

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
(微視的状态の数、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の比熱式) (神谷)
- 第09回 11/6 休講
- 第10回 11/10 理想Bose気体、固体の比熱 (Debyeの比熱式)、光子と黒体放射 (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 (10/30)

- 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-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模型について、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)。

課題解答 (10/30)

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

- ・ 低温で量子力学的なエネルギー準位 ($\hbar\omega$ など) より熱エネルギーが小さい場合

問題2 Einstein模型について、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)。

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

- ・ 高温極限

$$C_V \rightarrow 3R$$

デュロン-プティの法則

- ・ 低温極限

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

課題 (11/9)

- 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 分子内振動を無視した。なぜ分子内振動を無視したのか、簡単に説明せよ。また、分子内振動が無視できなくなるのは、どのような温度の場合か。

問題2 Debye模型について、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)。

Einstein模型との違いはなぜ生じたのか

正準集団のまとめ

小正準集団: N, E 一定の状態が出現する確率 $p(E)$ は等しい
等重率の原理

$$p(E, N) = 1 / W(E, N) \quad W(E, N): \{E, N\} \text{ をとる状態の数 (配置数)}$$

$$S = k_B \ln W(E, N) \Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

正準集団: N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

外系を合わせて全エネルギーが一定になる条件から指数分布が発生

$$p(E, T) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

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)

外系を合わせて全粒子数が一定になる条件から指数分布が発生

$$p(\mu, T) \propto \exp\left(\frac{n\mu - E}{k_B T}\right)$$

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

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

Maxwell-Boltzmann分布: 等重率の原理、最大確率の分布

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

(大)正準分布: 一般化された統計分布、すべての基本、M-B分布と同じ形

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

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

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

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

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

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

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

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 $\Rightarrow \mu$ を決定

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

2. 全エネルギーを計算

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

3a. 統計平均として物理量 P を導出

$$P = \sum_i \langle \Psi_i | P | \Psi_i \rangle f(E_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{drdp} = \int P(E) \mathbf{D}(E) f(E) dE$$

3b. 分配関数の微分として物理量を導出

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

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

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

3c. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

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

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

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?

比熱の問題: 量子力学誕生のきっかけ

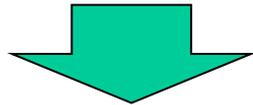
Newton力学と古典統計力学

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

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

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

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



分子・格子振動のエネルギーは量子化されている

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

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

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

・ $T \gg \hbar\omega/k_B$ ($\beta = 1/(k_B T) \rightarrow 0$) で

$$C_V \rightarrow 3R \quad \text{デュロン-プティの法則}$$

・ $T \rightarrow 0$ ($\beta \gg 1$) で

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

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

分布関数から物理量を求める方法

1. 全粒子数 $\Rightarrow \mu$ を決定

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

2. 全エネルギーを計算

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

3a. 統計平均として物理量 P を導出

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

3b. 分配関数の微分として物理量を導出

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

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

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

3c. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

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

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

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

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

(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

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

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

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

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

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

§ 9. デバイ模型におけるフォノンの状態密度

状態密度 $g(E)$ 便宜的に、1辺の長さ L の立方体による周期境界条件を考える。

可能な波長は、 n_x, n_y, n_z を整数として

$$\lambda_x = L/n_x, \lambda_y = L/n_y, \lambda_z = L/n_z$$

、波数 $k = 2\pi/\lambda$ については以下となる。

$$k_x = 2\pi n_x/L, k_y = 2\pi n_y/L, k_z = 2\pi n_z/L \quad (9.5)$$

1つの $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ に対して ω が決まり、一つの調和振動子が対応する。

1つの調和振動子が占める k 空間での体積 v_k は (9.5)式から

$$v_k = (2\pi/L)^3 = (2\pi)^3/V \quad (9.6)$$

k 空間の微小体積 $d\mathbf{k}$ 中の状態数は $\frac{1}{v_k} d\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^3} d\mathbf{k}$

$|k| \sim |k| + dk$ の範囲にある状態数は、この体積素片の関係 $d\mathbf{k} = 4\pi k^2 dk$ から、

$$\frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \quad (9.7)$$

(9.4)式 $\omega = s_1 k$ ($d\omega = s_1 dk$) を使って変数を $k \rightarrow \omega$ に変換する。

$$\frac{V}{2\pi^2 s_1^3} \omega^2 d\omega = g(\omega) d\omega \quad (9.8)$$

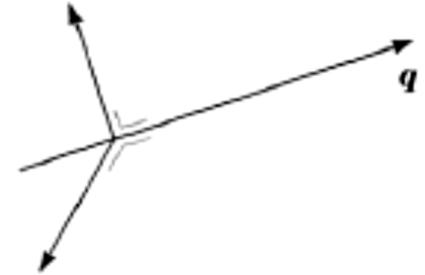
これが、 $\omega \sim \omega + d\omega$ の範囲にある状態数であり、

