15までにZoomに入室すること)	

課題 (10/27)

- **講義時間内 (~17:55) に解き、できたところまでを 18:25までに OCWi より提出せよ。**
- **手書きが要求される問題は、写真を撮って提出してもよい。**
- **電子ファイルで提出できる場合は、なるべく MS-Word、Excel、PowerPoint、PDFファイルで提出すること。**

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

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

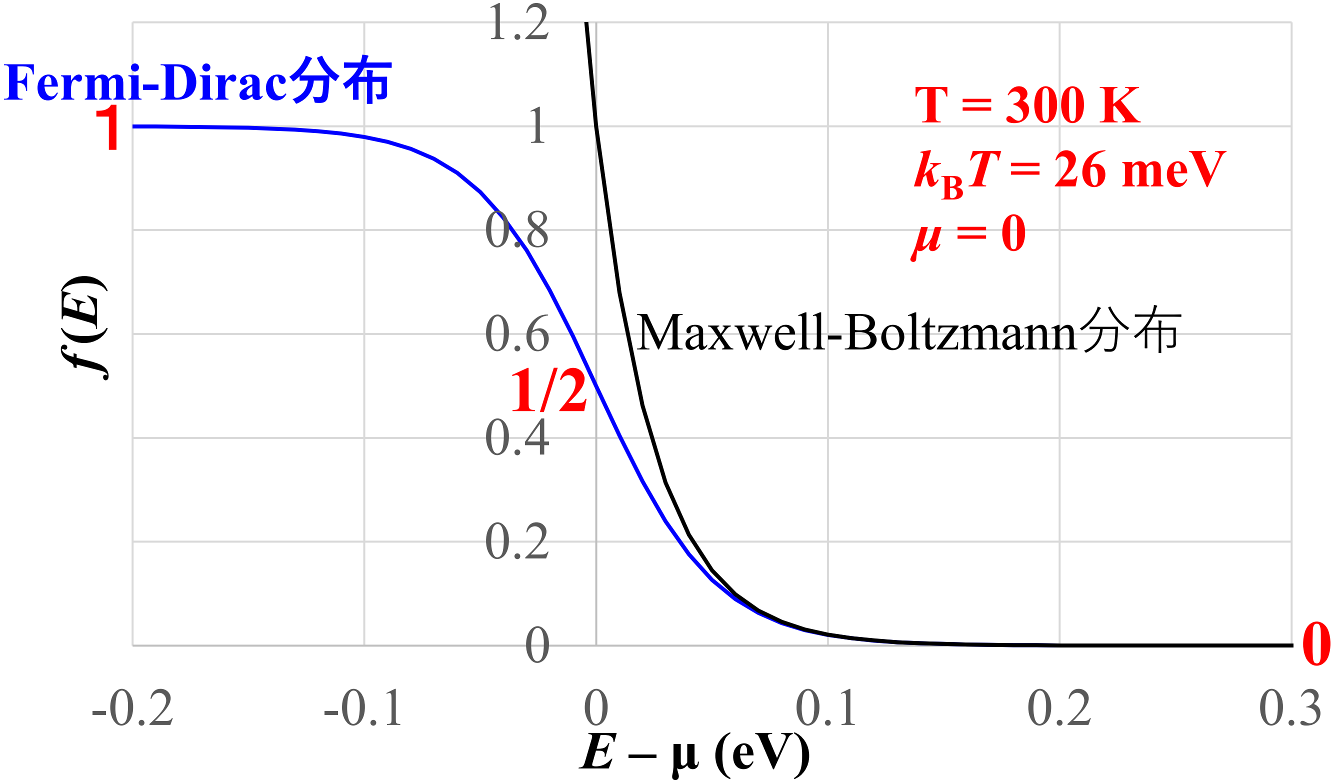
また、μから$k_B T$だけ離れたエネルギーにおける分布関数の値を図中に示せ。

Fermi-Dirac分布関数

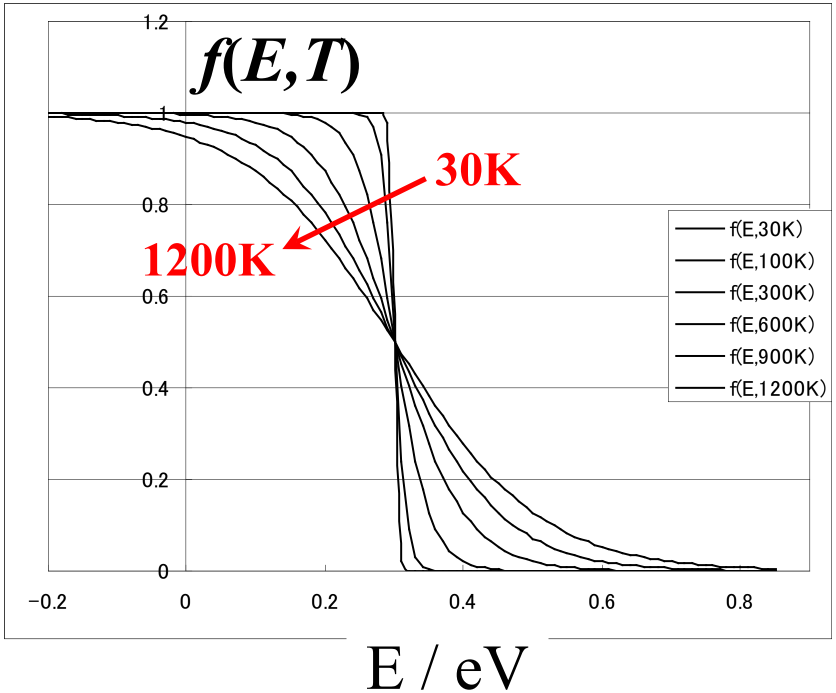
Fermi-Dirac分布: $f(E) = \dfrac{1}{\exp[(E-\mu)/k_B T]+1}$

