

令和4年度版

統計力学

はしがき

このテキストは、これまで行ってきた統計力学の講義を大幅に見直して書き直したものである。このテキストでは、ある条件の下でエントロピーを最大にするという観点から小正準集合、正準集合そして大正準集合を導出している。数学的には、この方がすっきりしていて理解しやすいと思う。

9章、10章はまだ舌足らずのところがある。その辺は授業で補っていきたい。

目次

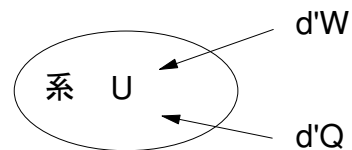
1	熱力学の復習	1
1.1	熱力学第1法則	1
1.2	熱力学第2法則	1
1.2.1	可逆過程と不可逆過程	1
1.2.2	クラウジウスの不等式	1
1.2.3	熱力学的エントロピーの定義	2
1.3	各種の熱力学関数	3
1.3.1	ルジャンドル変換	3
1.3.2	各種のエネルギー	3
1.3.3	平衡条件	4
1.4	エネルギー等分配則	4
2	数学の復習	6
2.1	条件付きの極値問題	6
2.2	場合の数	6
2.3	確率	7
2.3.1	平均値とゆらぎ	8
2.4	n 次元球の体積	9
3	統計力学の準備	10
3.1	情報のエントロピー	10
3.1.1	情報量の数値化	10
3.1.2	情報のエントロピー	10
3.2	統計力学のエントロピー	10
3.3	解析力学と位相空間	11
3.3.1	正準方程式	11
3.3.2	Liouvilleの定理	11
3.4	量子力学の復習	12
3.5	先験的等確率の原理	12
3.6	エルゴードの仮定	12
3.7	統計力学の基礎	13
4	小正準集合の方法	14
4.1	小正準集合	14
4.2	重率, 状態数, 状態密度	14
4.2.1	重率	14
4.2.2	状態数と状態密度	14
4.2.3	理想気体の例	15
4.3	ボルツマンの原理	17
4.3.1	スターリングの公式	17
4.3.2	理想気体のエントロピー	17
4.4	最大確率の分布とボルツマンの方法	20
4.4.1	最大確率の分布	20
4.4.2	ボルツマン分布	20
4.4.3	理想気体への適用	22

5	正準集合の方法	25
5.1	結合系の平衡状態	25
5.2	正準集合の導出	26
5.3	エネルギーの平均値	27
5.4	熱力学関数との関係	28
5.5	理想気体への適用	28
5.6	エネルギーのゆらぎ	29
5.7	熱力学第3法則	30
6	大正準集合の方法	32
6.1	結合系の平衡状態	32
6.2	大正準集合の導出	33
6.3	熱力学関数との関係	34
6.4	フェルミ統計とボーズ統計	35
6.4.1	量子力学の復習	35
6.4.2	フェルミ分布	35
6.4.3	ボーズ分布	36
6.4.4	古典近似	37
7	理想フェルミ気体 (電子系の例)	38
7.1	状態密度	38
7.2	化学ポテンシャルとフェルミ・エネルギー	38
7.3	ゾンマーフェルト展開	40
7.4	化学ポテンシャルの温度依存性	41
7.5	電子比熱	41
8	格子振動	43
8.1	アインシュタイン・モデル	43
8.2	フォノンの分散関係	43
8.3	横波と縦波	45
8.4	デバイ近似	46
8.5	格子比熱	47
9	強磁性の出現～平均場近似	49
9.1	相互作用のある場合のイジング・モデル	49
9.2	平均場近似	49
10	理想ボーズ気体	51
10.1	ボーズ凝縮	51
10.2	ボーズ・アインシュタイン積分 (数学的準備)	51
10.3	相転移温度	52
10.4	エネルギーと比熱	52

1 熱力学の復習

1.1 熱力学第1法則

系に外から加えられた熱量を dQ ，外からされた仕事を dW とし，これらによる系の内部エネルギーの増加分を dU とすると，熱力学第1法則は，



$$dU = dQ + dW \quad (1.1)$$

と表される．熱量も仕事もエネルギーであるとするとき熱力学第1法則はエネルギー保存則である．熱力学第1法則はまた，「第1種永久機関（エネルギーを与えなくても仕事をする機関）は存在しない」とも表現される．特に仕事が気体によってなされる場合は $dW = -pdV$ より，

$$dU = dQ - pdV \quad (1.2)$$

と書ける．

(注1) 外からされる仕事を正に取るので $-pdV$ と負符号がつく．

(注2) dQ と dW は通常は微分ではなく過程による量なのでプライムをつけて $d'Q$ ， $d'W$ と書くのが普通であるが簡単のため省略した．

1.2 熱力学第2法則

1.2.1 可逆過程と不可逆過程

可逆過程 2つの状態 A, B があり，ある過程を経て A から B に変化させたときに，まったく逆の過程を通して元に戻す事ができて，なおかつ戻った時に外界も元の状態に戻っている時この過程を可逆過程と呼ぶ．

不可逆過程 可逆でない過程．

熱力学第2法則には以下のような様々な表現がある．

- 熱は低温から高温へ外部に何ら変化を残さずに移動しない (クラウジウスの原理)．
- 熱エネルギーは外部に何ら変化を残さずに力学的な仕事にならない (トムソンの原理)．
- 第2種永久機関 (加えた熱エネルギーと同じ仕事をする機関) は存在しない．

1.2.2 クラウジウスの不等式

熱浴 R_1 (温度 T_1) と熱浴 R_2 (温度 T_2) の間で働く任意のサイクルにおいて R_1 から吸収する熱量を Q_1 ， R_2 から吸収する熱量を Q_2 とすると，

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (1.3)$$

が成り立つ。但し等号は可逆過程の時成り立つ。この時、熱変換効率 η は、

$$\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.4)$$

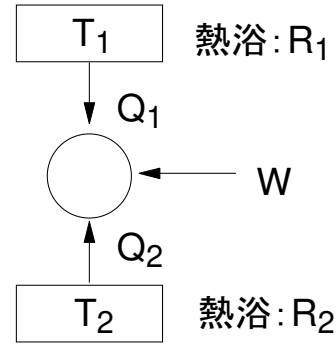
となる(例:カルノーサイクル)。熱浴が n 個の時は、式(1.3)を拡張して、

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T'_i} \leq 0 \quad (1.5)$$

となる。さらに熱浴が連続的に変わる時は、

$$\oint \frac{dQ}{T'} \leq 0 \quad (1.6)$$

と書ける。ここで \oint はサイクルの一周についての積分を示し、 T' としたのは T' が系の温度ではなく熱浴の温度であることを示す。準静的な過程では系の温度 (T) は熱浴の温度と等しいので以下ではプライムを省略することにする。



1.2.3 熱力学的エントロピーの定義

ここで熱力学的エントロピーの定義を行う。以下ではすべての過程は可逆過程であるとし、経路 L_1 を通る状態 0 から 1 への変化と、経路 L_2 を通る状態 0 から 2 への変化を考える。以下のように、経路 L_1 に沿った dQ/dT の積分を $S(1)$ とし、経路 L_2 に沿った dQ/dT の積分を $S(2)$ とする。

$$\int_{L_1} \frac{dQ}{T} = S(1)$$

$$\int_{L_2} \frac{dQ}{T} = S(2)$$

この時、状態 1 から 2 への可逆な経路 L に沿った $d'Q/dT$ の積分は、

$$\int_L \frac{dQ}{T} = S(2) - S(1)$$

で与えられる。今、状態 1 と 2 が十分近いとして式(1.7)を微分すると可逆過程では、

$$\frac{dQ}{T} = dS \quad (1.7)$$

が成り立つことがわかる。熱力学では、熱の出入りからこの式によりエントロピー S を定義する。不可逆過程では式(1.6)より、

$$\frac{dQ}{T} \leq dS \quad (1.8)$$

が成り立つ。熱力学はこの関係を基礎として成り立っている。特に断熱過程 ($dQ = 0$) では、

$$0 \leq dS \quad (1.9)$$

となる。つまり断熱過程ではエントロピーは可逆過程では不変であるが、不可逆過程では必ず増大する。これをエントロピー増大則と呼び、熱力学第 2 法則の別の表現になっている。従って、エントロピーは孤立系(外部とエネルギーのやり取りをしない断熱系)の平衡状態を知るのに便利な関数である。

可逆過程では $dQ = TdS$ より、気体では

$$dU = -pdV + TdS \quad (1.10)$$

が成り立つ。

1.3 各種の熱力学関数

式 (1.10) で定義された内部エネルギー U は、前述のように孤立系での平衡状態を知るのに便利な関数であるが実際には外部とのエネルギーのやり取りが無い系を調べることはまれである。また内部エネルギーは体積 V とエントロピー S を独立変数としているが、実験ではエントロピーを計測したり制御するのは難しい。そこでもう少し実験的に制御しやすい、あるいは計測しやすい量を変数としたエネルギーを導入することを考える。こうして導入されたのがエンタルピー H や、ヘルムホルツの自由エネルギー F 、ギブスの自由エネルギー G である。これらのエネルギーはルジャンドル変換によって互いに結びついている。

1.3.1 ルジャンドル変換

ルジャンドル変換は独立変数を交換するための変換である。今ある量 L の全微分 dL が、

$$dL = Xdx + Ydy + \dots$$

で与えられているとする。この時独立変数は (x, y, \dots) である。ここで独立変数を (X, y, \dots) に変えるためには、

$$\bar{L} = L - Xx$$

により新しい量 L を定義すれば良い。すると

$$\begin{aligned} d\bar{L} &= dL - Xdx - xdX \\ &= -xdX + Ydy + \dots \end{aligned} \quad (1.11)$$

となり、 $d\bar{L}$ の独立変数は (X, y, \dots) になる事が分かる。

1.3.2 各種のエネルギー

以下に具体的にエンタルピー、ヘルムホルツの自由エネルギーギブスの自由エネルギーが内部エネルギーからどのように変換されるかを示す。

エンタルピー H

エンタルピーは内部エネルギーの独立変数を (V, S) から (S, p) に変更したものである。

$$H = U + pV \quad (1.12)$$

$$dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp \quad (1.13)$$

ヘルムホルツの自由エネルギー F

ヘルムホルツの自由エネルギーは内部エネルギーの独立変数を (V, S) から (V, T) に変更したものである。

$$F = U - TS \quad (1.14)$$

$$dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT \quad (1.15)$$

ギブスの自由エネルギー G

ギブスの自由はヘルムホルツの自由エネルギーの独立変数を (V, T) から (T, p) に変更したものである。

$$G = F + pV = H - TS = U + pV - TS \quad (1.16)$$

$$dG = Vdp - SdT \quad (1.17)$$

1.3.3 平衡条件

前述の熱力学的エネルギーを使うと、様々な系の平衡条件は以下のように記述される。

断熱系

エントロピーが極大値をとるとき平衡である。式で示すと、

$$\delta S = 0, \quad \delta^2 S < 0 \quad (1.18)$$

(証明) $\frac{d'Q}{T} \leq dS$ より、 $d'Q \leq TdS$ 。断熱過程では $d'Q = 0$ より、 $0 \leq TdS$ 。 T は正なので $0 \leq dS$ 。すなわち、エントロピーは常に増大し極大値になったところで平衡になる。

等温等積系

ヘルムホルツの自由エネルギーが極小値をとるとき平衡である。式で示すと、

$$\delta F = 0, \quad \delta^2 F > 0 \quad (1.19)$$

(証明) $d'Q \leq TdS$ に $d'Q = dU - d'W = dU + pdV$ を代入して整理すると、 $dU - TdS + pdV \leq 0$ となる。一方、ヘルムホルツの自由エネルギーの変化量は、 $dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT$ である。ここで、等温過程では $SdT = 0$ 、等積過程では $pdV = 0$ なので、 $dF = dU - TdS \leq 0$ となる。すなわち、等温等積過程ではヘルムホルツの自由エネルギーは常に減少し、極小値になったところで平衡になる。

等温等圧系

ギブスの自由エネルギーが極小値をとるとき平衡である。式で示すと、

$$\delta G = 0, \quad \delta^2 G > 0 \quad (1.20)$$

1.4 エネルギー等分配則

1 原子分子からなる理想気体では、1 分子あたりの平均の運動エネルギー $\langle \epsilon \rangle$ は、

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{1}{2}m \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2}m \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2}m \langle v_z^2 \rangle \quad (1.21)$$

分子運動がまったく等方的であれば,

$$\frac{1}{2}m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2}m \langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2}m \langle v_z^2 \rangle = \frac{kT}{2} \quad (1.22)$$

つまり 1 自由度あたり $\frac{1}{2}kT$ ずつのエネルギーが分配されている。ここで, k は気体定数 R をアボガドロ数 N_A で割ったもの

$$k = R/N_A \quad (1.23)$$

でボルツマン定数と呼ばれる。上のことは古典粒子では一般的に成り立つことで, エネルギー等分配則と呼ばれ, k_B と書くこともある。証明は後ほど行う。エネルギー等分配則に従うと, 1 原子分子の 1 分子あたりの平均の運動エネルギーは,

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2}kT \quad (1.24)$$

内部エネルギーは,

$$U = N \langle \epsilon \rangle = \frac{3}{2}NkT \quad (1.25)$$

従って定積比熱は

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2}Nk \quad (1.26)$$

で与えられる。

2 原子分子の場合は右図の様に, 並進運動の自由度 3 に加えて回転の自由度 2 が加わり, 全体の自由度は 5 である。そのため, 1 分子あたりの平均の運動エネルギーは,

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{5}{2}kT \quad (1.27)$$

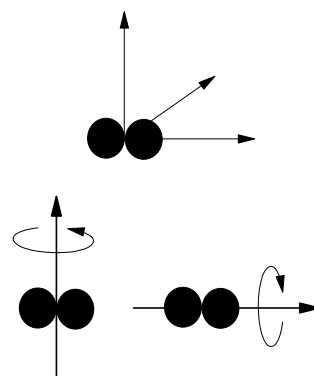
内部エネルギーは,

$$U = N \langle \epsilon \rangle = \frac{5}{2}NkT \quad (1.28)$$

従って定積比熱は

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2}Nk \quad (1.29)$$

で与えられる。



2 数学の復習

2.1 条件付きの極値問題

n 変数関数 $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ が m 個の条件 $g_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$, ($i = 1, 2, \dots, m$) の下で持つ極値と, その時の $\{x_i\}$ を求めるには,

$$\mathcal{L}(\{x_i\}, \{\alpha_i\}) = f(x_1, x_2, \dots, x_n) - \sum_{i=1}^m \alpha_i g_i(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2.1)$$

で定義されるラグランジアン「条件なし」の極値問題をとけば良い。ここで, $\{\alpha_i\}$ は未定係数と呼ぶ。極値を求めるには $n + m$ 元連立方程式,

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x_i} = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \alpha_i} = 0, \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (2.3)$$

$$(2.4)$$

を満たす $\{x_i\}$ と $\{\alpha_i\}$ を求めれば良い。このようにして条件付きの極値問題を解く方法をラグランジュの未定係数法と呼ぶ。

[問題 2.1] 条件 $g(x, y, z) = x^2 + y^2 + z^2 - 1 = 0$ の下で関数 $f(x, y, z) = x + y + z$ の極値を求めよ。

2.2 場合の数

[問題 2.2] 以下の場合の数を求めよ。

- (1) 1 から 5 までの数字を重複を許さず 5 つ並べる場合の数.
- (2) 1 から 5 までの数字を重複を許さず 3 つ並べる場合の数.
- (3) 1 から 5 までの数字を重複を許して 3 つ並べる場合の数.

n 個の異なるものから重複を許さず m 個取り出して並べる場合の数は,

$${}_n P_m = \frac{n!}{(n-m)!} \quad (2.5)$$

通りある。

n 個の異なるものから重複を許して m 個取り出して並べる場合の数は,

$$n^m \quad (2.6)$$

通りある。

[問題 2.3] 以下の場合の数を求めよ。

- (1) 6 人を 2 人と 4 人の 2 グループに分ける場合の数.

(2) 10人を2人と4人と4人の3グループに分ける場合の数.

n 個の異なるものを m 個と $n - m$ 個に分ける場合の数は,

$${}_n C_m = \frac{n!}{m!(n-m)!} \quad (2.7)$$

通りある.

n 個の異なるものを n_1, n_2, \dots, n_m (ただし, $n_1 + n_2 + \dots + n_m = n$) の m グループに分ける場合の数は,

$$\frac{n!}{n_1!n_2!\cdots n_m!} \quad (2.8)$$

通りある.

[問題 2.4] 10人でペンションに泊まりに行きました. そのペンションは3階立てで, それぞれの階に5部屋ずつあります. そこで, 1階に4人, 2階に3人, 3階に3人泊まることにしました. 各部屋には何人入っても良いことにすると, 部屋割りの仕方は何通りあるか答えよ.