$g(\omega)$ を「 ω に関する **状態密度**」という。

§ 9. デバイ模型におけるフォノンの状態密度

横波は2つあるので、全状態密度は s_t を横波の音速として

$$g(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{s_l^3} + \frac{2}{s_t^3} \right) \omega^2 d\omega = A\omega^2 d\omega \quad (9.9)$$



9-1 図 横波の振動方向

連続的な弾性体の音波ではなく、原子の連成振動として正しく波動方程式を解けば、格子間隔より短い波長の波はありえない
 $\Rightarrow \omega$ には上限 ω_D がある

原子数を N とすると格子振動の自由度は $3N$

$$3N = \int_0^{\omega_D} g(\omega)d\omega = \frac{A\omega_D^3}{3}$$

$$A = \frac{9N}{\omega_D^3} \quad (9.12)$$

$$\text{フォノン状態密度 } g(\omega) = \begin{cases} \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3} & (0 \leq \omega \leq \omega_D) \\ 0 & (\omega_D < \omega) \end{cases} \quad (9.13)$$

§ 9. 理想ボース気体: デバイ模型

量子力学の調和振動子モデル: 角振動数 ω の調和振動子のエネルギー

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{フォノン 1つがエネルギー } e = \hbar\omega \text{ をもつ}$$

Planck分布から、この調和振動子のエネルギーの統計平均は

$$U = \int_0^\infty g(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega + 3N \frac{\hbar\omega}{2} \quad (9.17)$$

$$= \int_0^{\omega_D} \frac{9N\omega^2}{\omega_D^2} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega + 3N \frac{\hbar\omega}{2} \quad (9.18)$$

$\beta\hbar\omega = x$ とおくと、

$$U = \frac{9N\hbar}{\omega_D^3 (\beta\hbar)^4} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx + 3N \frac{\hbar\omega}{2} \quad (9.19)$$

エネルギーを表すのに、温度で表すとわかりやすい

$$k_B \Theta_D = \hbar\omega_D \quad (9.20)$$

Θ_D : Debye温度 多くの物質では数百K 程度

§ 9. デバイ模型の比熱: 高温

エネルギーを表すのに、温度で表すとわかりやすい

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_D \quad (9.20)$$

Θ_D : Debye温度 多くの物質では数百K 程度

$$U = \frac{9RT^4}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx + 3N \frac{\hbar \omega}{2} \quad (9.21)$$

高温の場合: $\Theta_D / T, x \ll 1$ (以下、零点エネルギーは無視する)

$$\frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{x^3}{x + x^2/2 + x^3/3! + \dots} = x^2 - \frac{x^3}{2} + \frac{x^4}{12} + \dots \quad (9.22)$$

$$U = \frac{9RT^4}{\Theta_D^3} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 - \frac{1}{8} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^4 + \frac{1}{60} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^5 + \dots \right] \quad (9.23)$$

$$= \frac{9R}{\Theta_D^3} \left[\frac{1}{3} \Theta_D^3 T - \frac{1}{8} \Theta_D^4 + \dots \right]$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \underline{3R} \left[1 - (1/20) (\Theta_D / T)^2 + \dots \right] \quad (9.24)$$

デュロンプティの法則

§ 9. デバイ模型の比熱: 低温

$$U = \frac{9RT^4}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (9.21)$$

低温の場合: $\Theta_D/T, x \gg 1$ 、積分の上限 Θ_D/T を ∞ と近似できる

$$U = \frac{9RT^4}{\Theta_D^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (9.25)$$

公式 $\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$

$$U = \frac{3R\pi^4 T^4}{5\Theta_D^3} \quad (9.26)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{12R\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (9.27)$$