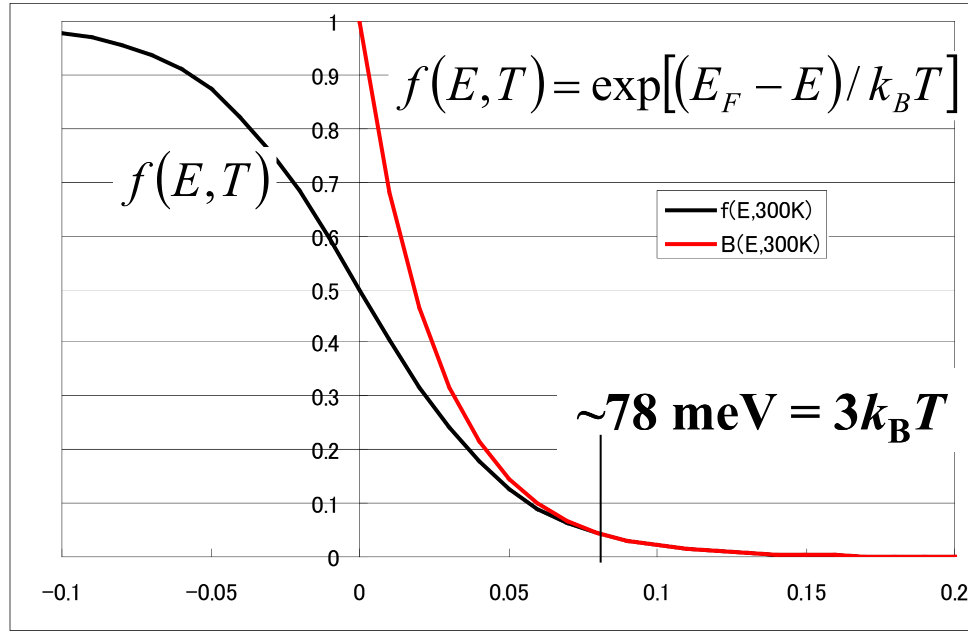
- $E-\mu=0$ で　　$f(E)=1/2$
- $E-\mu \Rightarrow -\infty$ で $f(E)=1$: 絶対 0 K において、$E<\mu$ の準位はすべて被占有
- $E-\mu \Rightarrow +\infty$ で $f(E)=0$: 絶対 0 K において、$E>\mu$ の準位はすべて非占有
- $(E - \mu) / k_B T >> 1$ の場合: Maxwell-Boltzmann近似に漸近 (古典領域)

