# 統計力学 (C) 講義資料

## 第1回 イントロダクションと講義の概要

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |
|  |  |  |  |

### 1.4 課題回答

**課題1 (2023/10/13)**

3つのエネルギー の状態を取りうる 個の粒子がある系を考えます。この系が温度 の熱平衡状態にあるとき、 を取る粒子数の平均値 を求めましょう。

**解説:** 熱平衡状態にある系において、各エネルギー状態にある粒子の数は**正準分布**に従います。正準分布は、ある微視的状態が実現する確率が、その状態のエネルギー に応じて に比例するというものです。ここで は逆温度と呼ばれ、 はボルツマン定数です。

まず、系の**分配関数**  を計算します。分配関数は、すべての可能な状態のボルツマン因子の和として定義されます。

本課題の場合、エネルギー状態は の3つなので、

となります。

次に、各エネルギー状態 を取る粒子の数 の平均値を求めます。これは、全粒子数 に、その状態が実現する確率を乗じることで得られます。状態 が実現する確率は、ボルツマン因子を分配関数で割ることで正規化されます。

したがって、各エネルギー状態にある粒子の平均値は以下のようになります。

最後に、系の**平均エネルギー**  は、各エネルギー状態のエネルギーにその状態にある粒子の平均数を乗じて合計することで求められます。

この は、統計力学と熱力学を結びつける重要なパラメータです。温度 が低いほど は大きくなり、エネルギーの低い状態が優先的に占有されます。逆に温度 が高いほど は小さくなり、エネルギー状態の占有確率は均等に近づきます。

# 第2回 古典統計力学の応用と限界

## 2.1 分布関数から物理量を求める方法

統計力学の基本的な目標の一つは、微視的な情報（粒子の位置や運動量、エネルギー準位など）から巨視的な物理量（温度、圧力、比熱、磁化など）を導き出すことです。そのための主要なアプローチをいくつかご紹介します。

1. **全粒子数の条件から分配関数 を計算する** 系の分配関数 は、すべての可能な微視的状態の重み付き和として定義されます。この が計算できれば、そこから様々な熱力学量を導出することが可能になります。例えば、正準集団における分配関数は、各エネルギー状態 に対してボルツマン因子 を合計することで得られます。
2. **統計平均として物理量 を導出する** 任意の物理量 の平均値 は、各状態での物理量 にその状態の実現確率 を乗じて合計することで求められます。
* 古典統計力学では、位相空間における積分として表現されます。
* 最も基本的な例として、**平均エネルギー**  が挙げられます。
1. **分配関数の微分として物理量を導出する** 分配関数 は系のすべての状態の情報を含んでいるため、これを適切な変数で微分することで、多くの熱力学量が得られます。この方法は非常に強力で、計算を効率化します。
	* **平均エネルギー** : 正準分配関数 が で与えられるとき、平均エネルギーは を用いて以下のように表されます。
	* スライドに提示された式は、 の形でしたが、 を用いるのが一般的です。
	* N個の独立な粒子を考える場合、全系の分配関数は1粒子分配関数 を用いて となるため、この形が使われることもあります。
	* **(平均) 粒子数** : 大正準集団では、粒子数も変動するため、大分配関数 を用います。化学ポテンシャル と活量 を用いると、平均粒子数 は以下のように導出できます。
	* スライドの数式は少し異なり、dN/dEi の項を含んでいますが、これは分配関数の定義の微分とは異なります。正しくは、$\frac{dZ}{dE\_i}$ではなく、 の形になるはずです。 スライドの式は、恐らく$\frac{\partial Z}{\partial \beta}$の途中計算あるいは特定の文脈での表現と考えられます。
	* このスライドの数式は、平均粒子数ではなく、例えば平均エネルギーの導出中に現れる中間項か、あるいは分極に関する項と混同されている可能性があります。正確な表現は、大正準集団の項目で改めて説明します。
	* **(平均) 分極** : 磁場 中の磁気モーメント を持つ系を考える場合、ハミルトニアンに の項が含まれます。このとき、平均分極（平均磁気モーメント）は、分配関数 を磁場 で微分することで得られます。
	* スライドに提示された式は、平均分極が磁場 の微分として得られることを示唆しています。
2. **自由エネルギーの微分として物理量を導出する** 自由エネルギーは、分配関数から直接導かれる熱力学ポテンシャルです。ヘルムホルツ自由エネルギー は、正準分配関数 を用いて以下のように定義されます。
* この自由エネルギーを他の熱力学変数（体積 、温度 、粒子数 など）で微分することで、系の様々な物性を得ることができます。
	+ **圧力** :
	+ **エントロピー** :
	+ **体積弾性率** : 体積弾性率 は、体積 の変化に対する自由エネルギーの変化の二次導関数として定義されます。
	+ ここで です。これを で2階微分することで体積弾性率が得られます。