2.3 確率

[問題 2.5] 6個の目が全て同じ確率で出るサイコロを1つ振る場合を考える. 以下の問いに答えよ.

- (1) 3の目が出る確率を求めよ.
- (2) 出る目の期待値を計算せよ.

[問題 2.6] 6個の目が全て同じ確率で出るサイコロを2つ振る場合を考える. 以下の問いに答えよ.

- (1) 出る目の合計が6となる確率を求めよ.
- (2) 出る目の期待値を計算せよ.

[問題 2.7] i の目が出る確率を p_i とすると, $p_1 : p_2 : p_3 : p_4 : p_5 : p_6 = 1 : 1 : 2 : 2 : 3 : 3$ であるサイコロを1つ振る場合を考える. 以下の問いに答えよ.

- (1) 3の目が出る確率を求めよ.
- (2) 出る目の期待値を計算せよ.

離散的な事象

m 個の事象 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_m$ があり, それぞれの事象がおきる場合の数が $n_1, n_2, n_3, \dots, n_m$ であるとき, 事象 x_i がおきる確率 p_i は,

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^m n_i} \quad (2.9)$$

で与えられる. 定義から,

$$\sum_{i=1}^m p_i = 1 \quad (2.10)$$

がなり立つ。

連続な事象

事象の数 m が十分大きい時は各事象を指定する x_i は連続変数と見ることができる。このとき事象を指定する連続変数を x としその密度関数を $f(x)$ とすると、 $x \sim x + dx$ に含まれる事象がおきる場合の数は $f(x)dx$ で与えられる。従って、 $x \sim x + dx$ に含まれる事象がおきる確率は、

$$p(x)dx = \frac{f(x)dx}{\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx} \quad (2.11)$$

で与えられる。こうして定義される $p(x)$ は確率密度と呼ばれる。定義から、

$$\int_{-\infty}^{\infty} p(x)dx = 1 \quad (2.12)$$

が成り立つ。

2.3.1 平均値とゆらぎ

平均値

事象が飛び飛びである時、事象を指定する変数 x_i の関数で表されるある量 A_i の平均値 $\langle A \rangle$ は、

$$\langle A \rangle = \sum_{i=1}^m p_i A_i = \frac{\sum_{i=1}^m n_i A_i}{\sum_{i=1}^m n_i} \quad (2.13)$$

で与えられる。事象が連続的である時は、事象を指定する連続変数 x の関数で表されるある量 $A(x)$ の平均値 $\langle A \rangle$ は、

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} p(x)A(x)dx = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} f(x)A(x)dx}{\int_{-\infty}^{\infty} f(x)dx} \quad (2.14)$$

で与えられる。

ゆらぎ

$(\Delta)^2 = (x - \langle x \rangle)^2$ の平均値 σ^2 を考えることにする。

$$\sigma^2 = \int p(x)(x - \langle x \rangle)^2 dx = \int p(x)(x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2) dx = \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

より、

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad (2.15)$$

で与えられ、これを統計学では分散と呼び、 σ を標準偏差と呼ぶ。物理では σ のことを「揺らぎ」と呼び、ある量 x の分布の平均値からの広がり の程度を表す。正規分布は $\langle x \rangle$ と σ を与えれば決まる確率分布で、

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (2.16)$$

で示される。

2.4 n 次元球の体積

[問題 2.8] $\Gamma(s) = \int_0^\infty x^{s-1}e^{-x}dx$ で定義される関数 $\Gamma(s)$ をガンマ関数と呼ぶ。ガンマ関数が以下の性質を示すことを証明せよ。 $\int_0^\infty e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}/2$ は既知としてよい。

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

(ヒント) $\Gamma(s+1) = \int_0^\infty x^s e^{-x} dx = \int_0^\infty x^s (-e^{-x})' dx$ に部分積分を適用する。

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

(3) $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$

[問題 2.9] 半径 r の n 次元球の体積 γ_n を、 $\gamma_n = \int \dots \int_{x_1^2+x_2^2+\dots+x_n^2 \leq r^2} dx_1 dx_2 \dots dx_n$ で定義すると、 γ_n はガ

ンマ関数を用いて、 $\gamma_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2}+1)} r^n$ で与えられることを証明する。 n 次元球の体積は対称性と次元

性から r のみの関数で $\gamma_n = C_n r^n$ と書ける。またその表面積 σ_n は、 $\sigma_n = \frac{d}{dr} \gamma_n = n C_n r^{n-1}$ で与えられる。ここで積分

$$I_n = \int_{-\infty}^\infty \dots \int_{-\infty}^\infty \exp\{-a(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2)\} dx_1 dx_2 \dots dx_n$$

を考える。この時以下の問いに答えよ。

(1) $I_n = \left\{ \int_{-\infty}^\infty \exp(-ax_1^2) dx_1 \right\}^n$ より I_n を計算せよ。

(2) $I_n = \int_0^\infty \exp(-ar^2) \sigma_n dr$ より I_n を C_n を用いて表せ。

(3) 上の 2 つの結果を比較し $\gamma_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2}+1)} r^n$ を示せ。

半径 r の n 次元球の体積 V は、

$$V = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2}+1)} r^n \quad (2.17)$$

で与えられる。

3 統計力学の準備

3.1 情報のエントロピー

3.1.1 情報量の数値化

情報科学ではある事象 x_i の持つ情報量 I_i を、その事象が起こる確率 p_i により

$$I_i = I(p_i) = -\log p_i \quad (3.1)$$

で定義する。

起きる可能性が低いものほど情報量が多いと考えられる。つまり、情報量を表す関数は確率に対して減少関数である必要がある。また、 x_i という情報を得たのち、 x_j という方法を得た時の合計の情報量は、初めから両方の情報を得ていた場合と等しくなければいけない。これを情報の加法性という。これらから情報量 I は以下の性質を持つ必要がある。

$$\begin{aligned} I(p_i) &> I(p_j), \quad p_i < p_j \\ I(p_i p_j) &= I(p_i) + I(p_j) \end{aligned}$$

式 (3.1) はこれらの条件を満たしている。

3.1.2 情報のエントロピー

情報のエントロピーは、得られる情報量の期待値として、

$$S = \sum p_i I(p_i) = -\sum_i p_i \log p_i \quad (3.2)$$

で定義される。

[問題 3.1] 事象の数が W である時、情報のエントロピーが最大になるのは各事象の起こる確率が等しく $p_i = 1/W$ の時であることを示せ

上の問題から、何も条件が無い場合にエントロピーが最大になるのは全ての事象が同じ確率で起きる場合、すなわち乱雑さ (ランダムネス) が最大の場合であることが分かる。従ってエントロピーは乱雑さの指標と見ることもできる。化学においてエントロピー増大則を「化学反応は乱雑さの増す方向に進む」と表現することに対応する。

3.2 統計力学のエントロピー

式 (3.2) で定義される情報のエントロピーは次元を持たない量である。一方、熱力学のエントロピーは式 (1.8) で定義されるので (エネルギー/温度) の次元を持っている。そのため統計力学のエントロピーは気体定数 R をアボガドロ数 N_A で割ったボルツマン定数

$$k = R/N_A \quad (3.3)$$

を情報のエントロピーにかけて、

$$S = -k \sum_i p_i \log p_i \quad (3.4)$$

で定義する。ボルツマン定数が適当であることは後ほど分かる。

3.3 解析力学と位相空間

3.3.1 正準方程式

共役な物理量 \mathbf{p} と \mathbf{q} を用いて Hamiltonian は $H(\mathbf{p}, \mathbf{q})$ と定義できる. 特に Hamiltonian が全系の運動エネルギーと位置エネルギーを用いて,

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} \mathbf{p}_i^2 + \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.5)$$

と書けるときには正準方程式として,

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad (3.6)$$

が成り立つ. 正準方程式と Newton 方程式

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}} \quad (3.7)$$

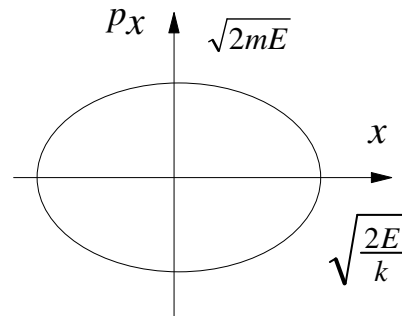
は同等なものである. \mathbf{p} と \mathbf{q} からなる $6N$ 次元の空間を考えこれを位相空間と呼ぶことにすると, 各状態は位相空間内の点に対応し, その状態変化は位相空間内の点の変化で示される.

(例) 調和振動子

バネ定数 k のバネにつながれた質量 m の質点が x 軸方向に単振動する時の 1 次元調和振動子の Hamiltonian は,

$$H = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2} k x^2$$

で与えられる. この時この調和振動子の運動の位相空間での軌跡は右図の様な楕円軌道で与えられる.



3.3.2 Liouville の定理

時刻 t に位相空間上の点 (\mathbf{q}, \mathbf{p}) にあった微小体積 $d\mathbf{q}d\mathbf{p}$ が Δt 秒後に $(\mathbf{q}', \mathbf{p}')$ にある微小体積 $d\mathbf{q}'d\mathbf{p}'$ に移動したとする. このとき正準方程式から,

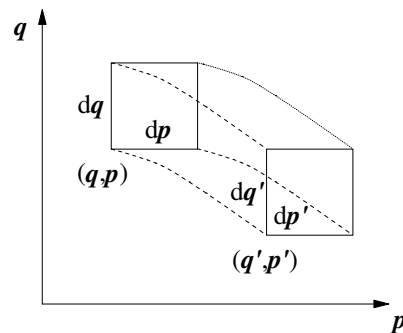
$$\begin{cases} q'_i = q_i + \frac{dq_i}{dt} \Delta t = q_i + \frac{\partial H}{\partial p_i} \Delta t \\ p'_i = p_i + \frac{dp_i}{dt} \Delta t = p_i - \frac{\partial H}{\partial q_i} \Delta t \end{cases}$$

となるがこれは (\mathbf{q}, \mathbf{p}) から $(\mathbf{q}', \mathbf{p}')$ への座標変換と見ることが出来る.

この時の $d\mathbf{q}d\mathbf{p}$ から $d\mathbf{q}'d\mathbf{p}'$ への積分変数の変換は Jacobi 行列を用いて,

$$d\mathbf{q}'d\mathbf{p}' = \left| \frac{\partial(\mathbf{q}', \mathbf{p}')}{\partial(\mathbf{q}, \mathbf{p})} \right| d\mathbf{q}d\mathbf{p} \simeq d\mathbf{q}d\mathbf{p} \quad (3.8)$$

より Liouville の定理



$$dq'dp' = dqdp \quad (3.9)$$

が成り立つ。これは位相空間上の微小体積は保存することを示す。

(例) 1 粒子 1 次元の場合

$$\left| \frac{\partial(q', p')}{\partial(q, p)} \right| = \begin{vmatrix} 1 + \frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p} \Delta t & \frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \\ -\frac{\partial^2 H}{\partial q^2} \Delta t & 1 - \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} \Delta t \end{vmatrix} \simeq 1 + \left(\frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p} - \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} \right) \Delta t = 1 \quad (3.10)$$

3.4 量子力学の復習

古典力学から初等量子力学へ移行するためには、以下の 2 点が重要である。

Schrödinger 方程式の導入

古典力学から Schrödinger 方程式に移行するためには解析力学で与えられるハミルトニアンにおいて、運動量ベクトルを運動量演算子に置き換えれば良い。すなわち、

$$\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar\nabla \quad (3.11)$$

不確定性原理

量子論的には位置 x と運動量 p_x の間に不確定性原理

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \sim h \quad (3.12)$$

が成り立つ。これはまた交換関係を用いて、

$$[x, p_x] = i\hbar \quad (3.13)$$

とも表現できる。むしろこの式 (従って不確定性原理) が成り立つように式 (3.11) の変換を行うのである。Schrödinger 方程式をとくと離散的なエネルギー固有値と対応する波動関数が得られる。統計力学で必要なのはエネルギー固有値の分布だけである。

3.5 先験的等確率の原理

見分けの付かない (区別のできない) 微視的な状態は等しい確率で実現する。これを先験的 (a priori) 等確率の原理と呼ぶ。これは原理であって Newton 方程式と同様に証明できるものではない。先験的とは「我々が経験する前から決まっている」という意味でいわば (もし存在するならば) 神様が決めたという意味である。

3.6 エルゴードの仮定

「体系の状態点 (\mathbf{q}, \mathbf{p}) は時間の経過とともに位相空間内のエネルギー一定 ($E = \text{const.}$) の面上全ての点を通過する」これをエルゴードの仮定と呼ぶ。この仮定が正しければ、

$$\rho = \begin{cases} \text{const.} & : (\mathbf{q}, \mathbf{p}) \text{ が } E = \text{const.} \text{ の面上にいる時} \\ 0 & : \text{上記以外の時} \end{cases} \quad (3.14)$$

という位相密度を考えると、ある力学量 A について、 A の時間平均 \bar{A} は A の位相空間における平均 $\langle A \rangle$ に等しいということが言える。これをエルゴードの定理と呼ぶ。

(証明)

今、ある力学量 A の位相空間における平均 $\langle A \rangle$ を考えると、 $\langle A \rangle$ は位相密度 $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p})d\mathbf{q}d\mathbf{p}$ が時間的に不変であるから時間平均を取っても同じである ($\langle A \rangle = \overline{\langle A \rangle}$)。更に Liouville の定理から位相空間における平均と時間平均は順序を入れ替えても同じである ($\overline{\langle A \rangle} = \langle \bar{A} \rangle$)。最後に、エルゴードの仮定を信じるならば、時間の経過とともに状態点は位相空間の全ての点を通過するわけだから、時間平均をとる時は同時に位相空間における平均もなされていることになる ($\langle \bar{A} \rangle = \bar{A}$)。これで、ある力学量 A の位相空間における平均 $\langle A \rangle$ が時間平均 \bar{A} と等しいことが言えた。

3.7 統計力学の基礎

先験的等確率の原理とエルゴードの仮定は統計力学を基礎づける重要なものである。前者は統計力学的平均を求める際の確率を与える。後者は統計力学において力学量の時間平均を位相空間の平均で置き換えることの正当性を保証する。

先験的等確率の原理をエネルギー一定の系に適用したのがこれから学ぶ小正準集合の方法である。その後、に学ぶ正準集合の方法、大正準集合の方法は全てこの小正準集合の方法から導くことができる。

4 小正準集合の方法

4.1 小正準集合

孤立した系を考え E, N, V が指定された時に、系がとりうる微視的状态が全て等しい確率で出現する統計的集合即ち、先験的等確率の原理が成り立つ集合を小正準集合 (Micro Canonical Ensemble) と呼ぶ。

4.2 重率, 状態数, 状態密度

4.2.1 重率

E, N, V が指定された時の微視的状态の総数を重率と呼ぶ。量子力学に従えば、時間 t とエネルギー E の間にも不確定性が成り立つ。

$$\Delta t \cdot \Delta E \sim h \quad (4.1)$$

ここで、 h はプランク定数である。 Δt は観測にかかる時間と見ることができる。そのためエネルギーを完全には一定にできない。そこで少し幅を持たせて、エネルギーが E から $E + \delta E$ の間にある微視的な状態の数を重率として $W(E, N, V, \delta E)$ と書くことにすると、量子論的あるいは古典論的には以下のように計算される。 δE の取り方によって結果は変わってくるが統計平均を取った後の量には影響しないことが後に判る。

(量子論的)

$$W(E, N, V) = \sum_{E < E_i < E + \delta E} 1 \quad (4.2)$$

(古典論的)

$$W(E, N, V) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{E < H(N, V) < E + \delta E} dq dp \quad (4.3)$$

古典論的に求める場合は、以下の量子力学的補正が含まれる。

1. 不確定性原理 ($\Delta q \cdot \Delta p \sim h$) より位相空間の体積を h^f (f は自由度) で割る。古典的には状態は連続的に存在するので数えられない。そこで、エネルギーが E から $E + \delta E$ の間にある位相空間の領域に置いて、 $\Delta q \cdot \Delta p = h$ の体積に1つの量子状態が存在するとして計算する。
2. 同種の粒子は区別できない (不可弁別性) ことから $N!$ で割る。

4.2.2 状態数と状態密度

エネルギーが区間 $(0, E)$ にある微視的 (量子) 状態の総数を状態数と呼ぶ。状態数を $\Omega_0(E, N, V)$ と書くことにするとこれは量子論的あるいは古典論的には以下のように計算される。

(量子論的)

$$\Omega_0(E, N, V) = \sum_{0 < E_i < E} 1 \quad (4.4)$$

ここで l は量子状態を表す量子数である

(古典論的)

$$\Omega_0(E, N, V) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{0 < H(N, V) < E} dq dp \quad (4.5)$$