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



Fermi-Dirac分布関数





$f(E,T) \Rightarrow 1 \qquad (E - E_F \ll k_B T)$

$f(E,T) = 1/2 \qquad (E = E_F)$

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

$(E - E_F)/k_B T$ が大きい状態はBoltzmann分布と同じ振る舞いをする

「非縮退電子ガス」

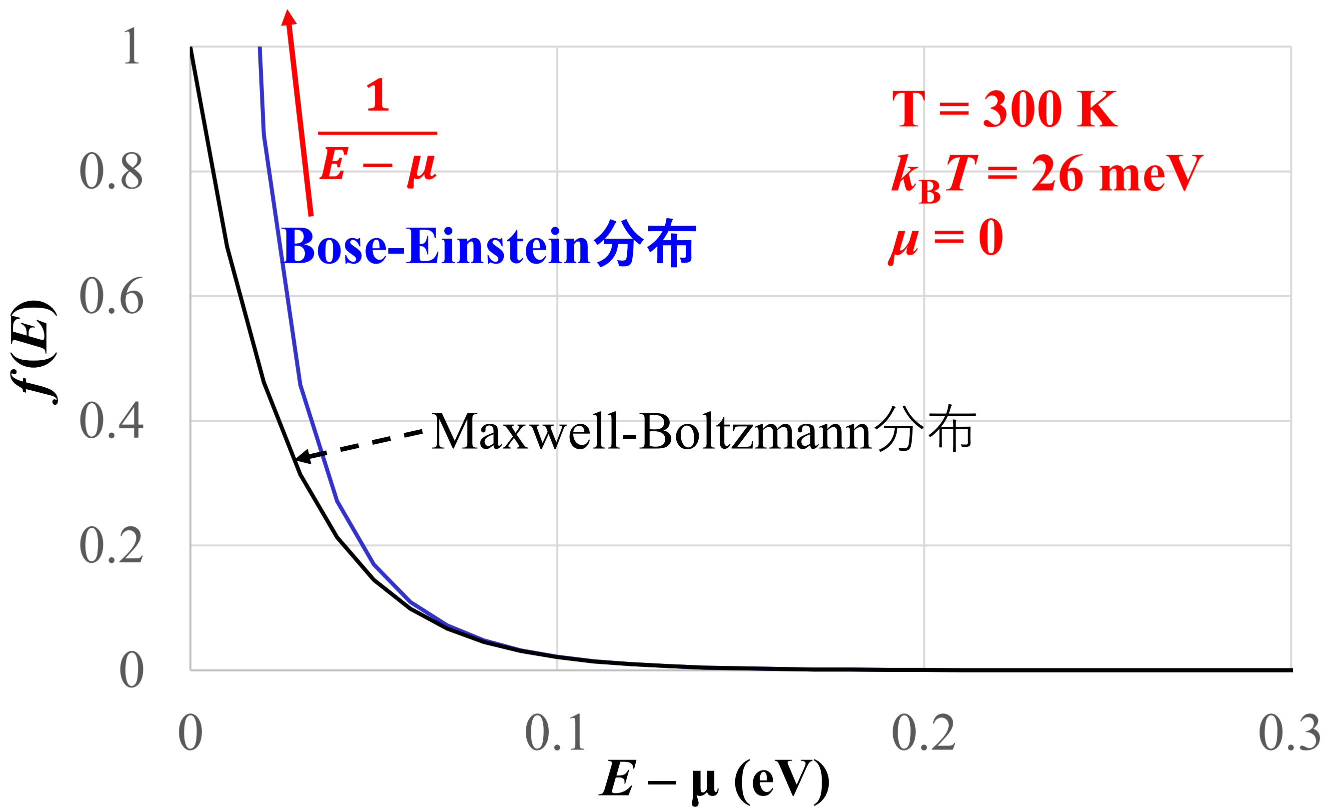
⇔「統計的に縮退した電子ガス」

Bose-Einstein分布関数

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

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

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



課題 (10/30)

- 講義時間内 (~17:55) に解き、できたところまでを 18:25までに OCWi より提出せよ。
- 手書きが要求される問題は、写真を撮って提出してもよい。
- 電子ファイルで提出できる場合は、なるべく MS-Word、Excel、PowerPoint、PDFファイルで提出すること。
- 解答ページには、学籍番号と氏名を書くこと

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

問題２　Einstein模型とDebye模型の違いについて説明せよ。また、それぞれの低温、高温極限での比熱のふるまいについて、数式を示せ（導出する必要はない）。

統計力学の問題の解き方

1. **物理量 P の統計平均を知ることが最終目的**

　ある状態 $\{X_i\}$ を取る確率を $f(X_i)$とすると、

物理量 $P(X_i)$の統計平均 (期待値) は $\langle \boldsymbol{P} \rangle = \sum_i \boldsymbol{P}(\boldsymbol{X}_i)\boldsymbol{f}(\boldsymbol{X}_i)$

2. **統計分布関数 $f(X_i)$ を求める**

古典統計力学:

$\{X_i\}$ は N個の粒子の座標、運動量 $\{x_i, y_i, z_i, p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}\}$

=> リウヴィルの定理 (§ 3.6):

位相空間の体積 $A = \pi r^2 \prod \Delta \boldsymbol{r}_i \Delta \boldsymbol{p}_i$は時間発展しても不変

・等重率の原理: 位相空間の体積が同じ状態は同じ確率で出現

それぞれの状態 (教科書では位相空間の「細胞」) は

$(x_i, y_i, z_i, p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}, n_i, e_i)$ $(i = 1, 2, \ldots, N)$ で表される

量子統計力学: 等重率の原理は非常に単純になる。

各固有状態は同じ確率で出現

・制約条件: 全粒子数一定　$N = \pi r^2 \sum n_i$

全エネルギー一定　$E = \pi r^2 \sum e_i n_i$　など

統計分布関数と μ の意味

Maxwellの速度分布関数: 古典力学、理想気体、空間の等方性から導出

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

Maxwell-Boltzmann分布: 等重率の原理、最大確率の分布

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

(大)正準分布: 一般化された統計分布、すべての基本、M-B分布と同じ形

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 (電子)

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

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

(4He, スピンのない原子核)

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E-\mu)/k_B T]-1} \tag{7.20}$$