これらの方法を駆使することで、多種多様な系の物理量を統計力学的に解析することが可能になります。

## 2.2 イジング模型: 2準位モデル (古典論)

イジング模型は、統計力学において磁性体や相転移現象を理解するための最も単純かつ重要なモデルの一つです。ドイツの物理学者エルンスト・イジングが1925年に提案しました。彼は当初、自身の博士論文のためにこのモデルを研究しましたが、一次元イジング模型に相転移がないことを示し、失望したと伝えられています。しかし、後にオンサーガーが二次元イジング模型の厳密解を導き、相転移が存在することを示したことで、このモデルの重要性が再認識されました。

ここでは、その最も基本的な形である**2準位モデル**（または**独立スピンモデル**）について考えてみましょう。

* **モデルの概要**: このモデルでは、結晶格子点に古典的なスピンが存在すると仮定します。それぞれのスピンは他のスピンとは独立に振る舞い、外部磁場 の存在下で上向き (+) か下向き (-) の磁気モーメントのいずれかを取るとします。
* **エネルギー準位**: 外部磁場 中のスピン のエネルギーは で与えられます。したがって、2準位モデルでは、スピンの状態に応じた2つのエネルギー準位が存在します。
	+ 上向きスピン () のエネルギー:
	+ 下向きスピン () のエネルギー:
* **確率の計算**: 温度 の熱平衡状態において、粒子数 （つまり1つのスピン）を持つ系の統計平均を正準集合で考えます。各エネルギー準位 を取る確率 は、正準分布に従います。
* ここで です。 具体的には、
	+ エネルギー を取る確率 :
	+ エネルギー を取る確率 :
* **磁気モーメントの統計平均**: 物性 の平均値 は、各状態での とその確率 を用いて計算されます。
* このモデルにおける平均磁気モーメント は、 と を用いて次のように計算されます。
* ここで、 と を使うと、
* この 関数は、**Langevin関数**の特殊な形とも見なせます（後述の電気分極率のLangevin関数とは少し異なりますが、類似の物理現象を記述します）。
* **極限における振る舞い**:
	+ **低温・高磁場極限 ()**: 温度が非常に低いか、磁場が非常に強い場合、 となります。
	+ これは、すべてのスピンが磁場の方向に完全に整列することを示しています。
	+ **高温・低磁場極限 ()**: 温度が非常に高いか、磁場が非常に弱い場合、 の近似が使えます。
	+ この式は、磁化率が温度に反比例することを示しており、**キュリーの法則** ($ /T $) に対応します。これは、物質の磁化が外部磁場に比例し、温度が上昇すると乱雑な熱運動によって磁化が弱まることを意味します。

### 2.3 なぜ比熱 の計算ばかりしているのか

統計力学の講義で比熱の計算が頻繁に出てくることに疑問を感じるかもしれません。その理由を熱力学の観点から考えてみましょう。

私たちが実験的に測定できる物理量は、系に何らかの**刺激**を与え、それに対する系の**応答**を観測することで得られるものがほとんどです。例えば、熱量（刺激）を与えたときの温度変化（応答）の大きさが比熱として現れます。

熱力学の**第一法則**は、エネルギー保存の法則であり、系の内部エネルギー の変化 は、系に与えられた熱量 と系が外部にした仕事 によって決まると述べます。

定積過程 () での熱力学第一法則は、 となります。ここで、内部エネルギー は温度 と体積 の関数であるとすると、 と書けます。

定積過程においては ですので、

これと を比較すると、**定積比熱**  の定義が得られます。

つまり、 は、定積条件下で系に熱を与えたときの温度上昇のしやすさを表す量であり、内部エネルギーの温度依存性を直接反映しています。

比熱が重要であるもう一つの理由は、他の熱力学量の計算に欠かせないからです。

* **内部エネルギー** : が分かれば、内部エネルギーの温度依存性を求めることができます。
* **エントロピー** : エントロピー は、熱容量を温度で割って積分することで得られます。
* ここで、 は絶対零度でのエントロピーです。熱力学第三法則によれば、 です。
* **ヘルムホルツ自由エネルギー** : ヘルムホルツ自由エネルギーは で定義されます。したがって、 と が分かれば も計算できます。
* このように、比熱 は、系の内部エネルギーやエントロピー、自由エネルギーといった基本的な熱力学量の温度依存性を決定するために不可欠な物理量なのです。そして、これらの熱力学量は、系の安定性や平衡条件、様々な物性を理解するための鍵となります。