**Einstein模型では説明できなかった
低温での T^3 則を説明できる**

§ 9. デバイ模型の比熱: 全温度領域

$$U = \frac{9RT^4}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (9.21)$$

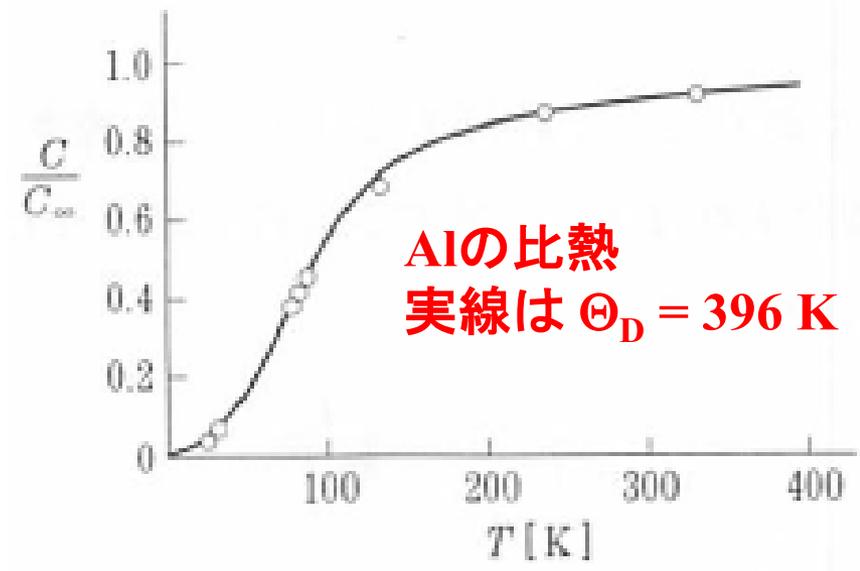
一般の場合

$$C_V = \frac{9RT^3}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (9.29)$$

$$C_V = 3Rf_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \quad (9.30a) \quad \text{Debyeの比熱式}$$

$$f_D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (9.30b) \quad \text{Debye関数}$$

$y = \Theta_D/T$, $y \rightarrow 0$ で $f_D(y) \rightarrow 1$
(デュロン-プティの法則)



Debye関数: プログラム

$$C_V = 3Rf_D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \quad (9.30a) \quad \text{Debyeの比熱式} \quad f_D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (9.30b) \quad \text{Debye関数}$$

数値積分を使って計算: python の scipyモジュールの quad 関数 (適応積分法) を使ってみる

参考例 : <https://org-technology.com/posts/integrate-function.html>

数値積分の講義資料: <http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/python/index-numericalanalysis.html>

Debye関数を求める python プログラムの概略

```
from scipy import integrate # scipy.integrateモジュールを読み込む
```

```
def func(x): # 被積分関数の定義
```

```
    expx = exp(x)
```

```
    expx1 = expx - 1.0
```

```
    return pow(x, 4) * expx / expx1 / expx1
```

```
y = TD / T
```

```
ret = integrate.quad(func, 0.0, y) # quad関数で0~yの範囲で積分
```

```
integ = ret[0] # 結果は [積分値, 誤差] の配列
```

```
fD = 3.0 / pow(y, 3) * integ
```

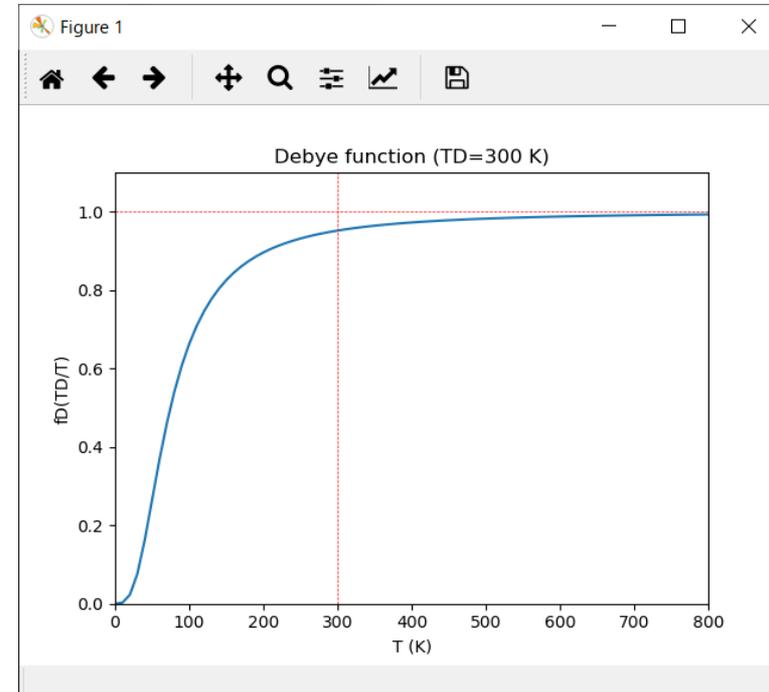
プログラムDL:

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

プログラム実行例:

```
Python debye_function.py 300 0 500 10
```

Debye温度 300K、温度範囲を0~500K、10Kステップで計算



§ 8.6 電子比熱: 実験と解釈

直観的な計算結果: $C_V \sim 2N(E_F)k_B^2 T$

正確な計算の解: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\pi^2}{3} N(E_F)k_B^2 T$ (8.54, 8.65)

係数が少し異なるが、定性的に一致

金属の電子比熱 $C_V = \gamma T$ (8.67)

Debyeモデルの格子比熱 (9.27) と合わせて

$$C_V = \gamma T + \frac{12R\pi^4}{5\theta_D^3} T^3 = \gamma T + AT^3 \quad (8.68)$$

実験での比較では

$$C_V/T = \gamma + AT^2 \quad (8.69)$$

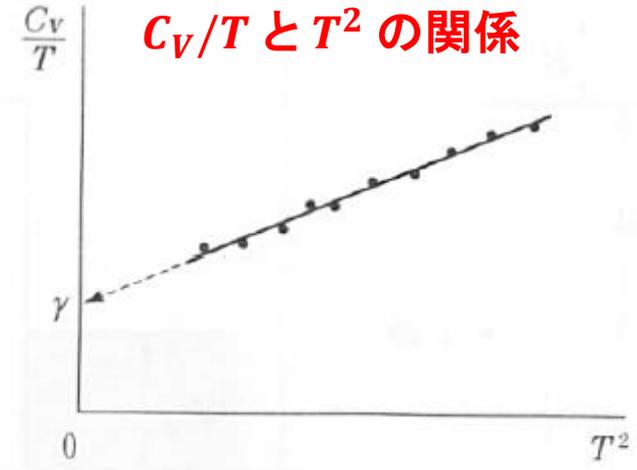
とし、 C_V/T を AT^2 に対してプロットし、直線の切片と傾きから γ と A を決定する

電子の有効質量を m^* (m_e : 電子の静止質量) として

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\pi^2}{3} N(E_F)k_B^2 = \frac{k_B^2 m}{3\hbar^2} k_F \\ &= 6.4 \times 10^{-4} \frac{m^*}{m_e} \text{ J/K}^2 \text{ mol} \end{aligned}$$

から、有効質量がわかる

8-5図
 C_V/T と T^2 の関係



§ 9. デバイ模型: デバイ波数

各振動数の範囲 $0 \leq \omega \leq \omega_D \Rightarrow$ 波数ベクトルにも範囲 $0 \leq k \leq k_D$

$0 < k < k_D$ には 縦波、横波のそれぞれで 状態数が N ある

$$\frac{Vk^2}{2\pi^2} dk \quad (9.7)$$

$$N = \int_0^{k_D} \frac{Vk^2}{2\pi^2} dk = \frac{V}{6\pi^2} k_D^3 \quad (9.14)$$

$$k_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad \text{Debye波数} \quad (9.15)$$

§ 7.5 分子の内部自由度

AB分子

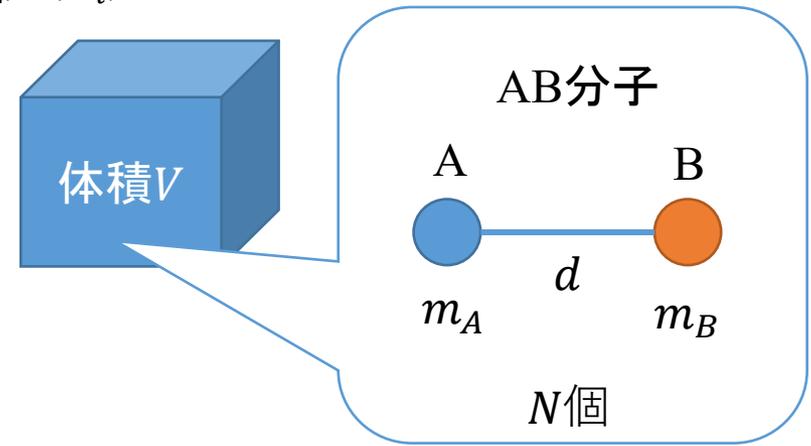
- 内部自由度 (振動、回転)