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

(光子、フォノン)

$$f(E) = \frac{1}{\exp[E/k_B T]-1} \tag{7.21}$$

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

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. 全エネルギーを計算

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

3a. 統計平均として物理量 *P* を導出

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

3b. 分配関数の微分として物理量を導出

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

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

3c. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

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

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

分布関数から物理量を求める方法

1. 全粒子数 => μ を決定

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

2. 全エネルギーを計算

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

3a. 統計平均として物理量 *P* を導出

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

3b. 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 $\langle N \rangle$ $\frac{dZ}{dE_i} = -\frac{1}{k_B T} \sum \exp(-E_i/k_B T) = -\frac{1}{k_B T} \langle N \rangle$

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

3c. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

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

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

状態密度 $D(E), g(E), Z(E)$

基本: **分布関数を使って物理量 P の統計平均を直接導出する**

$$P \text{ の統計平均 } \langle P \rangle = \sum_i P_i f(E_i) = \frac{\sum_i P_i \exp(-\beta E_i)}{Z} \tag{6.8}$$

(量子統計力学では) 分布関数は エネルギー E の関数で与えられるので、
E における状態の数 状態密度 $D(E)$ を使ったほうが簡単に計算できる

$$N(E) = D(E) f(E)$$

$$P \text{ の統計平均 } \langle P \rangle = \sum_i P_i f(E_i) = \int P(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}) f(\boldsymbol{r},\boldsymbol{p}) d\boldsymbol{r} d\boldsymbol{p} = \int P(E) D(E) f(E) dE$$

自由電子　: $D(E) = V \dfrac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E}$ (8.31)

自由フォノン: $g(\omega) = \dfrac{9N}{{\omega_D}^2} \omega^2 \quad (\omega < \omega_D)$ (9.9)

光子　: $Z(\nu) = \dfrac{8\pi V}{c^3} \nu^2$

正準理論: 量子統計

「正準」理論とは

正準理論 (canonical)：canon

原則，標準，根本原理 + 正則 ＝ 正準？

個別の原理などに依存しない、
一般性の高い理論

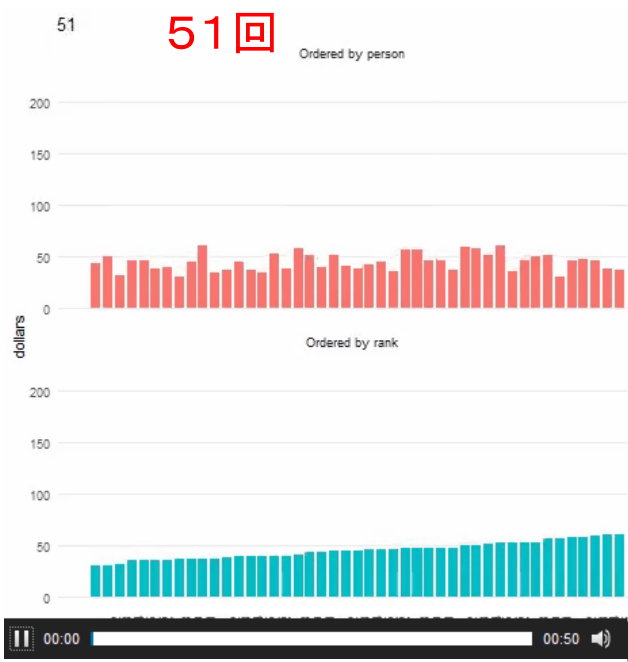
【注意】Maxwell-Boltzmann分布の導出において 配置数 W を計算する際、
それぞれの 状態 i が $\{r_i, p_i\}$ の関数であることは 使っていない。
=> W の計算と Maxwell-Boltzmann分布は、抽象的な状態へ一般化できる

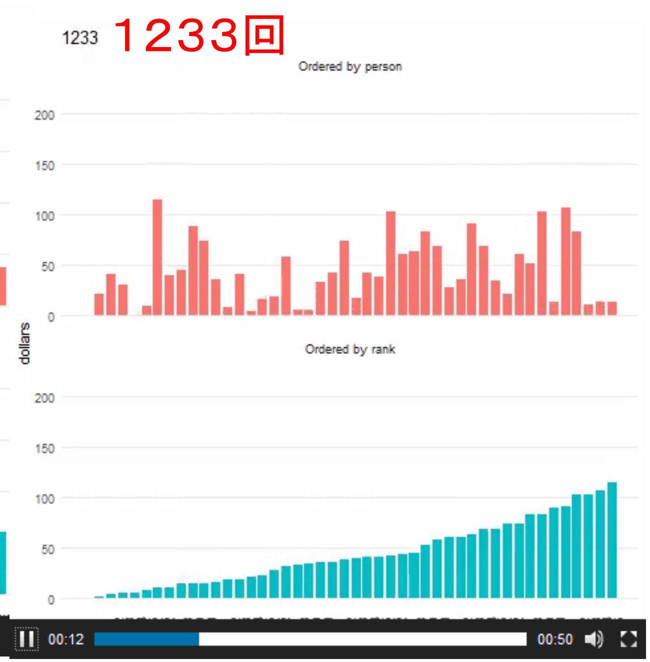
「100人を部屋に集めてお金をランダムな相手に渡し続ける」とだんだんと貧富の差が生まれる