重率と比較すると、いずれの場合も和をとる、もしくは積分をするエネルギー領域が $(E, E + \delta E)$ から $(0, E)$ に変わっただけである。

状態密度 $\Omega(E, N, V)$ は単位エネルギーあたりの状態数で、状態数 $\Omega_0(E, N, V)$ のエネルギーについての微分として、

$$\Omega(E, N, V) = \frac{d}{dE} \Omega_0(E, N, V) \quad (4.6)$$

で定義される。従って、

$$\Omega_0(E, N, V) = \int_0^E \Omega(E', N, V) dE' \quad (4.7)$$

の関係が成り立つ。

(注) 物理ではしばしば上式の右辺のような積分をプライムを省略して単に、 $\int_0^E \Omega(E, N, V) dE$ と書く。積分変数と積分区間に同じ変数が使われているので、数学的には正しくないが慣れて欲しい。

この状態密度を使うと重率は、

$$W(E, N, V) = \int_E^{E+\delta E} \Omega(E') dE' \simeq \Omega \delta E = \frac{d}{dE} \Omega_0(E, N, V) \delta E \quad (4.8)$$

で与えられる。

4.2.3 理想気体の例

1 個の自由粒子の場合

(古典論的)

1 個の自由粒子の運動エネルギーは、

$$\epsilon = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (4.9)$$

なので状態数は、

$$\Omega_0 = \frac{1}{h^3} \int_{0 < \epsilon < E} dq dp = \frac{1}{h^3} \int dq \int_{0 < |\mathbf{p}| < \sqrt{2mE}} dp = \frac{1}{h^3} \int dx dy dz \int_{0 < |\mathbf{p}| < \sqrt{2mE}} dp_x dp_y dp_z \quad (4.10)$$

となる。ここで $\int dx dy dz$ は実空間の体積なので V 、また $\int_{0 < |\mathbf{p}| < \sqrt{2mE}} dp_x dp_y dp_z$ は、半径 $\sqrt{2mE}$ の球の

体積だから $\frac{4\pi}{3} (\sqrt{2mE})^3$ である。従って状態数は

$$\Omega_0 = \frac{4\pi V}{3} \left(\frac{2mE}{h^2} \right)^{3/2} \quad (4.11)$$

で与えられ、状態密度はそのエネルギーについての微分で、

$$\Omega = \frac{d}{dE} \Omega_0 = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (4.12)$$

で与えられる。従って重率は

$$W(E, \delta E, N, V) = \Omega \delta E = \frac{d}{dE} \Omega_0 = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \delta E \quad (4.13)$$

で与えられる。

(量子論的)

1 個の自由粒子の Schrödinger 方程式、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = \epsilon \psi(x, y, z) \quad (4.14)$$

を 1 辺の長さ L の立方体で周期的境界条件を置いて解くと、波動関数と固有エネルギーは、

$$\begin{cases} \psi_{\mathbf{k}}(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z), \quad V = L^3 \\ \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \end{cases} \quad (4.15)$$

で与えられる。ただし k_x, k_y, k_z は、

$$\begin{cases} k_x = \frac{2\pi}{L} n_x & (n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \\ k_y = \frac{2\pi}{L} n_y & (n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \\ k_z = \frac{2\pi}{L} n_z & (n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \end{cases} \quad (4.16)$$

で与えられる。従って波数空間では体積 $\frac{(2\pi)^3}{V}$ あたりに 1 つの量子状態が存在する。波数空間で $0 < \epsilon_{\mathbf{k}} < E$ を満たす部分は半径 $\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ の球の内側であるから、これに含まれる量子状態の数 $\Omega_0(E)$ は、

$$\Omega_0(E) = \sum_{0 < \epsilon_{\mathbf{k}} < E} 1 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \right)^3 / \frac{(2\pi)^3}{V} = \frac{4\pi V}{3} \left(\frac{2mE}{h^2} \right)^{3/2} \quad (4.17)$$

で与えられる。状態密度はそのエネルギーについての微分で、

$$\Omega(E) = \frac{d}{dE} \Omega_0(E) = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (4.18)$$

で与えられる。従って重率は、

$$W(E, \delta E, N, V) = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \delta E \quad (4.19)$$

で与えられる。古典的に求めた場合と同じ結果が得られることに注意。

N 個の自由粒子の場合

N 個の自由粒子の状態数 Ω_0 を古典的に求めると定義より、

$$\Omega_0 = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{0 \leq H \leq E} dq dp \quad (4.20)$$

$$= \frac{1}{h^{3N} N!} \int dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \cdots dx_N dy_N dz_N \quad (4.21)$$

$$\times \int_{0 \leq H \leq E} dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} dp_{x_2} dp_{y_2} dp_{z_2} \cdots dp_{x_N} dp_{y_N} dp_{z_N} \quad (4.22)$$

ここで, $\int dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \cdots dx_N dy_N dz_N = \int dx_1 dy_1 dz_1 \cdot \int dx_2 dy_2 dz_2 \cdots \int dx_N dy_N dz_N = V^N$
 また, $\int_{0 \leq H \leq E} dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} dp_{x_2} dp_{y_2} dp_{z_2} \cdots dp_{x_N} dp_{y_N} dp_{z_N}$ は半径 $\sqrt{2mE}$ の $3N$ 次元の球の体積だから,

$$\Omega_0 = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{N! h^{3N} \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \quad (4.23)$$

となる. 従って重率は,

$$W(E, \delta E, N, V) = \frac{3NV^N (2\pi m)^{3N/2} E^{\frac{3N}{2}-1}}{2N! h^{3N} \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \delta E \quad (4.24)$$

で与えられる.

4.3 ボルツマンの原理

小正準集合はエネルギーが一定であり, これを満たす量子状態は先験的等確率の原理により全て同じ確率で起きる. 重率 W は, このような量子状態の総数なので, 量子数 l で指定される量子状態が実現する確率 p_l は l によらず,

$$p_l = \frac{1}{W} \quad (4.25)$$

で与えられる. 従ってエントロピー S は,

$$S = k \log W \quad (4.26)$$

で与えられる. これをボルツマンの原理と呼ぶ.

特に巨視的状态ではエントロピーは δE にほとんど依らず,

$$S(E, N, V) = k \log W(E, \delta E, N, V) \simeq k \log \Omega_0 \quad (4.27)$$

が成り立つ. 以下では, 理想気体を例にとり式 (4.27) の 3 項目の近似式が成り立つことを見ていく.

4.3.1 スターリングの公式

n の階乗の対数に関して以下の近似式が成り立つ.

$$\log n! \simeq n \log n - n \quad (4.28)$$

これをスターリングの公式と呼ぶ. この公式は重要なので記憶すること!

4.3.2 理想気体のエントロピー

式 (4.23) と式 (4.24) を比較すると, $W = \Omega_0 \times \frac{3N\delta E}{2E}$ の関係があることがわかる. 従って,

$$k \log W = k \log \Omega_0 + k \log \frac{3N\delta E}{2E} \quad (4.29)$$

より, $k \log W(E, \delta E, N, V) \simeq k \log \Omega_0$ の関係を示すためには式 (4.29) の左辺の第 2 項が第 1 項に比べて十分小さいことを示せば良い. まず, $\log \Omega_0$ を計算すると,

$$\log \Omega_0 = N \log V + \frac{3N}{2} \log E + N \log (2\pi m)^{3/2} - \log N! - N \log h^3 - \log \frac{3N}{2}! \quad (4.30)$$

ここでスターリングの公式を用いると、

$$\begin{aligned} \log \Omega_0 &\simeq N \log V + \frac{3N}{2} \log E + N \log (2\pi m)^{3/2} - N \log N + N - N \log h^3 - \frac{3N}{2} \log \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \\ &= N \left(\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{2E}{3N} + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} e^{5/2}}{h^3} \right) \end{aligned} \quad (4.31)$$

$E \propto N$, $V \propto N$ であることを考慮すると式(4.29)の左辺の第1項は第2項に比べて N 倍のオーダーであることがわかる。理想気体1モルであればアボガドロ数 ($\sim 10^{24}$) 倍程度である。従って、理想気体では $S(E, N, V) = k \log W(E, \delta E, N, V) \simeq k \log \Omega_0$ が成り立ち、エントロピーは、

$$S = kN \left(\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{2E}{3N} + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} e^{5/2}}{h^3} \right) \quad (4.32)$$

で与えられることがわかる。ここで、熱力学の関係式 $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ を用いると、 $\frac{3}{2} kN \frac{1}{E} = \frac{1}{T}$ より $E = \frac{3}{2} NkT$ となる。このことから熱力学と対応させるためには、統計力学のエントロピーの係数 k はボルツマン定数でなければいけないことがわかる。

[問題 4.1] 周波数 ω で振動する1次元の調和振動子 N 個から成る系を古典論で扱い、小正準集合の方法で全系のエネルギー E と温度 T の関係を導くことを考える。

- (1) ハミルトニアンは $H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^2 \right)$ で与えられることから状態数 $\Omega_0(E)$ を計算せよ。
- (2) $S \simeq k \log \Omega_0$ とスターリングの公式よりエントロピー S を計算せよ。
- (3) 熱力学の関係式 $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ より、エネルギー E と温度 T の関係を求めよ。
- (4) 比熱を計算せよ。

[問題 4.2] 周波数 ω で振動する1次元の調和振動子 N 個から成る系を量子論的に扱い、小正準集合の方法で全系のエネルギー E と温度 T の関係を導くことを考える。量子論的には1つの1次元調和振動子のとれる固有状態のエネルギーは $(\frac{1}{2} + m) \hbar \omega$ ($m = 0, 1, 2, 3, \dots$) で与えられる。この時、

- (1) 全系のエネルギーを $E = (\frac{1}{2} N + M) \hbar \omega$ に固定したときに取れる微視的状态の数 W_M が $\frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!}$ で与えられることを示せ
(ヒント) i 番目の調和振動子がとる量子状態を m_i とすると、 $\sum_{i=1}^N m_i = M$ をみたす m_i の組み合わせの数を求めれば良い。
- (2) スターリングの公式と $S = k \log W_M$ よりエントロピーを求めよ。
- (3) 熱力学の関係式 $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ より、エネルギー E を温度 T の関数として求め、そのグラフの概形を示せ。
- (4) 上で求めたエネルギー E を温度 T についてテーラー展開し1次の項まで求め古典的な結果と比較せよ。

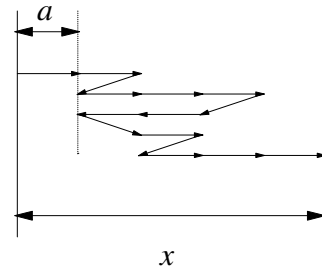
[問題 4.3] 磁気モーメント μ を持つ粒子が磁場 H の中に置かれると、エネルギー準位は $-\mu H$ と μH に分かれる。いまこうした粒子が N 個あるとする。

- (1) 全系のエネルギーが $M\mu H$ となる微視的状态の数 W_M を求めよ。
- (2) $M < 0$ の場合にスターリングの公式と $S = k \log W_M$ よりエントロピーを求めよ。
- (3) 熱力学の関係式 $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ より、エネルギー E を温度 T の関数として求め、そのグラフの概形を示せ。

(4) 比熱を求め温度 T の関数としてグラフの概形を示せ.

[問題 4.4]

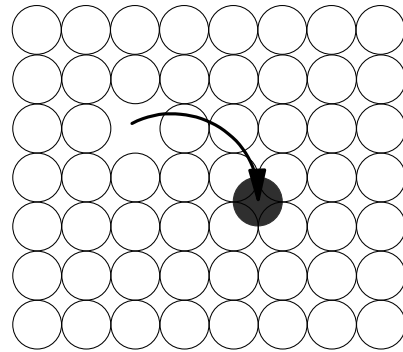
N 個の要素から成る鎖が 1 次元的に右図の様に相連なっている. それぞれの要素の長さを a とし, 鎖の両端の長さを x とする. また鎖の関節は自由に折れ曲がるものとした時, 以下の問いに答えよ.



- (1) x を固定した時の各要素の並びかたの場合の数 W を求めよ.
- (2) Stirling の公式を用いてエントロピー S を求めよ.
- (3) ヘルムホルツの自由エネルギー F を求めよ.
- (4) この鎖の張力 X は $X = \frac{\partial F}{\partial x}$ により求まる. 張力 X を求めよ.
- (5) 上で求めた張力 X を x について 1 次までテーラー展開し, この鎖のバネ定数を求めよ.

[問題 4.5]

N 個の原子が規則正しく並んで完全結晶を作っていたとする. 右図のように, ある原子が格子点から格子間隙に移ってできる点欠陥を Frenkel 型格子欠陥とよぶ. 今 N 個の原子のうち n 個が格子間隙に移ることで格子欠陥ができたとしてこの時の格子欠陥の数 n と温度の関係を下の手順で求める. ここで原子の移れる格子間隙の数は N' 個であり, $1 \ll n \ll N, N'$ とする. また 1 つの原子を格子点から格子間隙に移すのに必要なエネルギーを w とする.



- (1) N 個の格子点から n を取り去り, N' 個の格子間隙のどこかに配置する場合の数 W を求めよ.
- (2) Stirling の公式を用いてエントロピー S を求めよ.
- (3) ヘルムホルツの自由エネルギー F を求めよ.
- (4) 平衡状態では $\frac{\partial F}{\partial n} = 0$ が成り立つことから, 温度 T での格子欠陥の数 n を求めよ.

4.4 最大確率の分布とボルツマンの方法

4.4.1 最大確率の分布

エネルギーが $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_j, \dots$ の微視的状态が $\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_j, \dots$ 個あり、それぞれの状態が $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$ 個占有されているとする。この時体系の微視的状态は、占有数の組み $(n_1, n_2, \dots, n_j, \dots)$ で記述できる。これを $\{n_j\}$ と書くことにする。このとき粒子の総数 N は、

$$N = \sum_j n_j \quad (4.33)$$

で、また全エネルギーは、

$$E = \sum_j n_j \varepsilon_j \quad (4.34)$$

で与えられる。

N 個の粒子が特定の微視的状态 $\{n_j\}$ をとる取り方の場合の数を $W\{n_j\}$ とすると、

$$W\{n_j\} = \frac{N!}{\prod_j n_j!} \prod_j (\Delta_j)^{n_j} \quad (4.35)$$

と書ける。さらに粒子の区別が無いとすると

$$W\{n_j\} = \prod_j \frac{(\Delta_j)^{n_j}}{n_j!} \quad (4.36)$$

となる。この時エネルギー一定で粒子数一定の微視的状态数 $W(E, N, V)$ は、

$$W(E, N, V) = \sum_{\{n_j\}} W\{n_j\} = \sum_{\{n_j\}} \prod_j \frac{(\Delta_j)^{n_j}}{n_j!} \quad (4.37)$$

$$\left(\begin{array}{c} \sum n_j = N \\ \sum n_j \varepsilon_j = E \end{array} \right) \quad \left(\begin{array}{c} \sum n_j = N \\ \sum n_j \varepsilon_j = E \end{array} \right)$$

で与えられる。もし $\{n_j\}$ の中で特定の $\{n_j^*\}$ が他に比べ圧倒的に状態数が多い時、つまり $W(E, N, V) \simeq W\{n_j^*\}$ を満たすような $\{n_j^*\}$ があれば $\{n_j^*\}$ は最も確からしい分布と呼ばれ、平衡分布ではほとんど確実に $\{n_j^*\}$ が実現していることになる。

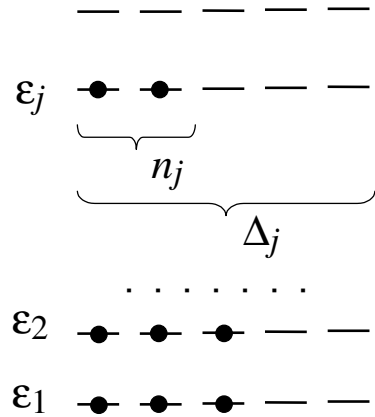
4.4.2 ボルツマン分布

以下では、粒子数が保存する条件 (4.33) とエネルギーが保存する条件 (4.34) $W\{n_j\}$ の下で $W\{n_j\}$ 最大にする $\{n_j^*\}$ を求めることにする。対数関数は単調増加なので $W\{n_j\}$ の代わりに $\log W\{n_j\}$ を最大にする $\{n_j^*\}$ を求めても同じである。これは、条件付きの極値問題なのでラグランジュの未定係数法を用いることにするとラグランジアンは、

$$\mathcal{L}(\{n_j\}, \alpha, \beta) = \log W\{n_j\} - \alpha \left(\sum_j n_j - N \right) - \beta \left(\sum_j n_j \varepsilon_j - E \right) \quad (4.38)$$