- 1分子の内部自由度のハミルトニアン: $h_1, h_2, \dots, h_l, \dots$
- エネルギー固有値: $e_1, e_2, \dots, e_k, \dots$
- 内部自由度の相互作用は無視

- 重心運動

- $m = m_A + m_B$ の重心運動
- ハミルトニアン $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{l=1}^N \Delta_l$,

ただし $\Delta_i = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right)$



- 全ハミルトニアン: $H = H_0 + \sum_{l=1}^N h_l$ (7.50)

- エネルギー固有値: $E_i = E_{0j} + e_{k_1} + e_{k_2} + \dots + e_{k_N}$ (7.51)

e_{k_l} : l 番目の分子の内部エネルギーの固有値

§ 7.5 分子の内部自由度

$$\begin{aligned} Z &= \sum_i \exp(-\beta E_i) \\ &= \sum_j \exp(-\beta E_{0j}) \sum_{k_1} \exp(-\beta e_{k_1}) \sum_{k_2} \exp(-\beta e_{k_2}) \dots \sum_{k_N} \exp(-\beta e_{k_N}) \end{aligned}$$

- ・ **重心の運動**による状態和 (分配関数)

$$Z_0 = \sum_j \exp(-\beta E_{0j}) \quad (7.52)$$

- ・ **内部運動**による状態和

$$z = \sum_{k_l} \exp(-\beta e_{k_l}) \quad (7.53)$$

$$\text{全状態和 } Z = Z_0 z^N \quad (7.54)$$

ヘルムホルツエネルギー $F = -k_B T \ln Z$ の重心運動からの寄与 F_0 :

$$F = F_0 - N k_B T \ln z \quad (7.55)$$

§ 7.6 分子の振動

- 1次元調和振動子のエネルギー固有値

$$e_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (7.56)$$

- (7.53)

$$z = \sum_k \exp(-\beta e_k)$$

$$\Rightarrow z = \sum_n \exp(-\beta e_n)$$

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\beta \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega\right\} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (7.57)$$

平均エネルギー: 結晶のEinsteinモデルと同じ

$$\begin{aligned} e_V &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln z = -\frac{\partial}{\partial\beta} \left(\ln e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right) \\ &= \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \hbar\omega \end{aligned} \quad (7.58)$$

比熱 $c_V = \frac{\partial e_V}{\partial T} = \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$

§ 7.6 分子の振動: 極限と特性温度

$$\hbar\omega = k_B\Theta_V \quad (7.59) \quad \Theta_V: \text{特性温度}$$

- $T \gg \Theta_V$ ($\beta\hbar\omega \ll 1$)

- 零点振動を無視すると、 $\beta\hbar\omega \ll 1$ だから

$$e_V \cong k_B T, c_V \cong k_B \quad (7.60) \quad \text{等分配則 (古典極限)}$$

- $T \ll \Theta_V$ ($\beta\hbar\omega \gg 1$)

- $e^{\beta\hbar\omega} = \exp(\Theta_V/T) \gg 1$

$$e_V \cong \hbar\omega \exp\left(-\frac{\Theta_V}{T}\right), c_V \cong k_B \left(\frac{\Theta_V}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Theta_V}{T}\right) \quad (7.61)$$

実際には、 $e_V \cong 0$

- H_2 分子: $\Theta_V \sim 6000 \text{ K} \rightarrow$ 室温では $T \ll \Theta_V$

- $\rightarrow e_V, c_V \cong 0$ (振動の寄与は無視できる)

分子の回転

- 回転運動のエネルギー固有値

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \dots) \quad (7.62)$$

I : 分子の重心を中心とする慣性モーメント

- 状態和 (磁気量子数 m の多重度 $2l+1$ を考慮)

$$z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left\{ -\beta \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \right\} \quad (7.63)$$

- 回転運動の特性温度

$$\Theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} \quad (7.64)$$

$$z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left\{ -l(l+1) \frac{\Theta_r}{T} \right\} \quad (7.65)$$

分子の回転: 高温極限

$$T \gg \Theta_r \Rightarrow \beta \cong 0$$

$$z \cong \int_0^\infty (2l+1) \exp\left\{-l(l+1) \frac{\Theta_r}{T}\right\} dl$$

$$x = l(l+1) \frac{\Theta_r}{T} \rightarrow (2l+1) dl = \frac{T}{\Theta_r} dx$$

$$z = \frac{T}{\Theta_r} \int_0^\infty e^{-x} dx = \frac{T}{\Theta_r}$$

$$e_r = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = \frac{1}{\beta} = k_B T, \quad c_r = k_B \quad (7.66) \quad \text{等分配則 (古典極限)}$$