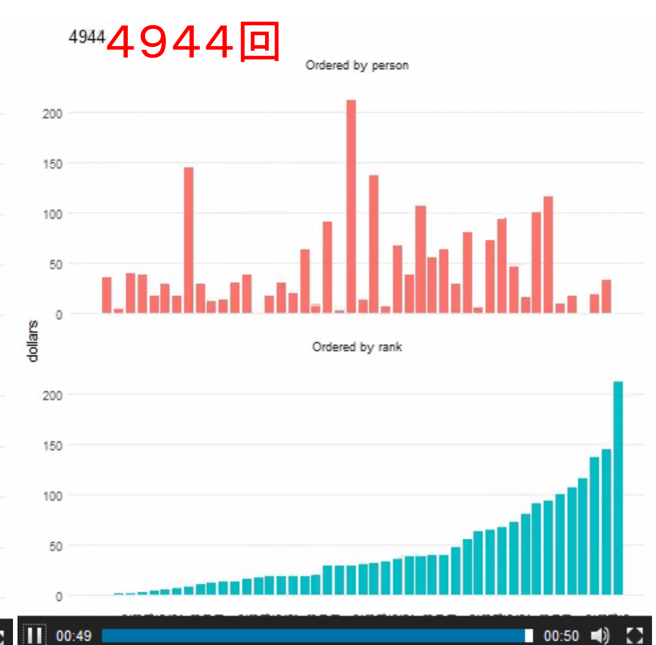
2017/9/11 Gigazine
http://gigazine.net/news/20170711-random-people-give-money-to-random-other-people/

100ドルを持った100人を1つの部屋に集めて、それぞれ無作為に選ばれた人に1ドルを渡したらどうなるか。
＝＞ お金を渡す機会が増えれば増えるほど偏り、つまりは貧富の差が生まれる。

$45を持った45人でスタートした例:







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

Pythonプログラム: randomtrade.py

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

pythonのインストール (英語):