で与えられる。ここで、 α と β は未定係数である。これをスターリングの公式で近似すると、

$$\log W\{n_j\} = \log \prod_j \frac{(\Delta_j)^{n_j}}{n_j!} \simeq - \sum_j \{n_j (\log n_j - 1) - n_j \log \Delta_j\} \quad (4.39)$$



より,

$$\mathcal{L}(\{n_j\}, \alpha, \beta) = - \sum_j \{n_j(\log n_j - 1) - n_j \log \Delta_j\} - \alpha \left(\sum_j n_j - N \right) - \beta \left(\sum_j n_j \varepsilon_j - E \right) \quad (4.40)$$

$\log W\{n_j\}$ を最大にする $\{n_j^*\}$ は,

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial n_i} = - \log n_i + \log \Delta_i - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0 \quad (4.41)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \alpha} = - \left(\sum_j n_j - N \right) = 0 \quad (4.42)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \beta} = - \left(\sum_j n_j \varepsilon_j - E \right) = 0 \quad (4.43)$$

をより求める。まず, 式 (4.41) より,

$$n_i = \Delta_i e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (4.44)$$

が求まる。次に,

$$Z_1 = \sum_i \Delta_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (4.45)$$

とすると, 式 (4.42) から未定係数 α が

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1} \quad (4.46)$$

と求まる。最後に未定係数 β を求める必要がある。これは本来具体的な系のエネルギーを計算して, 式 (4.43) から計算する。しかし, それは後の理想気体への適用のところで示す事にして, ここでは違う方法で求めよう。以下では見やすいように n_i を n_j^* と書き換えておく。(4.41) 式から, $-\log n_j^* + \log \Delta_j = \alpha + \beta \varepsilon_j$ である。両辺に n_j^* をかけて j について和をとると,

$$- \sum_j (n_j^* \log n_j^* - n_j^* \log \Delta_j) = \alpha \sum_j n_j^* + \beta \sum_j n_j^* \varepsilon_j = \alpha N + \beta E \quad (4.47)$$

従って,

$$\log W\{n_j^*\} \simeq - \sum_j \{n_j^*(\log n_j^* - 1) - n_j^* \log \Delta_j\} = \alpha + \beta E + N \quad (4.48)$$

一方, $W(E, N, V) \simeq W\{n_j^*\}$ より,

$$S = k \log W \simeq k \log W\{n_j^*\} = k(\alpha N + \beta E + N) \quad (4.49)$$

である。ここで, 熱力学の関係式

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (4.50)$$

を用いると, 未定係数 β は

$$\frac{\partial S}{\partial E} = k\beta = \frac{1}{T} \quad (4.51)$$

より,

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (4.52)$$

と求まる。以降 β は式 (4.52) の意味である。

以上から、平衡状態における j 番目の順位の最も確からしい占有数 n_j^* は

$$n_j^* = \frac{N}{Z_1} \Delta_j e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (4.53)$$

$$Z_1 = \sum_j \Delta_j e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (4.54)$$

で与えられる。エネルギーの等しい状態も別々の状態として考えると、この式は、

$$n_\ell^* = \frac{N}{Z_1} e^{-\beta \varepsilon_\ell} \quad (4.55)$$

$$Z_1 = \sum_\ell e^{-\beta \varepsilon_\ell} \quad (4.56)$$

と書き直せる。ここで量子状態 ℓ についての和は、今までの議論から、**1** 粒子が取れる状態について和をとることに注意してほしい。この分布を (**Maxwell**·) **Boltzmann** 分布と呼び、 Z_1 を (**Maxwell**·) **Boltzmann** 分布の状態和または、**1** 粒子分配関数と呼ぶ。

これらの式は量子状態 ℓ の最も確からしい占有数 n_ℓ^* は $e^{-\beta \varepsilon_\ell}$ に比例し、総和は N である事を意味している。すなわち、

$$n_1^* : n_2^* : \dots : n_\ell^* : \dots = e^{-\beta \varepsilon_1} : e^{-\beta \varepsilon_2} : \dots : e^{-\beta \varepsilon_\ell} : \dots \quad (4.57)$$

と言う事である。これは、もはや重率を数えあげなくてもエネルギー準位さえわかれば平均値が計算できる事を意味している。

全系のエネルギーは $E = \sum_\ell n_\ell \varepsilon_\ell$ で与えられることから、もっとも確からしい全系のエネルギー E^* は、

$$E^* = \sum_\ell \varepsilon_\ell n_\ell^* = \sum_\ell \varepsilon_\ell \frac{N}{Z_1} e^{-\beta \varepsilon_\ell} = \frac{N}{Z_1} \sum_\ell \varepsilon_\ell e^{-\beta \varepsilon_\ell} \quad (4.58)$$

で与えられる。これはまた、

$$E^* = -\frac{N}{Z_1} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_1 \quad (4.59)$$

と書くこともできる。

Boltzmann 分布では粒子の統計性 (ボーズ粒子, フェルミ粒子の区別) は入っていないことに注意すること。この意味で **Boltzmann** 統計は古典統計である。一方、ボーズ粒子が従う統計を Bose(-Einstein) 統計と呼び、フェルミ粒子が従う統計を Fermi(-Dirac) 統計と呼ぶ。後で見るように、**Boltzmann** 統計は Bose 統計および Fermi 統計の古典的極限になっている。

4.4.3 理想気体への適用

質量 m の粒子からなる理想気体にボルツマン分布を適用する。エネルギーは以前同様波数 \mathbf{k} の大きさ k で、

$$\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k = |\mathbf{k}| \quad (4.60)$$

とあらわされる．従って分配関数を計算すると，

$$Z_1 = \sum_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} = \sum_{\mathbf{k}} e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{k}}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta \hbar^2 k_x^2}{2m}\right) dk_x \right]^3 = \frac{V}{\lambda_T^3}, \quad \lambda_T^2 = \frac{\beta \hbar^2}{2\pi m} \quad (4.61)$$

従って未定係数 α は，

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{Z_1} = \frac{N}{V} \lambda_T^3 \quad (4.62)$$

となる．

1 粒子あたりのエネルギー

1 粒子あたりの平均のエネルギーは，

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon \rangle &= \frac{1}{Z_1} \sum_{\ell} \varepsilon_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} \\ &= \frac{1}{Z_1} \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^3}{2m} \int (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \exp\left[-\beta \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m}\right] d\mathbf{k} \\ &= 3 \frac{1}{Z_1} \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{\hbar^3}{2m} \int k_x^2 \exp\left[-\beta \frac{\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)}{2m}\right] d\mathbf{k} = \frac{3}{2} \frac{1}{Z_1} \frac{1}{\beta} \frac{V}{\lambda_T^3} = \frac{3}{2\beta} \end{aligned} \quad (4.63)$$

エネルギー等分配則によれば，これは $\frac{3}{2}kT$ に等しくないといけないのでこれからも $\beta = \frac{1}{kT}$ であることが分かる．

エントロピー

エントロピーは，式 (4.49) より，

$$S = kN + k\alpha N + k\beta E \quad (4.64)$$

これに， $e^{-\alpha} = \lambda_T^3 N/V$ ， $E = N \langle \varepsilon \rangle = N \frac{3}{2\beta}$ 等を代入して整理すると，エントロピーは，

$$S = kN \left(\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{2E}{3N} + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} e^{5/2}}{h^3} \right) \quad (4.65)$$

で与えられる．定義から求めたエントロピー (4.32) と最大確率の分布から求めたエントロピーが等しいことを確認せよ．

Helmholtz の自由エネルギー

Helmholtz の自由エネルギーは定義から $F = E - TS$ である．すると熱力学の関係式から，

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{NkT}{V} \quad (4.66)$$

従って，理想気体の状態方程式

$$pV = NkT \quad (4.67)$$

が統計力学的に求まる．

[問題 4.6] 周波数 ω で振動する 1 次元の調和振動子 N 個から成る系が Boltzmann 統計に従っているとして，全系のエネルギー E と温度 T の関係を導くことを考える．量子論的には 1 つの 1 次元調和振動子のとれる固有状態のエネルギーは $(\frac{1}{2} + m)\hbar\omega$ ($m = 0, 1, 2, 3, \dots$) で与えられる．この時，

- (1) Boltzmann の分配関数を求めよ．
- (2) 全系の平均のエネルギーを求めよ．

(3) 上の結果が(問題 4.4)の結果と等しいことを確認せよ.

[問題 4.7] 磁気モーメント μ を持つ粒子が磁場 H の中に置かれると, エネルギー準位は $-\mu H$ と μH に分かれる. いまこうした粒子が N 個あるとし Boltzmann 統計に従うとする.

(1) Boltzmann の分配関数を求めよ.

(2) 全系の平均のエネルギーを求めよ.

(3) 上の結果が(問題 4.3)の結果と等しいことを確認せよ.

5 正準集合の方法

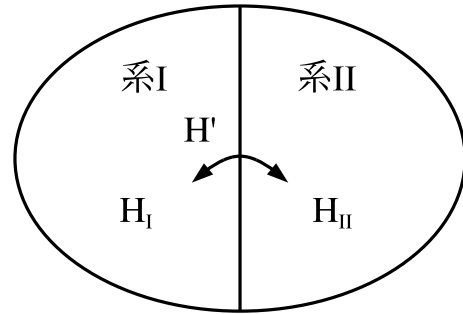
小正準集合はエネルギー E と粒子数 N 、体積 V が一定である集合である。しかしこれらを外界とやり取りしない系を実際に作るのは難しい。そこで、外界とエネルギーのやり取りだけは許した集合を考え、その時に物理量の統計平均をどのように計算すれば良いか考えることにする。このような集合を正準集合と呼ぶ。しかし、我々が扱い方を知ってるのは小正準集合である。そこで、以下のような結合系を考える。

5.1 結合系の平衡状態

系 I と系 II が弱い相互作用 H' を通じてエネルギーのやり取りをしている系 I+II を考える。ただし、系 I+II は閉じている (小正準集合として扱える)。結合系のハミルトニアン H_{I+II} は、

$$H_{I+II} = H_I + H_{II} + H' \quad (5.1)$$

で与えられる。この時、 H' の条件として、



1) 十分弱い

微視的な量子状態は両方の系のその和で書ける。従って、系 I, II に分配されているエネルギーを E_I, E_{II} としそれぞれの重率を W_I, W_{II} とすると、系 I+II のエネルギー E と重率 W は、

$$E = E_I + E_{II} \quad (5.2)$$

$$W(E) = W_I(E_I) \cdot W_{II}(E_{II}) \quad (5.3)$$

と書ける。従って系 I+II のエントロピー S は系 I のエントロピー S_I と系 II のエントロピー S_{II} の和として、

$$S(E) = S_I(E_I) + S_{II}(E_{II}) \quad (5.4)$$

と書ける。ここで、粒子数 N と体積 V はそれぞれの系で固定されているので省略した。

2) 十分強い

十分時間が経てば、熱平衡状態になる程度には強い。

平衡状態で系 I に分配されるエネルギー E_I を求めるには、 $\frac{\partial S(E)}{\partial E_I} = 0$ となる E_I を求めれば良い。 $E_I = E - E_{II}$ より、 $\frac{\partial}{\partial E_I} = -\frac{\partial}{\partial E_{II}}$ である事に注意すると、

$$\frac{\partial S}{\partial E_I} = \frac{\partial}{\partial E_I}(S_I + S_{II}) = \frac{\partial S_I}{\partial E_I} + \frac{\partial S_{II}}{\partial E_I} = \frac{\partial S_I}{\partial E_I} - \frac{\partial S_{II}}{\partial E_{II}} = 0 \quad (5.5)$$

熱力学の関係式 $\frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{1}{T}$ を用いると上の式から平衡状態では、

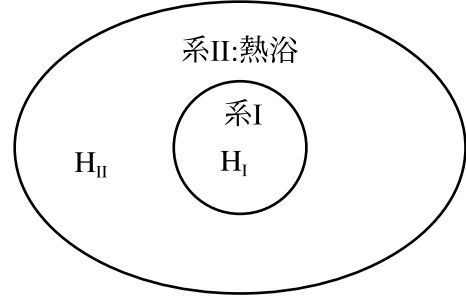
$$\frac{1}{T_I} = \frac{\partial S_I}{\partial E_I} = \frac{\partial S_{II}}{\partial E_{II}} = \frac{1}{T_{II}} \quad (5.6)$$

すなわち、2つの系を接触させてエネルギーのやり取りを許すと、2つの系で温度が等しくなったところで平衡にいたる事が分かる。これは経験的に合理的な事である。

5.2 正準集合の導出

再び、系 I と II からなる系 I+II を考える。今度は系 II が系 I に比べて十分大きいとする (熱浴)。ただし、系 I もマクロな系で有るとする。この時、系 I には $\frac{\partial S}{\partial E_I} = 0$ を満たすエネルギー E_I が分配される。

以下では系 I に注目し簡単のために系 I の物理量の添字 I は省略する事にする。系 I の粒子数と体積をそれぞれ N と V とする。これらはやり取りを許されていないので一定である。また、系 I の平均のエネルギーを $\langle E \rangle$ とする。エネルギーはやり取りを許されているので平均値の回りで分散を持つのである。



これから N 個の粒子が取りうる量子状態が ℓ で、その状態のエネルギーが ε_ℓ である時、その状態をとる確率を p_ℓ として p_ℓ を求める事にする。系 I は小正準集合ではないので、 p_ℓ は一定ではない (先験的等確率の原理は成り立たない) 事に注意してほしい。

p_ℓ は一定ではないので、エントロピーの定義式は、

$$S = -k \sum_{\ell} p_{\ell} \log p_{\ell} \quad (5.7)$$

使う事にする。確率の総和は 1 であるという条件、

$$\sum_{\ell} p_{\ell} - 1 = 0 \quad (5.8)$$

とエネルギーの平均値は $\langle E \rangle$ であるという条件

$$\sum_{\ell} p_{\ell} \varepsilon_{\ell} - \langle E \rangle = 0 \quad (5.9)$$

の下で最大のエントロピーを求める条件付き極値問題を解くために下記のラグランジアンを導入する。

$$\mathcal{L}(\{p_{\ell}\}, \alpha, \beta) = -k \sum_{\ell} p_{\ell} \log p_{\ell} - k\alpha \left(\sum_{\ell} p_{\ell} - 1 \right) - k\beta \left(\sum_{\ell} p_{\ell} \varepsilon_{\ell} - \langle E \rangle \right) \quad (5.10)$$

ここで、 α 、 β は未定係数である。このラグランジアンを極値を求めるために以下の連立方程式を解く。

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_i} = -k \log p_i - k(\alpha + 1) - k\beta \varepsilon_i = 0 \quad (5.11)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \alpha} = \sum_{\ell} p_{\ell} - 1 = 0 \quad (5.12)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \beta} = \sum_{\ell} p_{\ell} \varepsilon_{\ell} - \langle E \rangle = 0 \quad (5.13)$$

まず、式 (5.11) から、

$$p_i = e^{-(\alpha+1)} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (5.14)$$

が求まる。また、式 (5.12) から $e^{-(\alpha+1)} = 1/Z_N$ ただし、 $Z_N = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}$ が求まる。従って、

$$p_i = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (5.15)$$

となる。しかし、まだ未定係数 β が求まっていない。本来 β は具体的な系でエネルギーの平均値を計算して、式 (5.13) から決めるのが普通であるがそれは後の理想気体への適用で示す事にして、ここでは違う方法で決める事にする。式 (5.15) をエントロピーの定義式 (5.7) に代入すると、

$$S = -k \sum_i p_i \log p_i = k\beta \sum_i p_i \varepsilon_i + k \log Z_N = k\beta \langle E \rangle + k \log Z_N \quad (5.16)$$

となる。熱力学に現れる物理量は統計平均をした後の量である事に注意すると $\langle E \rangle$ は熱力学の E に対応するので、熱力学の関係式 $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ を用いると、 β は $\frac{1}{kT}$ である事が分かる。以上をまとめて、さらに簡単のために i を ℓ に戻すと、正準集合において量子数 ℓ で指定される状態が実現する確率は、
(量子論)

$$p_\ell = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta \varepsilon_\ell}, \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (5.17)$$

$$Z_N = \sum_\ell e^{-\beta \varepsilon_\ell} \quad (5.18)$$

で与えられる事が分かる。これらの式は、量子数 ℓ で指定される状態が実現する確率は $e^{-\beta \varepsilon_\ell}$ に比例する事を表している。すなわち、

$$p_1 : p_2 : \dots : p_\ell : \dots = e^{-\beta \varepsilon_1} : e^{-\beta \varepsilon_2} : \dots : e^{-\beta \varepsilon_\ell} : \dots \quad (5.19)$$

と言う事である。古典論で対応する式は、
(古典論)

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} = \frac{1}{Z_N} \frac{1}{N! h^{3N}} e^{-\beta H} d\mathbf{q} d\mathbf{p} \quad (5.20)$$

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H} d\mathbf{q} d\mathbf{p} \quad (5.21)$$

で与えられる。これらの式で分布が表わせられる系を正準集合 (Canonical Ensemble) と呼び、その分布を正準分布 (Canonical 分布) と呼ぶ。また、 Z_N を正準集合の状態和または分配関数と呼ぶ。これは、ボルツマン分布の1粒子分配関数 (4.56) と全く同じ形をしているが、1粒子分配関数が1個の粒子が取れる状態について和をとるのに対して、正準集合の分配関数は N 個の粒子が取れる状態について和をとる事に注意してほしい。それが、 Z_1 と Z_N の添字の違いである。

5.3 エネルギーの平均値

エネルギーの平均値 $\langle E \rangle$ は、

$$\langle E \rangle = \sum_\ell p_\ell \varepsilon_\ell \quad (5.22)$$

で与えられる。これに (5.17) 式の p_ℓ を代入すると、

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_\ell \varepsilon_\ell e^{-\beta \varepsilon_\ell} \quad (5.23)$$

となる。簡単な計算から、

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z_N} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N \quad (5.24)$$

により計算できる事が分かる。つまり、分配関数が計算できればエネルギーの平均値は計算できるのである。左辺1項目の式と2項目の式はケース・バイ・ケースで計算しやすい方を使えば良い。

5.4 熱力学関数との関係

式 (5.18) または (5.21) で状態和をとる際にエネルギー ε_ℓ が E に等しい状態ごとに和をとる事にすると $\varepsilon_\ell = E$ となる量子状態の数は重率 $W(E, N, V)$ になるので, 分配関数と重率 $W(E, N, V)$ あるいは状態密度 $\Omega(E)$ の間には,
(量子的)

$$Z_N = \sum_{\ell} e^{-\beta\varepsilon_\ell} = \sum_E e^{-\beta E} W(E, N, V) \quad (5.25)$$

(古典的)

$$Z_N = \int \Omega(E) e^{-\beta E} dE \quad (5.26)$$

の関係がある. つまり Z_N は, $W(E, N, V)$ もしくは $\Omega(E)$ のやり取りを許した物理量 E に関するラプラス変換になっている事が分かる.