低温極限

$$\bullet T \ll \Theta_r$$

$$z = \sum_{l=0}^\infty (2l+1) \exp\left\{-l(l+1) \frac{\Theta_r}{T}\right\} \quad (7.63)$$

$$\text{を小さい } l \text{ で展開} \Rightarrow z = 1 + 3 \exp\left(-2 \frac{\Theta_r}{T}\right) + \dots \quad (7.67)$$

$$\therefore \ln z \cong 3 \exp\left(-2 \frac{\Theta_r}{T}\right) \quad (7.68)$$

$$\Rightarrow e_r = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z \cong 6\Theta_r k_B \exp\left(-2 \frac{\Theta_r}{T}\right)$$

$$c_r = 3k_B \left(\frac{2\Theta_r}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{2\Theta_r}{T}\right) \quad (7.69)$$

Einsteinモデル

$$e_v \cong \hbar\omega \exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)$$

$$c_v \cong k_B \left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)$$

特性温度

系の特性を代表するエネルギー E_C を対応する温度 Θ_C で置き換える

$$E_C = k_B \Theta_C \Rightarrow \Theta_C = E_C / k_B \quad \text{特性温度}$$

自由粒子とみなせる場合は $E_C = \frac{\hbar^2}{2m} k_c^2 = \frac{1}{2} m v_c^2$ などの関係から、
特性波数 $|k_c|$ 、特性速度 $|v_c|$ などにも使われる

$$\text{分子の並進運動: 熱速度 } v_{th} \quad \frac{1}{2} m v_{th}^2 = k_B T$$

$$\text{分子の回転} \quad k_B \Theta_r = \frac{\hbar^2}{2I} \quad (7.64)$$

$$\text{分子振動} \quad k_B \Theta_V = \hbar \omega \quad (7.59)$$

(固体のEinsteinモデルの Einstein温度に対応)

$$\text{固体の格子振動: Debye温度 } \Theta_D \quad \hbar \omega_D = k_B \Theta_D \quad (9.20)$$

$$\text{電子 Fermiエネルギー } E_F \quad \text{Fermi温度 } T_F = E_F / k_B$$

$$\text{Fermi波数 } k_F \quad E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad \text{Fermi速度 } v_F = \hbar k_F / m$$

なぜ振動の自由度が消えたのか

Debye模型でデュロン-プティの法則が成立する条件:

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

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

等分配則も量子論でないと正しく説明できない

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

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

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

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

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

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

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

19世紀: 物理学の完成と破たん

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

ところが...

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

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

黒体 (空洞) 放射

黒体 (完全放射体):

外部から入射する電磁波を、すべての波長で完全に吸収し、
また、熱放射できる物体 (内壁は完全反射)

黒体の厳密な定義では、外系との電磁波・エネルギーのやり取りは
起こらない (孤立系) ので、外系との熱平衡には至らない

=> 黒体にごく小さい窓が開いていて、
エネルギーのやり取りが可能と考える

黒体 (空洞) 放射の問題: 量子力学誕生のきっかけ

朝永振一郎, 量子力学 I, みすず書房

Newton力学と古典統計力学: 等分配の法則

それぞれの振動に $(1/2)k_B$ ごとの比熱がある

=> 気体・固体の場合は原子の自由度があるので比熱は有限

Rayleigh-Jeansの公式: 電磁波も振動、等分配の法則が成立?

電磁波の自由度は無限 => エネルギーも比熱も無限大??

ν が低い領域では ν^2 に比例、実測に一致

実測: Stefanの法則

$U = \sigma T^4$ ($\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$: Stefan-Boltzmann係数)

Stefan-Boltzmannの理論: 熱力学サイクルからStefanの法則を説明

Wienの変位則: 輻射のスペクトル分布は以下の形でなければいけない

$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} F\left(\frac{\nu}{T}\right) \nu^3 d\nu$ $F(x)$ は x^{-4} より速く0になる

Wienの公式: 光をエネルギー e をもつと仮定してBoltzmann分布を適用

$F(x) = k_B \beta e^{-\beta x}$

Planckの公式: 電磁波のエネルギーを e の整数倍と考えた半古典モデルで解決

Einsteinの光量子仮説 (1905年): 光はエネルギー $h\nu$ をもつ量子

1921年ノーベル物理学賞 (Planckは1918年、Comptonは1927年に受賞)