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

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

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

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

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

100サイクルごとにグラフを更新。

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

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

上段: それぞれの保有金額

中段: 保有金額順に並べ替えた結果

下段: 青線　金額に関する分布関数。

赤線　総数がnpersons、

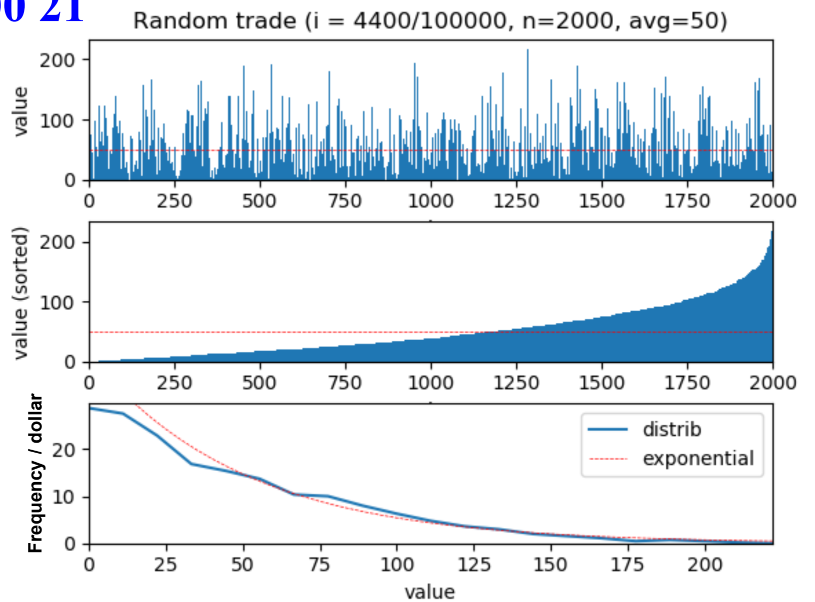
平均所有額 m が value(average)になる

指数関数分布曲線 $f(m) = A\exp(-bm)$

$b = 1 / \langle m \rangle$

$A = Nb$

右図は、4400回の交換サイクル終了時の結果



物質中の原子、電子も同じ

「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？」

$$P(m) \propto \exp\left(-\frac{m}{\langle m\rangle}\right)$$

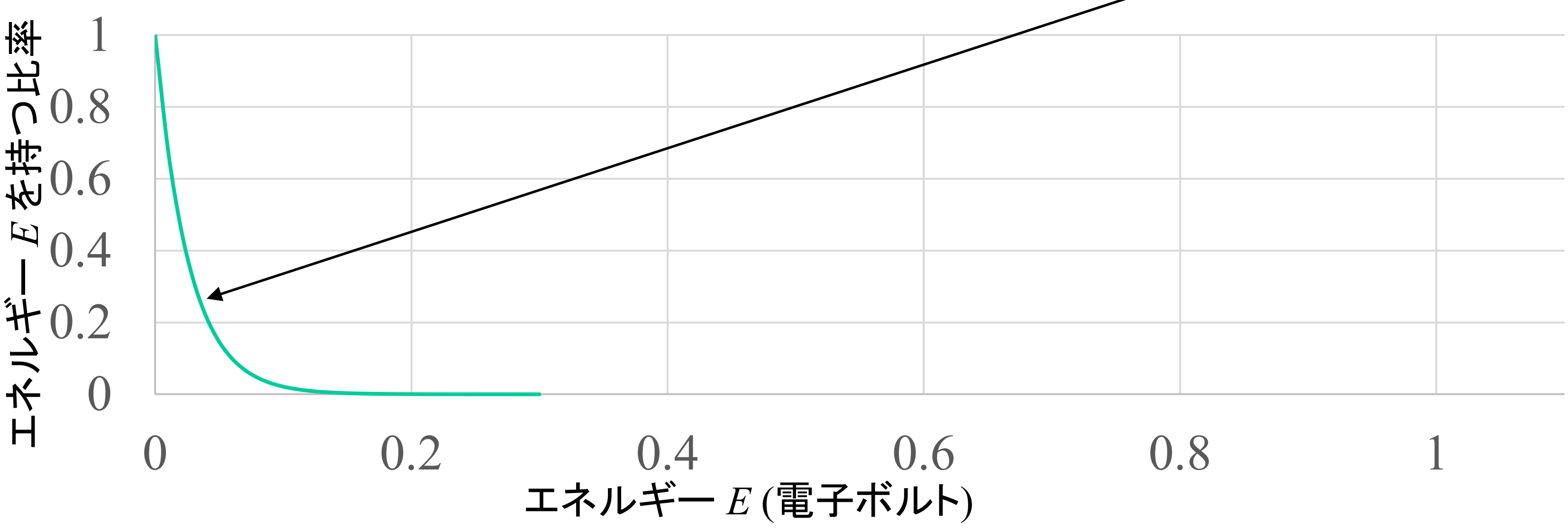
$$\langle m\rangle = M_{tot}/N$$

温度 T は エネルギー平均 $<e>$ と等価: $<e> = k_{\mathrm{B}}T$

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

「N 個の電子が全エネルギー 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？」

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



§ 6.1 正準集団の統計: 古典統計

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

等重率の原理

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

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

正準集団　: N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

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

小正準集団のEは一定 (指数関数分布、温度 $1/(k_B T)$),

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

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

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

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

正準集団　: N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

§ 6.1 正準集団の統計: 古典統計

正準集団 M を位相空間中で多数の小正準集団 に分割し、
それらが取るエネルギーと体系の数をそれぞれ、
エネルギー$E_1, E_2, \cdots$ 、$M_1, M_2, \cdots$ とする。
配置数 $W = \frac{M!}{M_1!\cdots M_i!\cdots}$ が最大になる 条件、
小正準集団のEが一定の条件から、正準分布 $p(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ が導出される。

正準集団の統計: エネルギーからの導出

正準集団 A (エネルギー E_1), B ($E_2 = E - E_1$) からなる小正準集団を考える。
Bは十分大きく、温度 T_B は一定である (熱浴) とみなす。
AがE_1を取る確率 $p(E_1) = W_1(E_1)W_2(E - E_1) / W(E)$ が最大になる 条件、
Eが一定の条件から、正準分布 $p(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ が導出される。

正準統計の導出: エネルギーから

宮下精二、熱･統計力学 (培風館 1993)

正準集団　: N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

正準集団A (エネルギー E_1), B ($E_2 = E - E_1$) からなる小正準集団を考える。
Bは十分大きく、温度 T_B は一定である (熱浴) とみなす。

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

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

$p(E_1)$が最大になる 条件:

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

$$= \frac{dW_1(E_1)}{dE_1}/W_1(E_1) + \frac{dW_2(E-E_1)}{dE_1}/W_2(E - E_1) = \frac{d\ln W_1(E_1)}{dE_1} - \frac{d\ln W_2(E_2)}{dE_2} = 0$$

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

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

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

熱力学との比較から、$f = -1/(k_B T)$

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

P. 127, 154

正準集団　: N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

§ 6.1 正準集団の統計: 古典統計

正準集団 M を位相空間中で多数の小正準集団 に分割し、
それらが取るエネルギーと体系の数をそれぞれ、
エネルギーE_1, E_2, ･･･ 、M_1, M_2, ･･･ とする。
配置数 $W = \frac{M!}{M_1!\cdots M_i!\cdots}$ が最大になる 条件、
小正準集団のEが一定の条件から、正準分布 $p(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ が導出される。