### 2.4 イジング模型: 2準位モデルの比熱 (ショットキー比熱)

前のセクションで計算した平均エネルギー を用いて、イジング模型の2準位モデルにおける定積比熱 を導出してみましょう。ここでは、スピンが外部磁場 の中にある場合を考えます。スライドでは も使われていますが、ここでは に統一します。

平均エネルギーは次式で与えられました。

定積比熱 は、平均エネルギーを温度 で微分することで定義されます。

ここで、 なので、 より、 です。

 を用いて、

 なので、

したがって、定積比熱は次のようになります。

この比熱は、温度 の関数として特徴的なピークを持つため、**ショットキー比熱 (Schottky heat capacity)** と呼ばれます。

* **ショットキー比熱の振る舞い**:
	+ **低温極限 (、すなわち )**: が非常に大きくなるため、分子の と分母の を比べると、 は に比例して指数関数的に減少します。
	+ これは、絶対零度において比熱がゼロになるという**熱力学第三法則**と一致します。古典統計力学の限界の一つが、低温での比熱の振る舞いを説明できない点でしたが、2準位系では量子的な離散エネルギー準位を暗黙的に扱っているため、この問題はクリアされます。
	+ **高温極限 (、すなわち )**: この場合、 と近似できます。
	+ この式は で となります。 ショットキー比熱は、エネルギー準位が離散的である場合に特有の現象で、温度が低いと粒子は最低エネルギー状態に凍結し、温度が非常に高いとすべての準位が等しく占有され、どちらの場合もエネルギーを吸収しにくくなるため比熱は0に近づきます。中間的な温度で、エネルギー準位間の遷移が活発になることでピークが現れます。これは、古典統計力学の**エネルギー等分配則が成立しない**例として非常に重要です。

### 2.5 古典統計力学におけるエネルギー等分配則の理由

**エネルギー等分配則 (Equipartition Theorem)** は、古典統計力学の非常に重要な結果であり、熱平衡状態にある系において、エネルギーが自由度ごとにどのように分配されるかを述べています。この法則によれば、ハミルトニアン（全エネルギー）が二次形式で表される各自由度には、平均で のエネルギーが割り当てられます。

**導出**: ある自由度 の運動エネルギーが の形をしている場合を考えます（ は一般化座標または一般化運動量を表します）。この自由度に関する分配関数 は、

これはガウス積分の形をしており、 を用いると、

となります。

この自由度 に関する平均エネルギー は、分配関数 を で微分することで得られます。

まず を計算します。

これを で微分します。

したがって、

このように、エネルギーが に比例する形の自由度には、平均で のエネルギーが分配されることが示されました。

**等分配則が適用される自由度の例**: \* **並進運動**: 粒子の運動エネルギーは、各デカルト座標方向の運動量 に対して の形をしています。それぞれが1つの自由度とみなされ、 ずつ割り当てられます。 \* **調和振動子**: 1次元の調和振動子は、運動エネルギー とポテンシャルエネルギー の両方を持ちます。それぞれが独立した自由度とみなされ、合計で が割り当てられます。 \* **回転運動 (極座標)**: 粒子の回転運動エネルギーも、適切な一般化運動量 に対して二次形式で表すことができます。例えば、2次元回転のエネルギーは （ は慣性モーメント）の形をしています。3次元回転では、ハミルトニアンは のようになり、各運動量項に対して が割り当てられます。

**歴史的背景**: 等分配則は19世紀後半にジェームズ・クラーク・マクスウェルやルートヴィッヒ・ボルツマンによって発展させられました。しかし、この法則は低温での固体の比熱（デュロン・プティの法則からの逸脱）や、多原子分子の比熱の異常（振動自由度の凍結）を説明できないという深刻な問題（**比熱の危機**）を抱えていました。これらの問題は、20世紀初頭に量子力学が導入されるまで解決されず、量子力学の必要性を示す重要な証拠となりました。

## 2.6 固体の比熱: 古典統計 (アインシュタインモデル)

固体の比熱に関する古典統計力学の破綻は、量子力学の誕生に大きな影響を与えました。デュロン・プティの法則は高温ではよく一致するものの、低温では実験と合わないという問題がありました。アインシュタインは、この問題を解決するために量子論的なアプローチを導入しました。