Planckの公式

宮下精二、熱・統計力学

歴史的にはPlanckは、

電磁波のエネルギーが e の整数倍であると仮定し、半古典モデルを適用して導出
以下の議論は量子統計力学に基づいての説明

電磁波の状態密度 $Z(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$

Planck分布から、振動数 ν をもつ光子の数は

$$\langle N_\nu \rangle = Z(\nu) \frac{1}{\exp(\beta h\nu) - 1}$$

エネルギーは

$$\langle E_\nu \rangle = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{h\nu^3}{\exp(\beta h\nu) - 1} \quad \text{Planckの法則}$$

$\beta h\nu \ll 1$ のとき:

$$\langle E_\nu \rangle \sim k_B T \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 \quad \text{Rayleigh-Jeansの公式}$$

高温あるいは光子エネルギーが十分小さいときの古典極限

$\beta h\nu \gg 1$ のとき:

$$\langle E_\nu \rangle \sim Z(\nu) \exp(-\beta h\nu) \quad \text{Wienの公式}$$

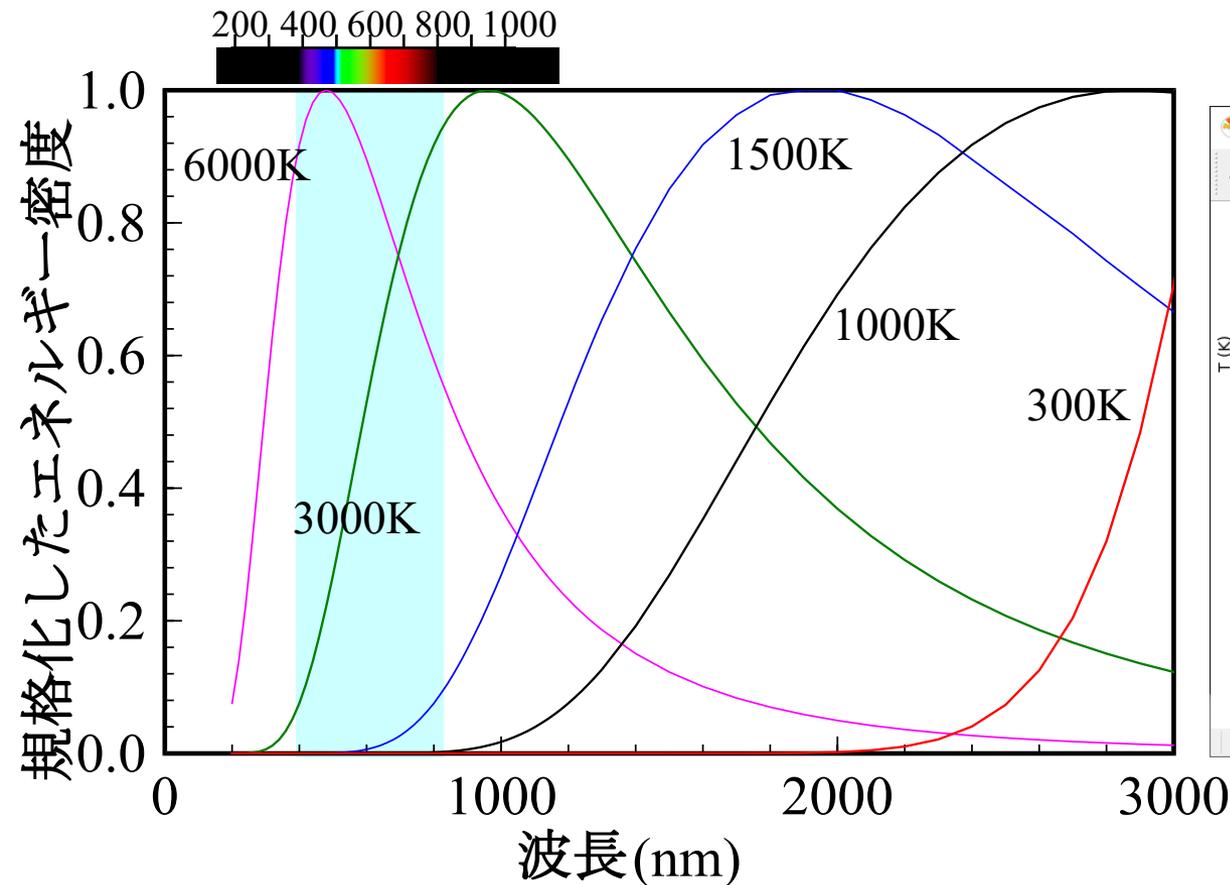
光子の粒子性を反映

$$U = \int \langle E_\nu \rangle dE_\nu = \int_0^\infty \frac{8\pi V}{c^3} \frac{h\nu^3}{\exp(\beta h\nu) - 1} dE_\nu = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k_B^4}{(hc)^3} V T^4 \quad \text{Stefan-Boltzmannの法則}$$