§ 7.3 正準集団の統計: 量子統計

正準集団 M の i 番目の固有状態を、エネルギー個有値 E_i とその数 M_i とする。
配置数 $W = \frac{M!}{M_1!\cdots M_i!\cdots}$ が最大になる 条件、
小正準集団のEが一定の条件から、正準分布 $p(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ が導出される。

量子統計の場合: E_i を固有状態のエネルギー固有値と置き換えるだけ

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

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

§ 6.3, 7.4 大正準集団の統計

小正準集団 : N, E 一定　=> 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)

N個の粒子を持つ体系のi番目の固有値: $E_{N,i}$

体系が粒子数Nを持ち、エネルギーEの状態を占める確率

大正準分布 $\frac{M_{N,i}}{M} = \frac{1}{Z_G}\exp\big(\beta(N\mu - E_{N,i})\big) = \frac{\lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i}\lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}$ (6.27)

大分配関数 $Z_G = \sum_{N,i}\lambda^N \exp\big(-\beta E_{N,i}\big)$ (6.26, 7.44)

$$\lambda = e^{\beta\mu}$$

自由粒子 (互いに相互作用がない)

$$E_{N,i} = n_i e_i$$

$$Z_G = \sum_{\{n_r\},r} \exp(\beta n_r \mu) \exp\big(-\beta E_{N,r}\big)$$

$$= \sum_{\{n_r\},r} \exp\left(\beta\mu \sum_r n_r\right) \exp\left(-\beta \sum_r n_r e_r\right)$$

$$= \sum_{\{n_r\},r} \exp\left[-\beta \sum_r n_r (e_r - \mu)\right]$$

$$Z_G = \sum_{\{n_r\},r} \exp\left[-\beta\left(\sum_r n_r (e_r - \mu)\right)\right] \quad \textbf{(7.45)}$$

§ 8.1　大正準分布から量子統計を導出

大正準集合理論から再度導出してみる

大分配関数　$Z_G = \sum_{\{n_i\}} \exp\left(\beta \sum_i (n_i\mu - E_i)\right)$　（和記号の$\{n_i\}$は、すべての独立なn_iの組を取る）

$$= \sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp(\beta n_i(\mu - e_i)) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \prod_i \exp(\beta n_i(\mu - e_i))$$

$$= \sum_{n_1} \exp(\beta n_1(\mu - e_1)) \sum_{n_2} \exp(\beta n_2(\mu - e_2)) \cdots$$

$$= \prod_i \sum_{n_i} \exp(-\beta n_i(e_i - \mu))$$

1つの状態 i を占める占有数 n_i の統計平均 f_i

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

Fermi統計: $n_i = 0, 1$で和を取る

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

$$f_i = -\frac{\partial}{\beta \partial e_i} \ln Z_G = \frac{\exp(-\beta(e_i-\mu))}{1+\exp(-\beta(e_i-\mu))} = \frac{1}{\exp(\beta(e_i-\mu))+1} \qquad (8.5)$$

Bose統計: $n_i = 0, 1, \cdots$ で和を取る

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

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

Bose-Einstein統計の応用: 理想ボーズ気体

固体の比熱: 格子振動
黒体放射: フォノン

古典統計力学: エネルギー等分配則の限界

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

気体でエネルギー分配則が成立する運動の自由度

○ 運動エネルギー

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

○ 分子の回転エネルギー

二原子分子　　　　回転の自由度 2

(結合軸周りの回転は除く)

三原子以上の分子 回転の自由度 3

自由度: 一原子当たり 3

二原子分子では合計 6、三原子分子では 9 のはず？？？

=> 残りの自由度は 分子振動だが、「等分配則」では無視されている

なぜ分子振動だけ無視するのか？

古典統計力学: エネルギー等分配則の限界

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

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 (<e_x>, <e_y>, <e_z>)

○ 分子の回転エネルギー

二原子分子　　　　　回転の自由度 2

(結合軸周りの回転は除く)

三原子以上の分子 回転の自由度 3

自由度: 一原子当たり 3

二原子分子では合計 6、三原子分子では 9 のはず？？？

=> 残りの自由度は 分子振動だが、「等分配則」では無視されている

なぜ分子振動だけ無視するのか？

比熱の問題: 量子力学誕生のきっかけ

Newton力学と古典統計力学

・気体や固体の比熱は、自由度ごとに $(1/2)k_B$: 等分配の法則

熱力学第三法則と矛盾

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

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

・固体の比熱の実測: 低温で C_V は T^3 に比例して 0 になる

分子・格子振動のエネルギーは量子化されている

・Einsteinモデル: すべての振動は同じエネルギーを持つ

C_V は低温では $\exp(-\hbar\omega/k_B T)$ に従って 0 になる

熱力学第三法則とは矛盾しないが、

実測の T^3 則を説明できない

・Debyeモデル: 振動数は 0 から ω_D までの分散を持つ

実測の T^3 則を説明できるようになった

§ 5.2　固体の比熱: 古典統計 (アインシュタイン模型)