さらに, 式 (5.16) で $\beta = \frac{1}{kT}$ を代入し, $\langle E \rangle$ を E とすると正準集合の分配関数 Z_N とヘルムホルツの自由エネルギー F の間に,

$$-kT \log Z_N = E - TS = F \quad (5.27)$$

の関係がある事が分かる.

エネルギーの関数である重率 $W(E, N, V)$ は, ラプラス変換により $\beta = \frac{1}{kT}$ の関数 Z_N に変換され, その対数はエントロピー S からヘルムホルツの自由エネルギー F に変換されるのである. すなわち,

$$S = k \log W(E, N, V) \quad (5.28)$$

$$F = -kT \log Z_N \quad (5.29)$$

これは, 熱力学においてルジャンドル変換 $F = U - TS$ をもちいて U と V を独立変数とする S から, T と V を独立変数とする F に変換したのに対応している.

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad (5.30)$$

$$dF = -SdT - PdV \quad (5.31)$$

5.5 理想気体への適用

理想気体のハミルトニアンは, $H = \sum_i \frac{1}{2m} p_i^2$ で与えられる.

(1) 分配関数の計算

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \cdots d\mathbf{q}_N d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \cdots d\mathbf{p}_N \exp \left\{ -\beta \sum_i \frac{1}{2m} p_i^2 \right\}$$

$$\int d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \cdots d\mathbf{q}_N = V^N \quad (5.32)$$

$$\int d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \cdots d\mathbf{p}_N \exp \left\{ -\beta \sum_i \frac{1}{2m} \mathbf{p}_i^2 \right\} \\ = \left(\int dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} \exp \left\{ -\beta \frac{1}{2m} \mathbf{p}_1^2 \right\} \right)^N = \left(\sqrt{2\pi mkT} \right)^{3N} \quad (5.33)$$

従って, $\lambda_T^2 = \frac{h^2}{2\pi mkT}$ とおくと,

$$Z_N = \frac{V^N}{N! \lambda_T^{3N}} \quad (5.34)$$

となる. これは 1 粒子分配関数 Z_1 を用いて,

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad (5.35)$$

とかける. 正準分布の分配関数は 1 粒子分配関数の N 乗になっている事が分かる. この関係は粒子間に相互作用がない時はいつも成り立つ. また, 粒子の区別がつかない事を反映して $N!$ で割られている. 粒子が動けずに粒子間に区別がつく時にはこの補正はつかない.

(2) エネルギーの平均値

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_N = 3N \frac{\partial}{\partial \beta} \log \lambda_T = 3N \frac{1}{\lambda_T} \frac{\partial}{\partial \beta} \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mkT}} = N \frac{3}{2} kT \quad (5.36)$$

ここで, kT は $1/\beta$ からきているので, これからも $\beta = \frac{1}{kT}$ である事が分かる.

(3) 圧力の平均値と状態方程式

$$\langle P \rangle = -\frac{\partial}{\partial V} (-kT \log Z_N) = kT \frac{\partial}{\partial V} \log Z_N = kT \frac{\partial}{\partial V} N \log V = kTN \frac{1}{V} \quad (5.37)$$

従って, 理想気体の状態方程式

$$PV = NkT \quad (5.38)$$

が統計力学的に求まった.

(4) エントロピー

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k \log Z_N + kT \frac{1}{Z_N} \frac{\partial}{\partial T} Z_N \\ = k \log \frac{V^N}{N! \lambda_T^{3N}} + kT \left(\frac{V^N}{N! \lambda_T^{3N}} \right)^{-1} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{V^N}{N! \lambda_T^{3N}} \right) = k \log \frac{V^N}{N!} \frac{1}{\lambda_T^{3N}} + k \frac{3}{2} N \\ \simeq k \left\{ N \log V - N \log N + N - 3N \log \lambda_T + \frac{3}{2} N \right\} \\ = kN \left[\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log T + \log \left\{ \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} e^{5/2} \right\} \right] \quad (5.39)$$

ここで Stirling の公式 $\log N! = N \log N - N$ を用いた. 小正準集合の方法や 1 粒子分配関数から求めたものと同じ結果になる.

5.6 エネルギーのゆらぎ

量 x のゆらぎを $(\Delta x)^2 = (x - \langle x \rangle)^2$ の平均値を用いて,

$$\sqrt{\langle (\Delta x)^2 \rangle} = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - (\langle x \rangle)^2} \quad (5.40)$$

と定義した。エネルギーのゆらぎも同様にして、

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = \langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2 \quad (5.41)$$

の平方根で定義できる。以下で $\langle(\Delta E)^2\rangle$ を見積もる。そのためエネルギーの平均値

$$\langle E\rangle = \frac{1}{Z_N} \sum_{\ell} \varepsilon_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} \quad (5.42)$$

を温度 T で偏微分して定積比熱を求める。 $\frac{\partial}{\partial T} = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial}{\partial \beta}$ に気をつけると、

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{\partial}{\partial T} \langle E\rangle = -\frac{1}{kT^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \langle E\rangle \\ &= -\frac{1}{kT^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{Z_N} \right\} \sum_{\ell} \varepsilon_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} - \frac{1}{kT^2} \frac{1}{Z_N} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{\ell} \varepsilon_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} \\ &= -\frac{1}{kT^2} \left\{ -\frac{1}{Z_N^2} \sum_{\ell} (-\varepsilon_{\ell}) e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} \right\} \sum_{\ell} \varepsilon_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} - \frac{1}{kT^2} \frac{1}{Z_N} \sum_{\ell} (-\varepsilon_{\ell}^2) e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} \\ &= -\frac{1}{kT^2} \left(\frac{1}{Z_N} \sum_{\ell} \varepsilon_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} \right)^2 + \frac{1}{kT^2} \left(\frac{1}{Z_N} \sum_{\ell} \varepsilon_{\ell}^2 e^{-\beta \varepsilon_{\ell}} \right) \\ &= \frac{1}{kT^2} (\langle E^2\rangle - \langle E\rangle^2) \end{aligned} \quad (5.43)$$

従って、

$$\langle(\Delta E)^2\rangle = kT^2 C_v \quad (5.44)$$

エネルギーのゆらぎが比熱で表される事が分かる。逆に言えば、ゆらぎを測定すれば比熱が分かる事になる。比熱は温度を 1K あげた時にどれだけ内部エネルギーが増えるかという量を表し、内部エネルギーの温度に対する応答関数と見る事ができる。ある物理量のゆらぎが応答関数で表されるという関係はしばしば現れ、揺動散逸定理や線形応答理論という形で一般化される。

自由度 f の相互作用の無い粒子の時は、

$$\langle E\rangle = \frac{1}{2} f k T, \quad \langle C_v\rangle = \frac{1}{2} f k \quad (5.45)$$

より、

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}}{\langle E\rangle} = \frac{\sqrt{\frac{1}{2} f k^2 T^2}}{\frac{1}{2} f k T} \sim \frac{1}{\sqrt{f}} \quad (5.46)$$

理想気体 1mol では $f = 3N \sim 10^{24}$ より、

$$\frac{\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}}{\langle E\rangle} \sim 10^{-12} \quad (5.47)$$

エネルギーのゆらぎはマクロな系では非常に小さい。しかし、ゆらぎが重要ではないという事ではない。無視できるほど小さなゆらぎが重要な相転移を起こす起源になる事がしばしば生じる。

5.7 熱力学第 3 法則

エントロピーは分配関数を用いて、

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k \log Z_N + kT \frac{1}{Z_N} \frac{\partial}{\partial T} Z_N \quad (5.48)$$

で与えられる。ここで、

$$Z_N = \sum_E e^{-\beta E} W(E, N, V) \quad (5.49)$$

を代入すると、

$$S = k \log \left\{ \sum_E e^{-E/kT} W(E, N, V) \right\} + \frac{\sum_E \frac{E}{T} e^{-E/kT} W(E, N, V)}{\sum_E e^{-E/kT} W(E, N, V)} \quad (5.50)$$

最低エネルギーの状態をエネルギーの原点にとると、 $T \rightarrow 0$ の時、 $E = 0$ の項だけ残って、

$$S = k \log W(0, N, V) \quad (5.51)$$

ただし $W(0, N, V)$ は基底状態の縮重度。従って、

基底状態が縮重していなければ（実際多くの場合、基底状態の縮重はなんらかの相互作用でとけている）、 $T = 0$ でエントロピーはゼロである。これを熱力学第3法則と呼ぶ。

しばしば、 $T \rightarrow 0$ の過程で有限時間では基底状態に落ちきれない場合がある。その時はエントロピーは有限の値 S_0^* を持つ。これを凍り付いたエントロピーと呼ぶ。

(例) 急冷によるアモルファスの生成

[問題 5.1] 粒子間の相互作用が無視できる古典系において、ある自由度 ξ に対するエネルギーが $\varepsilon = c\xi^2$ の形で書ける時その自由度には $\frac{1}{2}kT$ のエネルギーが分配される事を示せ。これをエネルギー等分配の法則と呼ぶ。

[問題 5.2] 周波数 ω で振動する 1 次元の古典的調和振動子 N 個から成る系を考える。この系のハミルトニアンは $H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x_i^2 \right)$ で与えられる。この時、

- (1) 正準集合の分配関数 Z_N を求め、ボルツマンの分配関数 Z_1 を用いて Z_1^N と書けることを示せ。
- (2) $\langle E \rangle = -\frac{1}{Z_N} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_N$ を証明し、 $\langle E \rangle$ を求めよ。
- (3) 比熱 C_v を求めよ。

[問題 5.3] 周波数 ω で振動する 1 次元の調和振動子 N 個から成る系を量子論的に考えると、1つの 1次元調和振動子のとれる固有状態のエネルギーは $(\frac{1}{2} + m)\hbar\omega$ ($m = 0, 1, 2, 3, \dots$) で与えられる。この時、

- (1) 正準集合の分配関数 Z_N を求めよ。
- (2) エネルギーの平均値 $\langle E \rangle$ を求めよ。
- (3) 比熱 C_v を求め、古典的に求めた結果と比較せよ。

[問題 5.4] 磁気モーメント μ を持つ粒子が磁場 H の中に置かれると、エネルギー準位は $-\mu H$ と μH に分かれる。いまこうした粒子が N 個あるとする。

- (1) 正準集合の分配関数 Z_N を求めよ。
- (2) エネルギーの平均値 $\langle E \rangle$ を求めよ。
- (3) 比熱 C_v を求めよ。
- (4) ヘルムホルツの自由エネルギー F を求めよ。
- (5) エントロピー S を求めよ。

6 大正準集合の方法

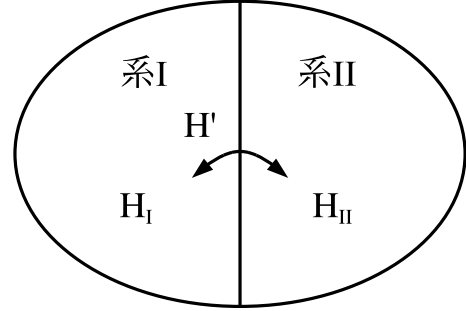
正準集合は小正準集合に対して、外界とエネルギーのやり取りだけは許した集合であった。大正準集合はさらに粒子のやり取りを許した集合である。その時に物理量の統計平均をどのように計算すれば良いか考えることにする。我々が扱い方を知ってるのは小正準集合である。そこで、以下のような結合系を考える。

6.1 結合系の平衡状態

系 I と系 II が弱い相互作用 H' を通じてエネルギーのやり取りをしている系 I+II を考える。ただし、系 I+II は閉じている (小正準集合として扱える)。結合系のハミルトニアン H_{I+II} は、

$$H_{I+II} = H_I + H_{II} + H' \quad (6.1)$$

で与えられる。この時、 H' の条件として、



1) 十分弱い

微視的な量子状態は両方の系のその和で書ける。従って、系 I, II に分配されているエネルギーを E_I, E_{II} とし、さらに系 I, II に分配されている粒子数を N_I, N_{II} とし、それぞれの系の重率を W_I, W_{II} とすると、系 I+II のエネルギー E と粒子数 N および重率 W は、

$$E = E_I + E_{II} \quad (6.2)$$

$$N = N_I + N_{II} \quad (6.3)$$

$$W(E, N) = W_I(E_I, N_I) \cdot W_{II}(E_{II}, N_{II}) \quad (6.4)$$

と書ける。従って系 I+II のエントロピー S は系 I のエントロピー S_I と系 II のエントロピー S_{II} の和として、

$$S(E, N) = S_I(E_I, N_I) + S_{II}(E_{II}, N_{II}) \quad (6.5)$$

と書ける。ここで、体積 V はそれぞれの系で固定されているので省略した。

2) 十分強い

十分時間が経てば、熱平衡状態になる程度には強い。

平衡状態で系 I に分配されるエネルギー E_I を求めるには、 $\frac{\partial S}{\partial E_I} = 0$ となる E_I を求めれば良い。 $E_I = E - E_{II}$ より、 $\frac{\partial}{\partial E_I} = -\frac{\partial}{\partial E_{II}}$ である事に注意すると、

$$\frac{\partial S}{\partial E_I} = \frac{\partial}{\partial E_I}(S_I + S_{II}) = \frac{\partial S_I}{\partial E_I} + \frac{\partial S_{II}}{\partial E_I} = \frac{\partial S_I}{\partial E_I} - \frac{\partial S_{II}}{\partial E_{II}} = 0 \quad (6.6)$$

熱力学の関係式 $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ を用いると上の式から平衡状態では、

$$\frac{1}{T_I} = \frac{\partial S_I}{\partial E_I} = \frac{\partial S_{II}}{\partial E_{II}} = \frac{1}{T_{II}} \quad (6.7)$$

すなわち、2つの系を接触させてエネルギーのやり取りを許すと、2つの系で温度が等しくなったところで平衡にいたる事が分かる。これは経験的に合理的な事である。

次に、平衡状態で系 I に分配される粒子数 N_I を求めるには、 $\frac{\partial S}{\partial N_I} = 0$ となる N_I を求めれば良い。 $N_I = N - N_{II}$ より、 $\frac{\partial}{\partial N_I} = -\frac{\partial}{\partial N_{II}}$ である事に注意すると、

$$\frac{\partial S}{\partial N_I} = \frac{\partial}{\partial N_I}(S_I + S_{II}) = \frac{\partial S_I}{\partial N_I} + \frac{\partial S_{II}}{\partial N_I} = \frac{\partial S_I}{\partial N_I} - \frac{\partial S_{II}}{\partial N_{II}} = 0 \quad (6.8)$$

熱力学の関係式 $\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{kT}$ を用いると上の式から平衡状態では、