黒体放射スペクトルと放射温度計

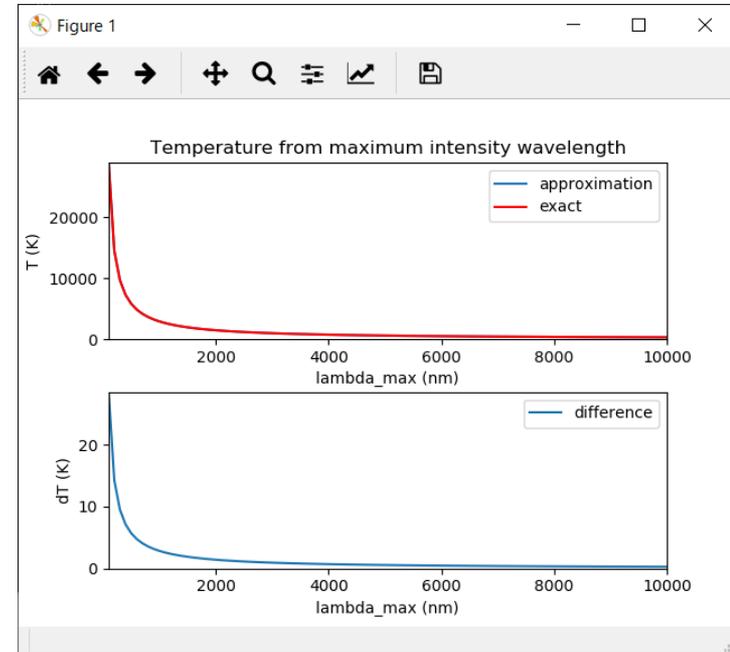
Planckの法則 $\langle E_\nu/V \rangle d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{\exp(\beta h\nu)-1} d\nu = \frac{8\pi}{\lambda^5} \frac{hc}{\exp(\beta hc/\lambda)-1} d\lambda$

$\frac{d\langle E_\lambda \rangle}{d\lambda} = \frac{\langle E_\lambda \rangle}{\lambda} \left(-5 + \frac{\beta hc/\lambda}{1-\exp(-\beta hc/\lambda)} \right) = 0 \Rightarrow \lambda_m T = hc / (4.97 k_B):$ ピーク波長から T がわかる



近似式の誤差:

`radiation_thermometer.py`



放射温度計の近似式: プログラム

厳密な式 $f(T) = -5 + \frac{\beta hc / \lambda_m}{1 - \exp(-\beta hc / \lambda_m)} = 0$ λ_m : ピーク波長

近似式 $T = hc / (4.97 k_B \lambda_m)$

厳密な式には解析解は得られない => コンピュータで数値解析

(準)Newton法で $f(T) = 0$ の解を求める

1. 真の解 T_{ex} に近い初期値 T_0 を与える。

2. $T_0 + dT$ が正しい解とすると、

$$f(T_0 + dT) = 0 \sim f(T_0) + dT f'(T_0) \Rightarrow dT = -f(T_0) / f'(T_0)$$

3. $T_1 = T_0 - f(T_0) / f'(T_0)$ として、2, 3 を繰り返す。

$|dT|$ が必要な精度以下になったら、解が得られたと判断する。

Newton法を使った python プログラムの概略: scipyモジュールの optimize.newton 関数

数値積分の講義資料: <http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/python/index-numericalanalysis.html>

```
from scipy import optimize
```

```
# scipy.optimizeモジュールを読み込む
```

```
def func(lm, T):
```

```
# f(T)の定義。λmも変数として与えている
```

```
    beta = 1.0 / kB / T
```

```
    bhcl = beta * h * c / (lm * 1.0e-9)
```

```
# 波長 lm は nm で与えているので、m に変換
```

```
    return -5.0 + bhcl / (1.0 - exp(-bhcl))
```

```
Tapprox = h * c / 4.97 / kB / (lm * 1.0e-9)
```

```
# 初期値を近似式で計算
```

```
Texact = optimize.newton(lambda T: func(lm, T), Tapprox) # Newton法で解を計算
```