格子振動の Einsteinモデル

- **固体中の原子が一次元に独立に振動していると近似**
- **調和振動子**

$$e_i = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2 \qquad (5.13)$$

まずは古典統計（Maxwell-Boltzmann分布) で考える

$$< e > = -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln \underbrace{\int \exp(-\beta e)dxdp}_{\text{分配関数 } f} \qquad (5.14)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta}\ln\frac{2\pi}{\omega\beta} = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーのそれぞれの自由度に $k_B T/2$ が分配されている: エネルギーの等分配則

定積モル比熱の定義より (3次元の振動では、平均エネルギーは(5.14)式の3倍)

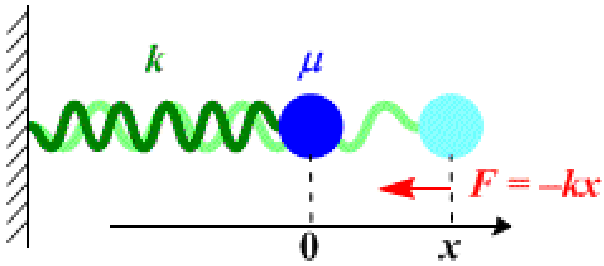
$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T}3N_A k_B T\right)_V = 3R \qquad (5.21,22)$$

デュロンープティの法則

固体の比熱は、構成元素の種類、温度に依存せず一定 ~25 J/(mol·K)

- 室温で実測に良く一致
- 熱力学第三法則と矛盾　$S(T) = \int_0^T \frac{C_V}{T}dT$　　$T \to 0$ で $S \to \infty$
- 実測は低温で C_V は減少、$T \to 0$ で $C_V \to 0$

調和振動子の量子力学での取り扱い



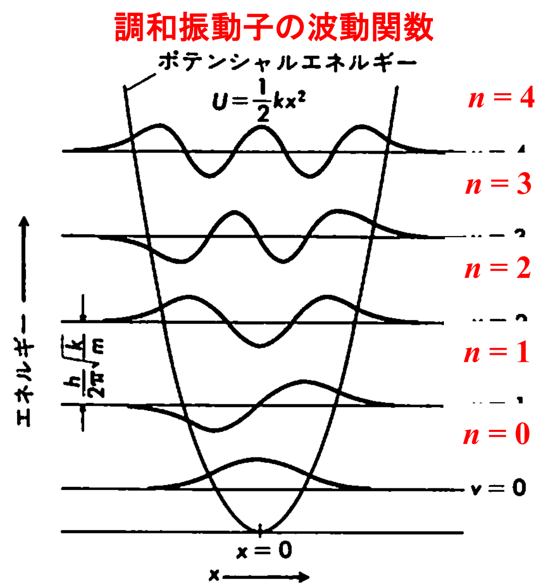
古典力学

角振動数

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -kx \;\Rightarrow\; \frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 x \qquad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

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

量子力学



１. 最初の考え方:

一つの調和振動子は次のエネルギー準位を持つ

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

量子数 n は古典力学の振幅 A^+, A^- に対応

n は 0 から ∞ の整数をとれる

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

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

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

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

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

量子力学的調和振動子: 正準分布からの導出

キッテル、固体物理学入門

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

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

エネルギーの平均

$$\langle E\rangle = \frac{\sum \hbar\omega(\mathrm{s}+1/2)\exp[-\beta s\hbar\omega]}{\sum_s \exp[-\beta s\hbar\omega]} = \frac{\sum s\exp[-\beta s\hbar\omega]}{\sum_s \exp[-\beta s\hbar\omega]} + \frac{\hbar\omega}{2}$$

$$= \frac{\sum_s s x^s}{\sum_s x^s} + \frac{\hbar\omega}{2}$$

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

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

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

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

$\hbar\omega$× Planck分布 + 零点エネルギー

理想ボース気体: 比熱のアインシュタイン模型

量子力学の調和振動子モデル: $E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$

1自由度に $\hbar\omega$のエネルギーを持つフォノンが n個

零点エネルギー $\hbar\omega/2$ が付随

1自由度の調和振動子の平均エネルギー: Planck分布 ＋ 零点エネルギー

$$U = \hbar\omega \cdot f(\hbar\omega) + \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{\hbar\omega}{2}$$

定積モル比熱の定義より

$$\boldsymbol{C_V = 3N_A\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3R\frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{\left(e^{\beta\hbar\omega} - 1\right)^2}}$$

・$T >> \hbar\omega/k_B$ ($\beta = 1/(k_B T) \to 0$) で

$\boldsymbol{C_V \to 3R}$ デュロンープティの法則

・$T \to 0$ ($\beta >> 1$)で

$\boldsymbol{C_V \to 3R(\hbar\omega/k_B T)^2 e^{-\hbar\omega/k_B T}}$

であり、C_V は $1/T$ に対して指数関数的に減少する。

・熱力学第三法則との矛盾は解消された

・残っている問題: 実験的に、固体の比熱は低温では T^3 に比例する