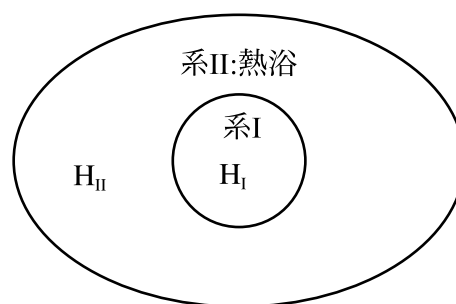
$$-\frac{\mu_I}{T_I} = \frac{\partial S_I}{\partial N_I} = \frac{\partial S_{II}}{\partial N_{II}} = -\frac{\mu_{II}}{T_{II}} \quad (6.9)$$

となる。平衡状態では $T_I = T_{II}$ なので、 $\mu_I = \mu_{II}$ すなわち、2つの系を接触させてエネルギーのやり取りを許すと、2つの系で化学ポテンシャルが等しくなったところで平衡にいたる事が分かる。

6.2 大正準集合の導出

再び、系 I と II からなる系 I+II を考える。今度は系 II が系 I に比べて十分大きいとする (熱浴)。ただし、系 I もマクロな系で有るとする。この時、系 I には $\frac{\partial S}{\partial E_I} = 0$ を満たすエネルギー E_I と $\frac{\partial S}{\partial N_I} = 0$ を満たすエネルギー N_I が分配される。

以下では系 I に注目し簡単のために系 I の物理量の添字 I は省略する事にする。系 I の体積 V は変化を許されていないので一定である。また、系 I の平均のエネルギーを $\langle E \rangle$ とし、平均の粒子数を $\langle N \rangle$ する。エネルギーと粒子数はやり取りを許されているので平均値の回りで分散を持つのである。



これから N 個の粒子が取りうる量子状態が ℓ で、その状態のエネルギーが ε_ℓ 、粒子数が n_ℓ である時、その状態をとる確率を p_ℓ として p_ℓ を求める事にする。系 I は小正準集合ではないので、 p_ℓ は一定ではない (先験的等確率の原理は成り立たない) 事に注意してほしい。

p_ℓ は一定ではないので、エントロピーの定義式は、

$$S = -k \sum_{\ell} p_{\ell} \log p_{\ell} \quad (6.10)$$

使う事にする。確率の総和は 1 であるという条件、

$$\sum_{\ell} p_{\ell} - 1 = 0 \quad (6.11)$$

とエネルギーの平均値は $\langle E \rangle$ であるという条件

$$\sum_{\ell} p_{\ell} \varepsilon_{\ell} - \langle E \rangle = 0 \quad (6.12)$$

さらに、粒子数に平均値は $\langle N \rangle$ であるという条件

$$\sum_{\ell} p_{\ell} n_{\ell} - \langle N \rangle = 0 \quad (6.13)$$

の下で最大のエントロピーを求める条件付き極値問題を解くために下記のラグランジアンを導入する。

$$\mathcal{L}(\{p_{\ell}\}, \alpha, \beta, \gamma) = -k \sum_{\ell} p_{\ell} \log p_{\ell} - k\alpha \left(\sum_{\ell} p_{\ell} - 1 \right) - k\beta \left(\sum_{\ell} p_{\ell} \varepsilon_{\ell} - \langle E \rangle \right) - k\gamma \left(\sum_{\ell} p_{\ell} n_{\ell} - \langle N \rangle \right) \quad (6.14)$$

ここで、 α , β , γ は未定係数である。このラグランジアン \mathcal{L} の極値を求めるために以下の連立方程式を解く。

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_i} = -k \log p_i - k(\alpha + 1) - k\beta\varepsilon_i - k\gamma n_i = 0 \quad (6.15)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \alpha} = \sum_{\ell} p_{\ell} - 1 = 0 \quad (6.16)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \beta} = \sum_{\ell} p_{\ell} \varepsilon_{\ell} - \langle E \rangle = 0 \quad (6.17)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \gamma} = \sum_{\ell} p_{\ell} n_{\ell} - \langle n \rangle = 0 \quad (6.18)$$

まず、式 (6.15) から、

$$p_i = e^{-(\alpha+1)} e^{-\beta\varepsilon_i - \gamma n_i} \quad (6.19)$$

が求まる。また、式 (6.16) から $e^{-(\alpha+1)} = 1/\Xi$ ただし、 $\Xi = \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i - \gamma n_i}$ が求まる。従って、

$$p_i = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta\varepsilon_i - \gamma n_i} \quad (6.20)$$

となる。しかし、まだ未定係数 β と γ が求まっていない。式 (6.20) をエントロピーの定義式 (6.10) に代入すると、

$$S = -k \sum_i p_i \log p_i = k\beta \sum_i p_i \varepsilon_i + k\gamma \sum_i p_i n_i + k \log \Xi = k\beta \langle E \rangle + k\gamma \langle N \rangle + k \log \Xi \quad (6.21)$$

となる。熱力学に現れる物理量は統計平均をした後の量である事に注意すると $\langle E \rangle$ は熱力学の E に $\langle N \rangle$ は N に対応するので、熱力学の関係式 $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ と $\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{kT}$ を用いると、 $\beta = \frac{1}{kT}$ で、 $\gamma = -\frac{\mu}{kT}$ であることが分かる。以上をまとめて、さらに簡単のために i を ℓ に戻すと、大正準集合において量子数 ℓ で指定される状態が実現する確率は、

$$p_{\ell} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(\varepsilon_{\ell} - \mu n_{\ell})}, \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (6.22)$$

$$\Xi = \sum_{\ell} e^{-\beta(\varepsilon_{\ell} - \mu n_{\ell})} \quad (6.23)$$

で与えられる事が分かる。ここで ℓ についての和はエネルギーと粒子数を同時に変化させながら行うが、実際には粒子数を $n_{\ell} = N$ に固定して取れる量子状態 ℓ について和を取り、次に N を変化させて和をとる方が理解しやすい。そのため、式 (6.22) と (6.23) は、以下のように記述するのが普通である。

$$p_{\ell} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(\varepsilon_{\ell}(N) - \mu N)}, \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (6.24)$$

$$\Xi = \sum_N \sum_{\ell} e^{-\beta(\varepsilon_{\ell}(N) - \mu N)} \quad (6.25)$$

この Ξ を大正準集合の状態和または大分配関数と呼ぶ。

6.3 熱力学関数との関係

式 (6.25) の $\varepsilon_{\ell}(N)$ は ℓ についての和は粒子数が N で一定である場合にとることを示しているので正準集合の分配関数になっている。従って、正準集合の分配関数 N_N と大正準集合の分配関数 Ξ の間には、

$$\Xi = \sum_N \sum_{\ell} e^{-\beta \varepsilon_{\ell}(N)} e^{\beta \mu N} = \sum_N Z_N e^{\beta \mu N} \quad (6.26)$$

の関係がある。つまり Ξ は、 Z_N に対してやり取りを許した物理量 N に関するラプラス変換になっている事が分かる。

さらに、式 (6.21) で $\beta = \frac{1}{kT}$ と $\gamma = -\frac{\mu}{kT}$ を代入して、 $\langle E \rangle$ を E 、 $\langle N \rangle$ を N とし、さらに熱力学的関数であるヘルムホルツの自由エネルギーが $F = E - TS$ 、ギブスの自由エネルギーが $G = N\mu = F + pV$ で与えられることを考慮すると、大正準集合の分配関数 Ξ と pV の間に、

$$-kT \log \Xi = F - G = -pV \quad (6.27)$$

の関係がある事が分かる。

6.4 フェルミ統計とボーズ統計

6.4.1 量子力学の復習

すべての粒子はスピンの値によって、フェルミ（・ディラック）統計に従うか、ボーズ（・アインシュタイン）統計に従うか決まる。

フェルミ粒子

スピンの半奇数の時、その粒子はフェルミ統計に従う。フェルミ統計に従う粒子をフェルミ粒子（フェルミオン）と呼ぶ。フェルミ粒子の代表例は電子（エレクトロン）である。フェルミ粒子の特徴は、1つのエネルギー準位に存在する粒子数はパウリの原理により、0個か1個しか許されないことである。また波動関数は反対称になる。

ボーズ粒子

スピンの整数の時、その粒子はボーズ統計に従う。ボーズ統計に従う粒子をボーズ粒子（ボソン）と呼ぶ。ボーズ粒子の代表例は光子（フォトン）である。ボーズ粒子の特徴は、1つのエネルギー準位に存在する粒子数は無制限であり、波動関数は対称になることである。

スピン	統計	1つの準位に許される粒子数	波動関数
半奇数	Fermi 統計	0 又は 1	反対称
整数	Bose 統計	無制限	対称

6.4.2 フェルミ分布

今、1種類の粒子から成り立っているとして、1粒子が取れる量子状態 k に対応したエネルギー準位を ϵ_k 、その準位の粒子数を n_k とすると、大分配関数 (6.25) における粒子数 N および N 粒子のエネルギー ε_{ℓ} は、

$$N = \sum_k n_k \quad (6.28)$$

$$\varepsilon_{\ell} = \sum_k n_k \epsilon_k \quad (6.29)$$

で与えられる。この時大きな分配関数 Ξ を計算すると、

$$\begin{aligned}\Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N \mu} \sum_{\{n_k\}} e^{-\beta \sum_k n_k \epsilon_k} \\ &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{\beta \sum_k (\mu - \epsilon_k) n_k} = \prod_k \sum_{n_k} e^{\beta (\mu - \epsilon_k) n_k}\end{aligned}\quad (6.30)$$

となる。ここで、 $\{n_k\}$ は式 (6.28) を満たす $\{n_k\}$ の組について和をとることを示す。一方平均の全粒子数 $\langle N \rangle$ は、

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_N \sum_{\ell} N e^{-\beta(\epsilon_{\ell}(N) - \mu N)} = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi \quad (6.31)$$

で与えられる。

フェルミ粒子の場合、 n_k は 0 か 1 しか許されないから、式 (6.30) は、

$$\Xi = \prod_k \left\{ 1 + e^{\beta(\mu - \epsilon_k)} \right\} \quad (6.32)$$

となる。これから平均の全粒子数 $\langle N \rangle$ は、

$$\langle N \rangle = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1} \quad (6.33)$$

で与えられる。これを式 (6.28) と比較すると、 k 番目の準位に存在する粒子数の平均値 $\langle n_k \rangle$ は、

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} + 1} \quad (6.34)$$

で与えられる。 $\langle n_k \rangle$ は離散的な関数なので、 ϵ_k を連続な変数 ϵ にした関数を定義する。

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \quad (6.35)$$

これをフェルミ分布関数と呼ぶ。

6.4.3 ボーズ分布

フェルミ粒子の場合、 n_k は 0 から ∞ まで許されるから、式 (6.30) は、

$$\Xi = \prod_k \sum_{n_k} e^{\beta(\mu - \epsilon_k) n_k} = \prod_k \left\{ \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - \epsilon_k)}} \right\} \quad (6.36)$$

となる。これから平均の全粒子数 $\langle N \rangle$ は、

$$\langle N \rangle = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi = \sum_k \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1} \quad (6.37)$$

で与えられる。これを式 (6.28) と比較すると、 k 番目の準位に存在する粒子数の平均値 $\langle n_k \rangle$ は、

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} - 1} \quad (6.38)$$

で与えられる。 $\langle n_k \rangle$ は離散的な関数なので、 ϵ_k を連続な変数 ϵ にした関数を定義する。

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} - 1} \quad (6.39)$$

これをボーズ分布関数と呼ぶ。フェルミ分布関数もボーズ分布関数も同じ $f(\epsilon)$ で表すことが多いので注意してほしい。

6.4.4 古典近似

フェルミ分布においても，ボーズ分布においても，

$$\beta(\epsilon_k - \mu) \gg 1 \quad (6.40)$$

が成り立つ時，

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1} \simeq e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} \quad (6.41)$$

となる．式 (6.40) は高温 ($T \gg 0$) の時または，密度 (N/V) が低い時に成り立つ．式 (6.41) の第 3 項はボルツマン分布だから，フェルミ分布もボーズ分布も高温の時，あるいは粒子密度が低い時には，ボルツマン分布で近似出来ることを意味している．

7 理想フェルミ気体 (電子系の例)

金属中の電子は自由に動き回れると仮定して物質の性質を説明できることがしばしばある。このようなモデルを自由電子モデルと呼ぶ。以下では自由電子を例にとり理想フェルミ気体を解析することにする。

7.1 状態密度

自由電子も自由粒子であるから、同じシュレディンガー方程式を満たす。簡単に復習すると、自由粒子のシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = \epsilon \psi(x, y, z) \quad (7.1)$$

で与えられ、1辺の長さLの立方体で周期的境界条件をおいて解くと、波動関数と固有エネルギーは、

$$\begin{cases} \psi_{\mathbf{k}}(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad \mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z), \quad V = L^3 \\ \epsilon_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \end{cases} \quad (7.2)$$

で与えられる。ただし k_x, k_y, k_z は、

$$\begin{cases} k_x = \frac{2\pi}{L} n_x & (n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \\ k_y = \frac{2\pi}{L} n_y & (n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \\ k_z = \frac{2\pi}{L} n_z & (n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \end{cases} \quad (7.3)$$

で与えられる。従って波数空間では体積 $\frac{(2\pi)^3}{V}$ あたりに1つの量子状態が存在する。波数空間で $0 < \epsilon_{\mathbf{k}} < E$ を満たす部分は半径 $\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ の球の内側であるから、これに含まれる量子状態の数 $\Omega_0(E)$ は、

$$\Omega_0(E) = \sum_{0 < \epsilon_{\mathbf{k}} < E} 1 = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \right)^3 / \frac{(2\pi)^3}{V} = \frac{4\pi V}{3} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (7.4)$$

で与えられる。状態密度はそのエネルギーについての微分で、

$$\Omega(E) = \frac{d}{dE} \Omega_0(E) = 2\pi V \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (7.5)$$

となる。ところで電子は1つの波数 k に対してスピンの自由度も考慮すると2つの状態が存在する。そこで上の式を2倍して、さらに $\hbar (= h/2\pi)$ を用いて書き直すと、

$$n(E) = \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} \quad (7.6)$$

となる。電子の状態密度は $n(E)$ で表すことが多いので、ここでは $\Omega(E)$ のかわりに $n(E)$ を用いた。

[問題 7.1] 1次元, 2次元自由電子の状態密度をそれぞれ求めよ。

7.2 化学ポテンシャルとフェルミ・エネルギー

フェルミ・エネルギー

エネルギー E の1つの量子状態にいる粒子の平均の数を $f(E)$ とすると式 (6-18) から、

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \quad (7.7)$$

で与えられる。ここで $f(E)$ はフェルミ分布関数と呼ばれる。また μ は化学ポテンシャルである。従って全電子数 N は、 $n(E)$ に $f(E)$ をかけて積分すれば求まる。

$$N = \int_0^{\infty} f(E)n(E)dE \quad (7.8)$$

ただし、エネルギーの原点は 0 にとった。化学ポテンシャルは式 (7.8) を満たすように決められる量である。絶対零度のときは、式 (7.8) は

$$N = \int_0^{\mu} n(E)dE \quad (7.9)$$

となる。このときの μ をとくに E_F とかいてフェルミ・エネルギーと呼ぶ。すなわち、

$$N = \int_0^{E_F} n(E)dE \quad (7.10)$$

がフェルミ・エネルギーの定義である。フェルミ粒子は 1 つの量子状態に 1 つしか入らないので絶対零度の時には下から順番に粒子がたまっていき N 番目の粒子が入った量子状態のエネルギーがフェルミ・エネルギーである。

自由電子の場合、式 (7.10) に自由電子の状態密度 (7.6) を代入すると、

$$N = \frac{V(2m)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} E_F^{3/2} \quad (7.11)$$

となる。これを E_F について書き直すと、自由電子のフェルミ・エネルギーは

$$E_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \quad (7.12)$$

と求まる。

フェルミ温度

フェルミ・エネルギーを $E_F = k_B T_F$ の関係を用いて温度で表すことがある。この T_F をフェルミ温度と呼ぶ。

[問題 7.2] 金属ナトリウムの比重は 0.97g/cm^3 である。1 つの Na 原子は 1 つの自由電子を持つとして金属ナトリウムのフェルミ温度を計算しなさい。なお、金属 Na の原子量は 23 である。

フェルミ波数

自由粒子の運動エネルギーは、 $\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ であらわされる。そこで

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (7.13)$$

で定義される波数 k_F をフェルミ波数と呼ぶ。式 (7.12) と比較することで、

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (7.14)$$

とかけることがわかる。波数空間で見ると自由粒子の量子状態は 1 辺が $2\pi/L$ の格子点に対応し、絶対零度でフェルミ粒子は原点に近い格子点(準位)から順に球状にうめていく。そして N 番目の粒子は球の半径が k_F のところの準位をうめる。つまり、波数空間で半径が k_F の球の内側の準位はぎっしり粒子がつまりその外側は空になる。このときの半径が k_F の球の球面をフェルミ面と呼ぶ。

