講義資料

http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html?page=statistics

統計力学 (C)

元素戦略MDX研究センター　神谷利夫

物質理工学院材料系　久保田 雄太

第6回第2部　量子統計: エントロピー

フォノンの Helmholtz エネルギー

全粒子数の制限がないフォノンについてHelmholtzエネルギーを導出する場合は、
一つのフォノンモード q_v を $E_n = (n + ½)\hbar\omega_{qv}$ の正準集団と考えると簡単:

分配関数: $Z_{qv} = \exp(-\beta\hbar\omega_{qv}/2) / [1 - \exp(-\beta\hbar\omega_{qv})]$

独立な全モードの分配関数は、各モードの分配関数の積

$Z_{ph} = \Pi_{qv} Z_{qv}$

Helmholtzエネルギー: 体積依存性は $\omega_{qv}(V)$ に入る

$F_{ph}(T, V) = -k_B T \ln Z_{ph} = \Sigma_{qv} \{½\hbar\omega_{qv} + k_B T \ln[1 - \exp(-\hbar\omega_{qv}/k_B T)]\}$

零点振動エネルギー　　有限温度の熱的寄与

フォノンのエントロピー

Helmholtzエネルギー: $F_{ph}(T, V) = \Sigma_{qv} \{½\hbar\omega_{qv}(V) + k_B T \ln[1 - \exp(-\hbar\omega_{qv}(V) / k_B T)]\}$

$x_{q_\nu} = \hbar\omega_{q_\nu}/k_B T$とおいて

$$S_{ph} = -\left(\frac{\partial F_{ph}}{\partial T}\right)_V = k_B \sum_{q_\nu} \left[\frac{x_{q_\nu}}{\exp(x_{q_\nu})-1} - \ln\left[1 - \exp(-x_{q_\nu})\right]\right]$$

平均占有数 $n_{q_\nu} = \frac{1}{\exp(x_{q_\nu})-1}$を使うと

$$S_{ph} = k_B \sum_{q_\nu} \left[(n_{q_\nu} + 1)\ln(n_{q_\nu} + 1) - n_{q_\nu} \ln n_{q_\nu}\right]$$

独立な多電子系のエントロピー

全電子数一定の制限があるため、大正準統計を使うほうが簡単:

この状態の大分配関数: $\boldsymbol{Z_{G,i} = \sum_{n=0,1} e^{\beta n(\mu - e_i)} = 1 + e^{-\beta\varepsilon_i}}$ $\qquad \varepsilon_i = e_i - \mu$

グランドポテンシャル: $\Omega_{G,i} = -k_B T \ln Z_{G,i}$

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} = k_B \ln\left(1 + e^{-\beta\varepsilon_i}\right) + \frac{\varepsilon_i}{T}\frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{1+e^{-\beta\varepsilon_i}}$$

占有数 $f_i = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{1+e^{-\beta\varepsilon_i}} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_i}+1}$ **を使うと** $\ln\left(1 + e^{-\beta\varepsilon_i}\right) = -\ln(1-f_i), \frac{\varepsilon_i}{T} = k_B \ln\frac{1-f_i}{f_i}$

$$S_i = -k_B \ln(1-f_i) + k_B f_i \ln\frac{1-f_i}{f_i} = -k_B[f_i \ln f_i + (1-f_i)\ln(1-f_i)]$$

$$\boldsymbol{S_{el} = -k_B \sum_i [f_i \ln f_i + (1-f_i)\ln(1-f_i)]}$$

いろいろなエントロピー表現

- **Boltzmannエントロピー** $S_B = k_B \ln W$ W: 微視的状態の配置数

$$W = \frac{N!}{\prod n_i!} \Rightarrow \ln W = \ln N! - \sum \ln n_i! \cong N \ln N - N - \sum (n_i \ln n_i - n_i)$$

- **Gibbsエントロピー** $S_G \equiv S_B \cong -N k_B \sum p_i \ln p_i$ $p_i = n_i/N$: 占有率
- **Shannonエントロピー (情報エントロピー)**

$$S_S \cong -\sum p_i \ln p_i$$

p_i: 事象 i の確率

- **Boltzmann分布** $p_i = \frac{1}{Z}\exp(-e_i/k_B T) \Rightarrow S_G = (U - F)/T$ **を復元**

(注: 本講義ではこの関係からBoltzmannの原理 S_B を導出した)

- **FD統計では** n_i **は平均占有数だが、[0,1] なので占有確率に等しい**

$$S_{el} = -N k_B \sum p_i \ln p_i$$

- **BE統計では** n_i **は平均占有数なので、**
  S_G**の** p_i**に占有率を使うと、Bose粒子のエントロピーに等しくなる**