7.3 ゾンマーフェルト展開

前に勉強したように、フェルミ分布 $f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1}$ は、

$$e^{\beta(E-\mu)} \gg 1 \quad (7.15)$$

のときには、古典的なボルツマン分布 $f(E) = e^{-\beta(E-\mu)}$ で近似できる。系の温度 T がフェルミ温度より十分高い場合 ($T \gg T_F$)、式 (7.15) は満たされ、古典粒子として扱ってよいことになる。一方、フェルミ温度よりも低い場合 ($T \ll T_F$) はボルツマン分布で近似できず、きちんと粒子の統計性を考慮しなければならない。

電子系のフェルミ温度は数万 K に及ぶので常温 ($\sim 300\text{K}$) ではフェルミ分布に従う。このようなフェルミ粒子を強く縮退したフェルミ粒子と呼ぶことがある。

強く縮退したフェルミ粒子の場合に役立つ積分公式としてゾンマーフェルト展開がある。これは任意の関数 $g(E)$ とフェルミ分布関数 $f(E)$ の積の積分が、

$$I = \int_0^\infty g(E)f(E)dE \simeq \int_0^\mu g(E)dE + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(\mu) \quad (7.16)$$

で与えられるというものである。

(証明)

$G(E) = \int g(E)dE$ とおき $G(0) = 0$ とすると、 $f(\infty) = 0$ より、

$$I = [G(E)f(E)]_0^\infty - \int_0^\infty \frac{df(E)}{dE} G(E)dE = - \int_0^\infty \frac{df(E)}{dE} G(E)dE \quad (7.17)$$

ここで、 $G(E)$ を $E = \mu$ で、

$$G(E) \simeq G(\mu) + (E - \mu)G'(\mu) + \frac{1}{2}(E - \mu)^2 G''(\mu) \quad (7.18)$$

とテイラー展開し、(7.17) 式に代入すると、

$$\begin{aligned} I &\simeq - \int_0^\infty f'(E) \left\{ G(\mu) + (E - \mu)G'(\mu) + \frac{1}{2}(E - \mu)^2 G''(\mu) \right\} \\ &= -G(\mu) \int_0^\infty f'(E)dE - G'(\mu) \int_0^\infty (E - \mu)f'(E)dE - \frac{1}{2}G''(\mu) \int_0^\infty (E - \mu)^2 f'(E)dE \end{aligned} \quad (7.19)$$

となる。ここで右辺第 1 項は、 $f(0) = 1$ より $G(\mu)$ となる。第 2 項の積分は、 $E - \mu = x$ という変数変換を行うと

$$\int_0^\infty (E - \mu) \left\{ \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} + 1} \right\}' dE = \int_{-\mu}^\infty x \left\{ \frac{1}{e^{\beta x} + 1} \right\}' dx \quad (7.20)$$

ここで、 $\left\{ \frac{1}{e^{\beta x} + 1} \right\}'$ は原点に鋭いピークを持ち他の点ではほとんど 0 なので積分範囲の下限を $-\infty$ にしても良い近似になる。

$$\text{式 (7.20)} \simeq \int_{-\mu}^\infty x \left\{ \frac{1}{e^{\beta x} + 1} \right\}' dx = \int_{-\infty}^\infty \frac{-\beta x}{e^{\beta x} + 2 + e^{-\beta x}} dx \quad (7.21)$$

ここで被積分関数は x についての奇関数なので結局式 (7.19) の右辺第 2 項は 0 になる。上と同じ理由で、式 (7.19) の右辺第 3 項の積分の積分範囲の下限を 0 から $-\infty$ に変更し、 $\beta(E - \mu) = x$ と変数変換すると、

$$\begin{aligned} \int_0^\infty (E - \mu)^2 f'(E)dE &\simeq \int_{-\infty}^\infty (E - \mu)^2 f'(E)dE = -\frac{1}{\beta^2} \int_{-\infty}^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx \\ &= -\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \end{aligned} \quad (7.22)$$

ここで積分公式, $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}$ を用いた. 以上をまとめると,

$$I \simeq G(\mu) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 G''(\mu) = \int_0^{\mu} g(E) dE + \frac{\pi^2}{6} g'(\mu) \quad (7.23)$$

より, 式 (7.16) が得られる.

7.4 化学ポテンシャルの温度依存性

ここでは, ゾンマーフェルト展開を用いて化学ポテンシャルの温度依存性を調べる. 化学ポテンシャルの定義式にゾンマーフェルト展開を適用すると,

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{\infty} n(E) f(E) dE \simeq \int_0^{\mu} n(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 n'(\mu) \\ &= \int_0^{E_F} n(E) dE + \int_{E_F}^{\mu} n(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 n'(\mu) \\ &\simeq N + (\mu - E_F) n(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 n'(\mu) \end{aligned} \quad (7.24)$$

を得る. これを μ について解きなおすと,

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{n'(E_F)}{n(E_F)} \simeq E_F - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{n'(E_F)}{n(E_F)} \quad (7.25)$$

3次元自由電子の場合, $n(E) = \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E}$, $n'(E) = \frac{V(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3 \sqrt{E}}$ などを代入すると,

$$\mu = E_F - \frac{\pi^2}{12 E_F} (k_B T)^2 \quad (7.26)$$

となる.

[問題 7.3] 1次元, 2次元自由電子の化学ポテンシャル依存性はどうか?

7.5 電子比熱

電子の比熱は, 自由粒子の比熱から予想される値 ($3k_B/2$) に比べかなり小さい. このことは電子がフェルミ粒子であることを考慮すると説明がつく. 電子系の全エネルギーは,

$$U = \int_0^{\infty} E n(E) f(E) dE \quad (7.27)$$

により与えられる. これにゾンマーフェルト展開を適用すると,

$$\begin{aligned} U &\simeq \int_0^{\mu} E n(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \{n(\mu) + \mu n'(\mu)\} \\ &\simeq \int_0^{E_F} E n(E) dE + \int_{E_F}^{\mu} E n(E) dE + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \{n(E_F) + E_F n'(E_F)\} \\ &\simeq U_0 + E_F n(E_F) (\mu - E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \{n(E_F) + E_F n'(E_F)\} \\ &= U_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 n(E_F) \end{aligned} \quad (7.28)$$

3行目から4行目は式 (7.25) を用いた.

電子比熱は,

$$C_{el} = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\pi^2 k_B^2 n(E_F)}{3} T = \gamma T, \quad \gamma = \frac{\pi^2 k_B^2 n(E_F)}{3} \quad (7.29)$$

で与えられる.

3次元自由電子の場合, 式(7.6), (7.12), (7.14)などを上の式に代入すると,

$$\gamma = \frac{m\pi k_B^2 V}{3\hbar^2} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{1/3} = \frac{mk_B^2 V}{3\hbar^2} k_F \quad (7.30)$$

となる.

電子比熱の特徴

- 温度に比例する ($C_{el} = \gamma T$)
- フェルミ面での状態密度がわかる ($\gamma \propto n(E_F)$)
- 自由電子比熱 \ll 自由粒子の比熱
自由に動けるのはフェルミ面近傍の電子だけ

[問題 7.4] ナトリウム原子の原子量は 23 で, 金属ナトリウムの比重は 0.97g/cm^3 である. ナトリウム原子 1 個は 1 つの自由電子を持つとして電子比熱係数 γ を計算し, 実験値 $3.5 \times 10^{-4} \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ と比較しなさい.

8 格子振動

8.1 アインシュタイン・モデル

アインシュタイン・モデルでは、格子振動を平衡位置を中心として独立に単振動する N 個の原子からなるモデルで考える。ただし、相互作用はないものとする。以下では簡単のために 1 次元で考えることにする。 m 番目の原子の平衡位置からのずれを u_m とし、原子の質量を M 、バネ定数を C とすると、それぞれの原子の運動方程式は、

$$M\ddot{u}_m = -Cu_m \quad (8.1)$$

で与えられる。

$$\omega = \sqrt{\frac{C}{M}} \quad (8.2)$$

とにおいて量子化した格子振動をフォノン (phonon : 音子) と呼ぶ。フォノンはボーズ粒子なので、ボーズ分布関数、

$$\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (8.3)$$

を使うと零点振動を省略した内部エネルギー U は、

$$U = \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (8.4)$$

で与えられる。これより、比熱 C_v は

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} \quad (8.5)$$

となる。高温では $T \rightarrow \infty$ の極限をとることにより比熱は、

$$C_v = Nk_B \quad (T \rightarrow \infty) \quad (8.6)$$

となる。3次元ではこれを 3 倍して

$$C_v = 3Nk_B \quad (T \rightarrow \infty) \quad (8.7)$$

となる。この近似を Dulong Petit の近似という。一方低温では、

$$C_v \propto e^{-\hbar\omega/k_B T} \quad (T \rightarrow 0) \quad (8.8)$$

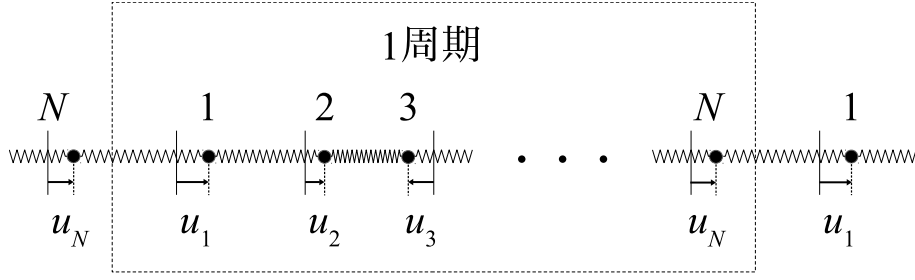
となる。実験によれば、高温の比熱は Dulong Petit の近似で説明できるが、低温の比熱は

$$C_v \propto T^3 \quad (8.9)$$

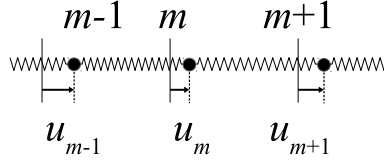
となり、アインシュタイン・モデルでは説明できない。これは、原子間の相互作用を無視したためであると考えられる。

8.2 フォノンの分散関係

原子間に相互作用をとり入れるために、下図のように N 個の原子が 1 次元的に並び、互いに等しいバネ定数 C を持つバネで結ばれているモデルを考える。さらに、簡単のために周期的境界条件を課す。つまり、 N 番目の原子は一周して 1 番目の原子に繋がれているとする。



ここで m 番目の原子と、それに隣り合う原子を取り出して考える。



m 番目の原子の運動方程式は、

$$M\ddot{u}_m = C(u_{m+1} - u_m) - C(u_m - u_{m-1}) \quad (8.10)$$

となる。整理すると、

$$M\ddot{u}_m = -C(2u_m - u_{m+1} - u_{m-1}) \quad (8.11)$$

となる。ここで格子振動が、周期のそろった運動だと仮定し

$$u_m = \tilde{u}_m e^{-i\omega t} \quad (8.12)$$

とおく。式 (8.12) を (8.11) に代入すると

$$-M\omega^2 \tilde{u}_m e^{-i\omega t} = -C(2\tilde{u}_m - \tilde{u}_{m+1} - \tilde{u}_{m-1}) e^{-i\omega t} \quad (8.13)$$

となり、整理すると

$$M\omega^2 \tilde{u}_m = C(2\tilde{u}_m - \tilde{u}_{m+1} - \tilde{u}_{m-1}) \quad (8.14)$$

となる。ただし周期的境界条件から、

$$\tilde{u}_{N+1} = \tilde{u}_1, \quad \tilde{u}_0 = \tilde{u}_N \quad (8.15)$$

である。

$$\tilde{u}_m = u e^{imKa}, \quad K = \frac{2\pi}{Na} n \quad (8.16)$$

とおいて式 (8.14) に代入すると

$$M\omega^2 u e^{imKa} = C(2u e^{imKa} - u e^{i(m+1)Ka} - u e^{i(m-1)Ka}) \quad (8.17)$$

となり、整理すると

$$M\omega^2 = C(2 - 2\cos Ka) \quad (8.18)$$

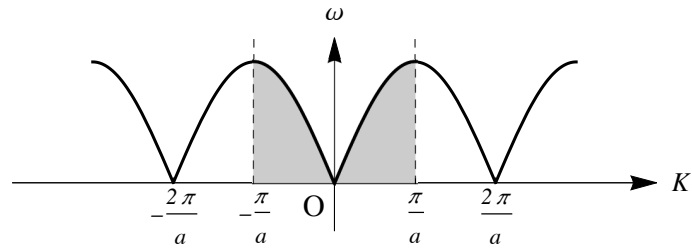
となる。これより、

$$\omega^2 = \frac{2C}{M}(1 - \cos Ka) = \frac{4C}{M} \sin^2 \frac{1}{2} Ka \quad (8.19)$$

となるから、分散関係は、

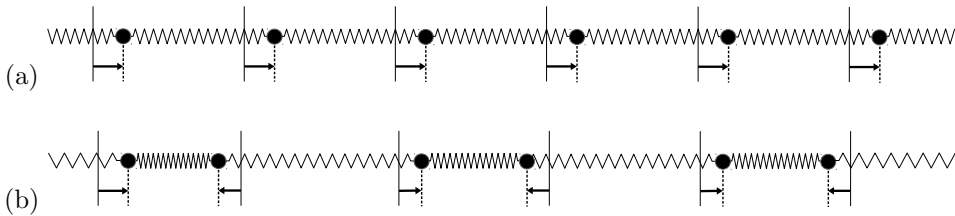
$$\omega = \sqrt{\frac{4C}{M}} \left| \sin \frac{1}{2} Ka \right| \quad (8.20)$$

となる。この関数のグラフは下図のようになる。



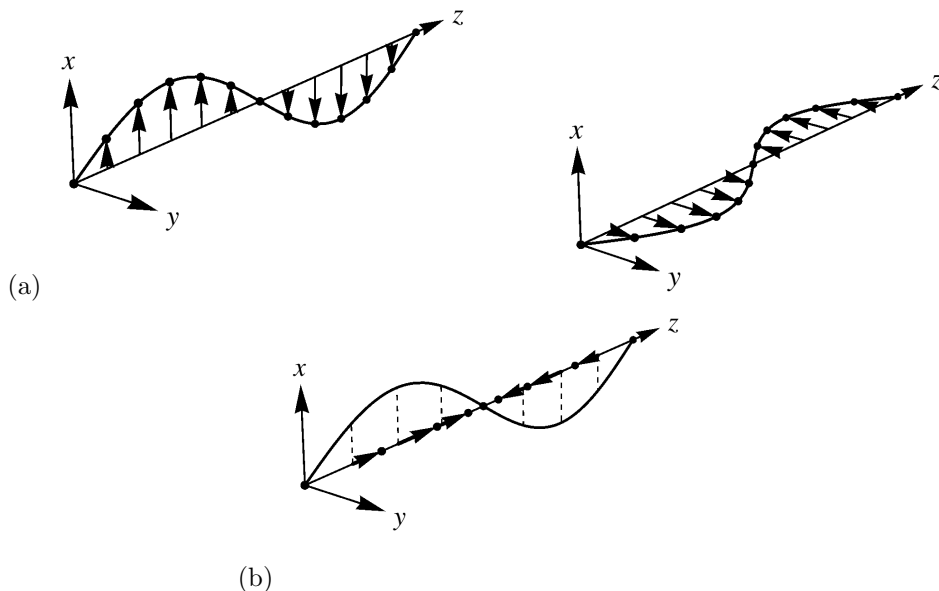
これを見ると、 $-\frac{\pi}{a} \leq K \leq \frac{\pi}{a}$ の状態が周期 $\frac{2\pi}{a}$ で周期的に並んでいることがわかる。従って、 $-\frac{\pi}{a} \leq K \leq \frac{\pi}{a}$ の領域だけ考えれば良いことがわかる。この領域を還元ブリルアン・ゾーンと呼ぶ。

ここで分散関係の意味を考えよう。例えば $K = 0$ のとき、 $u_m = u e^{-i\omega t}$ となるから、この時の原子変位は下図 (a) のようになっている。これは各瞬間で変位が同じになっていることを意味し、バネに蓄えられるエネルギーは 0 となる。また $K = \frac{\pi}{a}$ のときは $u_m = u e^{-i(\omega t - m\pi)}$ となるので、この時の原子変位は下図 (b) のようになっている。1 原子ごとに変位は逆位相となるため、バネの伸び縮みは最大となり結果として蓄えられるエネルギーは最大になる。



8.3 横波と縦波

波には横波と縦波がある。横波は波の進行方向に対して変位が垂直な波である。進行方向に垂直な方向は 2 通りあるので、横波は 2 モード存在する (下図 (a))。例えば、光は横波だけの 2 モードである。縦波は進行方向に対して変位が水平な波である。進行方向に水平な方向は 1 つしか取れないので縦波は 1 モードしかない (下図 (b))。



縦波は媒質の密度が高いところと低いところが周期的に伝わるので、疎密波とも呼ばれる。波はエネルギーだけを伝え、媒体はマクロには動かない。

8.4 デバイ近似

式 (8.16) を 3 次元に拡張した変位は

$$\tilde{\mathbf{u}}_m = \mathbf{u} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_m} \quad (8.21)$$

で与えられる。ただし

$$\mathbf{x}_m = (x_m, y_m, z_m), \quad \mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) \quad (8.22)$$

$$\begin{cases} x_m = \frac{L}{N} m_x & (0 \leq m_x < N) \\ y_m = \frac{L}{N} m_y & (0 \leq m_y < N) \\ z_m = \frac{L}{N} m_z & (0 \leq m_z < N) \end{cases} \quad \begin{cases} k_x = \frac{2\pi}{L} n_x & (-N/2 \leq n_x < N/2) \\ k_y = \frac{2\pi}{L} n_y & (-N/2 \leq n_y < N/2) \\ k_z = \frac{2\pi}{L} n_z & (-N/2 \leq n_z < N/2) \end{cases}$$

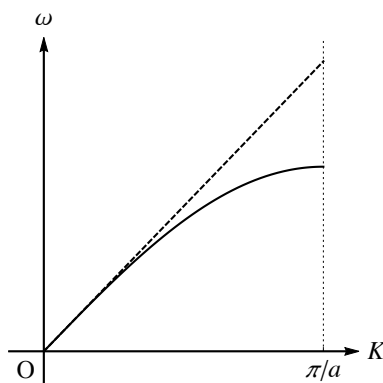
である。波数空間では $(2\pi/L)^3$ の体積に 1 つのモードが存在するので、半径 k の球内に存在するモードは

$$N = \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{(2\pi/L)^3} \quad (8.23)$$

で与えられる。ここで本来 k は ω に依存して、式 (8.20) のような関係を持つが、関数形が難しいため、分散関係を

$$\omega = vk \quad (8.24)$$

と近似する。これをデバイ近似と呼ぶ。ただし v は音速である。本来の分散関係とデバイ近似の分散関係を以下に比較する。



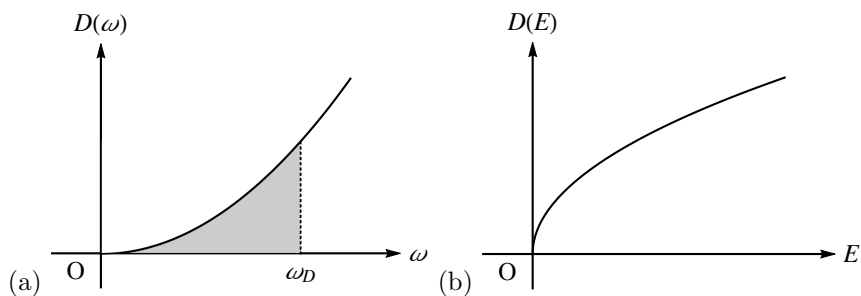
このとき、式 (8.23) は

$$N \simeq \frac{V\omega^3}{6\pi^2 v^3}, \quad V = L^3 \quad (8.25)$$

となる。3次元の格子振動(フォノン)に対する状態密度を $D(\omega)$ とすると、先ほど求めた N を用いて

$$D(\omega) = \frac{dN}{d\omega} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3} \quad (8.26)$$

となる。フォノンの状態密度を下図 (a) に示し、自由電子の状態密度 (b) と比較する。



フォノン は格子振動なので、その数は N は、原子数 $\times 3$ である。そのため ω には上限があり、それは、

$$N = \frac{V\omega^3}{6\pi^2v^3} \quad (8.27)$$

を逆に解いて、

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} v \quad (8.28)$$

であられる。これを切断周波数、またはデバイ周波数と呼ぶ。

8.5 格子比熱

格子振動によるエネルギー U はモードの数を考慮に入れて

$$U = 3 \int_0^\infty d\omega \hbar\omega D(\omega) f(\omega) = 3 \int_0^\infty d\omega \frac{V\hbar\omega^3}{2\pi^2v^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} = \frac{3V\hbar}{2\pi^2v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (8.29)$$

即ち

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi^2v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (8.30)$$

となる。ここで

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

と変数変換すると

$$U = \frac{3Vk_B^4 T^4}{2\pi^2v^3\hbar^3} \int_0^{\hbar\omega_D/k_B T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (8.31)$$

となる。

$$\frac{\hbar\omega}{k_B T} = \frac{\Theta}{T} \quad (8.32)$$

とおき、

$$\hbar\omega_D = k_B \Theta_D \quad (8.33)$$

でデバイ温度 Θ_D を定義すると、

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (8.34)$$

となる。

$$x_D = \frac{\Theta_D}{T} \quad (8.35)$$

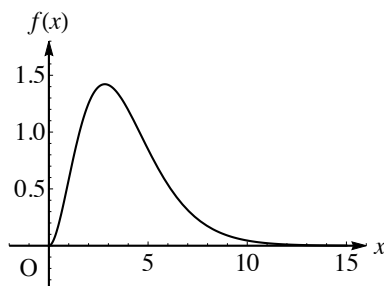
とおけば、

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (8.36)$$

となる。ここで、 $\Theta_D/T \gg 50$ であれば、

$$\int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \simeq \int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15} \quad (8.37)$$

となる。参考までに被積分関数のグラフを与えておく。



Θ_D は数百～数千 [K] なので, $T \sim$ 数 [K] であれば, $\Theta_D/T \gg 50$ となる. これより, 内部エネルギーは低温で

$$U = \frac{3Nk_B T^4 \pi^4}{5\Theta_D^3} \quad (8.38)$$

となるので, 比熱は

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \propto T^3 \quad (8.39)$$

となり, 実験結果を再現する.

[問題 8.1] $\frac{x^3}{e^x - 1}$ を $x = 0$ の周りに 2 次までテイラー展開して近似し, 積分 $\int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$ を実行して, $x_D = \Theta_D/T \ll 1$ のとき, $U = 3NkT$ となることを示せ.

9 強磁性の出現～平均場近似

9.1 相互作用のある場合のイジング・モデル

相互作用の無いイジングモデルでは自発磁化 (外部磁場をゼロにしても残る有限の磁化) は出現しない。しかし現実には自発磁化を持つ物質は存在する。自発磁化が全て同じ方向を向いているものを特に強磁性体と呼ぶ。単体の金属では Fe, Co, Ni がそうである。強磁性体は温度を上げていくとあるところで突然自発磁化をなくす (強磁性-常磁性相転移)。このときの温度をキュリー温度と呼ぶ。

このことは、イジングモデルでスピン間の相互作用を考慮すると説明がつく。最近接のスピン間のみ相互作用が働きその大きさが等しいときに、相互作用が入ったハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = -J \sum_{i \neq j} \sigma_i \sigma_j - \mu H \sum_i \sigma_i \quad (9.1)$$

と書ける。ここで、 σ_i はスピンが磁場と同じ方向を向くとき 1 とし反対の方向を向くとき -1 をとる。 J は交換相互作用と呼ばれパウリの原理により現れる。ハミルトニアンを見ればわかるように、

$J > 0$: スピンが平行のときエネルギーが得 \rightarrow 強磁性

$J < 0$: スピンが反平行のときエネルギーが得 \rightarrow 反強磁性

この系は 1 次元および 2 次元では厳密に解けることがわかっている。しかし 3 次元以上では厳密解が見つからない。以下では平均場近似でこの問題を解くことを考える。

9.2 平均場近似

式 (9.1) のハミルトニアンは、

$$\mathcal{H} = \sum_i \left\{ -J \left(\sum_{j \neq i} \sigma_j \right) - \mu H \right\} \sigma_i \quad (9.2)$$

と書き直せる。ここまでは何も近似していない。ここで以下の近似を行う。本来、 $\sum_{j \neq i} \sigma_j$ の中の σ_j はサイト i の周りのスピンなので i に依存しているはずである。しかしこれをまだ求めていない平均値 $\langle \sigma \rangle$ で置き換えられるとする。これが平均場近似と呼ばれる所以である。そうすると $\sum_{j \neq i} \sigma_j$ は

$$\sum_{j \neq i} \sigma_j \simeq Z \langle \sigma \rangle \quad (9.3)$$

と近似することができる。ここで Z は再隣接の格子点の数である。すると \mathcal{H} は、

$$\mathcal{H} = -\mu H_{eff} \sum_i \sigma_i \quad (9.4)$$

と書きなおせる。ただし、

$$H_{eff} = \frac{JZ}{\mu} \langle \sigma \rangle + H \quad (9.5)$$

したがって、一見相互作用のない場合と同じになる。相互作用の効果は有効磁場 H_{eff} に押し込められているのである。これにボルツマンの方法を適用すると分配関数は、

$$Z_1 = e^{-\beta \mu H_{eff}} + e^{\beta \mu H_{eff}} = 2 \cosh \beta \mu H_{eff} \quad (9.6)$$

で与えられる。磁気モーメントの平均値は $N \mu \langle \sigma \rangle$ で与えられるから、

$$\langle M \rangle = N \mu \langle \sigma \rangle = N \mu \tanh \beta \mu H_{eff} \quad (9.7)$$

ここで H_{eff} をもとにもどすと結局 $\langle M \rangle$ を求める方程式として、

$$\langle M \rangle = N\mu \tanh \left\{ \beta\mu H + \beta \frac{JZ}{N\mu} \langle M \rangle \right\} \quad (9.8)$$

が求まる。われわれは自発磁化 (磁場がないときに有限の磁気モーメントを持つ) にしか興味が無いので、 $H = 0$ で $\langle M \rangle \neq 0$ となる解を探すことにする。そのために $H = 0$ として $X = \frac{\beta JZ}{N\mu} \langle M \rangle$ とおくと上の式は、

$$\frac{kT}{JZ} X = \tanh X \quad (9.9)$$

となる。これは連立方程式、

$$Y = \frac{kT}{JZ} X, \quad Y = \tanh X \quad (9.10)$$

をとくことに等しい。これが $X = 0$ 以外の解を持てばよい。 $Y = \tanh X$ は原点で微係数 1 となるから、 $\frac{kT}{JZ} < 1$ の時、 $X \neq 0$ となる解を持つことになる。つまり、

$$T_C = \frac{JZ}{k} \quad (9.11)$$

とすると、 $T < T_C$ で自発磁化を持ち温度を下げていくと自発磁化は増加して $N\mu$ に近づいていく。一方、 $T > T_C$ では自発磁化は突然消失するのである。

10 理想ボーズ気体

10.1 ボーズ凝縮

ボーズ粒子は1つのエネルギー準位にいくつでも入れるために、温度を下げていくと最もエネルギーの低い状態にほとんど全ての粒子が落ち込む現象が見られるこれをボーズ凝縮と呼ぶ。ボーズ凝縮を起こした粒子は特異な性質を示すことがある。

例えば ${}^4\text{He}$ は、2.2K でボーズボーズ凝縮を起こし超流動と呼ばれる現象を示す。超流動状態になるとあたかも粘性が全く無いかのように細い管を通り抜けたり容器の壁面を登ってよりポテンシャルの低い状態に降りて行ったりする。

また、本来フェルミ粒子である電子が2つの対(クーパー対)で運動し外から見るとボーズ粒子と見なせるようになり、この対がボーズ凝縮を起こしたものが超伝導である。以下では、 ${}^4\text{He}$ を例にボーズ凝縮を解析することにする。

${}^4\text{He}$ が自由量子と見なせるとすると、そのエネルギーは、

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (10.1)$$

とかけ、また状態密度は、

$$N(E) = \frac{V(2m)^{2/3}}{4\pi^2\hbar^3} \sqrt{E} \quad (10.2)$$

とかける。フェルミ粒子と違ってスピンの自由度がかかっていないことに注意。今、 $k=0$ の状態の粒子数を n_0 として、それ以外の状態の粒子数を N' とすると、全粒子数 N は、

$$N = n_0 + N' \quad (10.3)$$

と書ける。ただし n_0 はボーズ分布でエネルギーを0とおく事で、

$$n_0 = \frac{1}{e^\alpha - 1}, \quad \alpha = -\beta\mu \quad (10.4)$$

とかける。ここで $\mu \leq 0$ なので、 $\alpha \geq 0$ である。ボーズ凝縮を起こしたときには、 $n_0 \gg 1$ とならなければいけないので、ボーズ凝縮をおこす条件は、 $\alpha = 0$ となる。

ボーズ分布関数や自由粒子の状態密度 (10.2) を用いると、式 (10.3) はさらに、

$$\begin{aligned} N &= n_0 + \int_0^\infty f(E)N(E)dE = n_0 + \int_0^\infty \frac{N(E)}{e^{\beta(E-\mu)} - 1} dE \\ &= n_0 + \frac{V(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{E^{1/2}}{e^{\beta(E-\mu)} - 1} dE \end{aligned} \quad (10.5)$$

と書ける。

10.2 ボーズ・アインシュタイン積分 (数学的準備)

以下で定義される積分をボーズ・アインシュタイン積分とよぶ。

$$F_\sigma(\alpha) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty \frac{y^{\sigma-1}}{e^{y+\alpha} - 1} dy \quad (10.6)$$

この積分の性質を調べることにする。まず、分母をテイラー展開することで、

$$\begin{aligned} F_\sigma(\alpha) &= \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^\infty e^{-(y+\alpha)} y^{\sigma-1} [1 + e^{-(y+\alpha)} + e^{-2(y+\alpha)} + \dots] dy \\ &= \frac{e^{-\alpha}}{1^\sigma} + \frac{e^{-2\alpha}}{2^\sigma} + \frac{e^{-3\alpha}}{3^\sigma} + \dots = \sum_{n=1}^\infty \frac{e^{-n\alpha}}{n^\sigma} \end{aligned} \quad (10.7)$$

となる。ここで,

$$\int_0^{\infty} e^{-n(y+\sigma)} y^{\sigma-1} dy = \frac{\Gamma(\sigma)}{n^{\sigma}} e^{-n\sigma} \quad (10.8)$$

を用いた。これから以下のことがわかる。(1) ボーズ・アインシュタイン積分は, σ の値にかかわらず α を大きくしていくと $e^{-\alpha}$ に近づき, $\alpha \rightarrow \infty$ で 0 になる, (2) 式 (10.7) で各項は α を大きくすると単調に減少することから, 全体としてもボーズ・アインシュタイン積分は α についての単調減少関数であることである。

α が 0 のときボーズ・アインシュタイン積分は,

$$F_{\sigma}(0) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n^{\sigma}} = \zeta(\sigma) \quad (10.9)$$

となる。ここで $\zeta(x)$ はリーマンのツェータ関数と呼ばれるものであり, $\zeta(3/2) = 2.612$, $\zeta(5/2) = 1.342$ である。

10.3 相転移温度

ボーズ・アインシュタイン積分 (10.6) を用いると式 (10.5) は,

$$N = n_0 + N' = n_0 + V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} F_{3/2}(\alpha) \quad (10.10)$$

とかける。ボーズ凝縮を起こすとき $\alpha = 0$ となるので N' は

最大値 $N'_{max} = 2.612V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$ をとり上の式は,

$$N = n_0 + N'_{max} \quad (10.11)$$

とかける。ボーズ凝縮を起こすためには,

$$N > N'_{max} = 2.612V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (10.12)$$

を満たさなければいけない。そのためボーズ凝縮を起こす温度の最大値が, $N = N'$ の条件から,

$$T_C = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left(\frac{N}{2.612V} \right)^{2/3} \quad (10.13)$$

と求まる。つまり $T < T_C$ でボーズ凝縮が起こることになる。この温度を相転移温度と呼ぶ。

10.4 エネルギーと比熱

エネルギーの平均値は定義から,

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \int_0^{\infty} E n(E) f(E) dE = \frac{2\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{E^{3/2}}{e^{\beta(E-\mu)} - 1} dE \\ &= \frac{3}{2} V k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} F_{5/2}(\alpha) \end{aligned} \quad (10.14)$$

で与えられる。 $T < T_C$ (すなわちボーズ凝縮を起こしているとき) では $\alpha = 0$ なので,

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} V k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \zeta(5/2) \quad (10.15)$$

で与えられる。従って比熱は、

$$C = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{15}{4} V k_B \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right)^{3/2} T^{3/2} \quad (10.16)$$

となり、相転移温度 T_C まで $T^{3/2}$ に比例して温度とともに上昇し、 $T = T_C$ で最大値 $\frac{15\zeta(5/2)}{4\zeta(3/2)} R = 1.972R$ をとる。 $T > T_C$ では徐々に減少して自由粒子の比熱である $\frac{3}{2}$ に近づいていく。