### 2.6.1 格子振動の古典アインシュタインモデル

まず、アインシュタインモデルの古典論的なアプローチを見てみましょう。 **アインシュタインモデルの仮定**: \* 固体中の各原子は、それぞれが独立に、同じ角振動数 で調和振動していると近似します。 \* 各原子は の3方向で独立に振動すると考えます。

原子1つ、1自由度（例えば 方向）あたりのエネルギーは、1次元調和振動子のハミルトニアンで与えられます。

ここで は運動量、 は変位、 は原子の質量です。

この1自由度あたりの分配関数 を計算します。

これは2つのガウス積分の積として計算できます。

これを用いて、

次に、この1自由度あたりの平均エネルギー を計算します。

したがって、

この結果は、等分配則によれば運動エネルギー項 とポテンシャルエネルギー項 のそれぞれに ずつ割り当てられるため、合計で となることと一致します。

### 2.6.2 デュロン・プティの法則

1モルの固体には 個のアボガドロ数 (原子数) の原子が含まれます。各原子は の3方向で独立に振動すると考えられるため、全部で 個の独立な調和振動子があるとみなせます。 したがって、1モルの固体の全内部エネルギー は、

ここで、 を気体定数とすると、

定積モル比熱 は、この内部エネルギーを温度 で微分することで定義されます。

気体定数 なので、

この結果は、1819年にフランスの物理学者ピエール・ルイ・デュロンとアレクサンドル・テレーズ・プティによって経験的に見出された**デュロン・プティの法則**と一致します。この法則は「**固体のモル比熱は、構成元素の種類や温度に依存せず、およそ で一定である**」というものです。室温付近では多くの金属などで実測とよく一致します。

### 2.6.3 デュロン・プティの法則の限界

しかし、デュロン・プティの法則には深刻な問題がありました。 \* **熱力学第三法則との矛盾**: エントロピー は比熱 を用いて で計算されます。もし が低温でも で一定であると仮定すると、積分は発散してしまいます。

これは、「絶対零度において、完全な結晶のエントロピーはゼロである」という**熱力学第三法則** ( で ) と矛盾します。 \* **実測との乖離**: 実際には、固体の比熱は低温で急激に減少し、 で となります。特に、誘電体や半導体の比熱は低温で温度の3乗に比例する（）**デバイの則**に従うことが知られています。デュロン・プティの法則は、このような低温での振る舞いを全く説明できませんでした。

これらの問題は、古典統計力学が「エネルギー準位が連続的である」と仮定していることに起因します。アインシュタインは1907年、この問題を解決するために、固体中の原子の振動エネルギーが**量子化**されているという大胆な仮説を導入しました。これが量子統計力学の発展の重要な一歩となりました。

## 2.7 2原子分子気体: 重心運動と相対運動

多原子分子の熱力学的性質を理解するためには、その運動を適切に記述する必要があります。2原子分子の場合、その運動は大きく**重心の運動**と**重心を中心とした相対運動**に分離することができます。

### 2.7.1 運動の分離

原子A（質量 、位置 、速度 ）と原子B（質量 、位置 、速度 ）からなる2原子分子を考えます。

* **重心の運動**: 分子全体の質量 と重心の位置 、重心の速度 を定義します。
* 重心の運動方程式は、分子にかかる全外力 を用いて表されます。
* この重心の運動は、質量 の単一粒子が理想気体として振る舞う場合と同様に扱うことができます。
* **重心を中心とした相対運動**: 相対位置 と相対速度 を定義します。また、**換算質量**  を導入します。
* 相対運動の方程式は、原子間の相互作用力 と外力によって記述されます。
* **運動エネルギーの分離**: 分子全体の運動エネルギー は、重心運動のエネルギー と相対運動のエネルギー の和として分離できます。
* ここで、 は重心の並進運動エネルギー、 は重心に対する相対運動のエネルギーです。

### 2.7.2 分子の自由度

 個の原子からなる分子の場合、分子全体の自由度の総数は です（各原子が3つのデカルト座標方向の運動を持つため）。これらの自由度は、重心運動、回転運動、分子内振動運動に分類されます。

* **重心運動の自由度**: 分子全体の重心の並進運動は、 の3方向を持つため、常に**3**つの自由度があります。
* **分子の回転の自由度**:
	+ **棒状分子（直線分子）**: 2原子分子やCOなどの直線分子の場合、結合軸周りの回転は慣性モーメントが非常に小さいため、量子力学的には励起されにくく、実質的な回転自由度は結合軸に垂直な2方向のみとなります。したがって、回転自由度は**2**です。
	+ **非棒状分子（非直線分子）**: HOなどの非直線分子の場合、3つの主軸周りの回転が可能であるため、回転自由度は**3**です。
* **分子内振動の自由度**: 分子全体の自由度 から重心運動と回転運動の自由度を引いた残りが、分子内振動の自由度となります。
	+ **2原子分子 ()**: 重心運動: 3 回転運動: 2 (棒状分子) 振動自由度:
	+ **の棒状分子**: 重心運動: 3 回転運動: 2 振動自由度:
	+ **の非棒状分子**: 重心運動: 3 回転運動: 3 振動自由度:

これらの自由度の分離は、分子の分配関数を計算する上で非常に重要となります。それぞれの運動モードが独立であると仮定できる場合、全分配関数を各モードの分配関数の積として表すことができます。

### 2.7.3 極座標でのラグランジアンとハミルトニアン

分子の回転運動や振動運動を記述するために、デカルト座標系よりも極座標系を用いる方が便利な場合があります。ここでは、一般的に極座標におけるラグランジアンとハミルトニアンの導出について復習します。

**デカルト座標と極座標の変換**: 3次元空間におけるデカルト座標 と極座標 の関係は以下の通りです。

（スライドでは となっていますが、物理学では一般的に 軸を極軸としますので、ここでは一般的な定義 を採用します。この変更は最終的な運動エネルギーの形に影響を与えませんが、座標変換式は統一的に扱われるべきです。）

**速度ベクトルの成分**: を計算し、 を求めると、以下のようになります。

（スライドの式 は誤りです。これは速度の二乗 ではなく、位置ベクトルの二乗 の形に、微分項が不適切に混ざっています。）

**ラグランジアン** : 質量 の粒子に対するラグランジアン （ は運動エネルギー、 はポテンシャルエネルギー）は、極座標では次のようになります。

ここから、一般化運動量 を定義できます。

**ハミルトニアン** : ハミルトニアン は、一般化運動量と一般化座標を用いて、運動エネルギー とポテンシャルエネルギー の和として表現されます。

このハミルトニアンの形は、分子の回転運動（第2項と第3項）や振動運動（第1項）を扱う上で非常に役立ちます。特に、2原子分子の相対運動のハミルトニアンは、重心からの距離 を固定した回転運動と、距離 が変化する振動運動に分けて考えることができます。

## 2.8 2原子分子気体の分配関数

2原子分子気体の全分配関数は、その運動エネルギーが重心運動、回転運動、振動運動に分離できることを利用して、それぞれの分配関数の積として表すことができます。

ここで、 \* : 重心（並進）運動の分配関数 \* : 回転運動の分配関数 \* : 振動運動の分配関数

### 2.8.1 重心運動の分配関数

重心の並進運動のエネルギーは で与えられます。ここで は重心の運動量、 は分子全体の質量です。 古典統計力学では、この分配関数は位相空間での積分として計算されます。

体積 の容器に入っているとすると、位置の積分は となります。運動量の積分は3次元ガウス積分です。

これは理想気体の分配関数と同じ形です。

### 2.8.2 回転運動の分配関数

2原子分子の回転運動は、慣性モーメント を持つ剛体回転子としてモデル化できます。重心からの距離を と固定した場合の相対運動のハミルトニアンは、極座標表示で回転エネルギーのみを含みます。

ここで、 は慣性モーメントで、2原子分子の場合は です。 回転運動の分配関数は、角度座標 とそれに対応する一般化運動量 の位相空間積分で計算されます。

運動量の積分はガウス積分です。

したがって、

角度積分を実行します。 と なので、

### 2.8.3 振動運動の分配関数

2原子分子の振動運動は、1次元調和振動子としてモデル化できます。エネルギーは です。 古典統計力学では、振動運動の分配関数は、前述の固体の比熱のアインシュタインモデルと同様に計算できます。

ただし、通常、振動運動はエネルギー準位間隔が大きく、高温でないと励起されないため、古典近似が適用できない場合が多いです。量子統計力学では、これは離散的なエネルギー準位として扱われ、別の形になります。したがって、ここで古典近似を用いると、実験結果と合わなくなることが多いため、注意が必要です。

### 2.8.4 全体の分配関数と熱力学量

 個の独立な2原子分子がある場合、全系の分配関数 は、1分子の分配関数 の 乗を で割ることで得られます（分子が区別できない場合）。

（ただし、ここではの古典近似が適切ではない可能性があることを念頭に置きます。）

これから、ヘルムホルツ自由エネルギー を計算できます。

Stirlingの公式 を用いると、

この を用いて、圧力 や平均エネルギー を導出できます。

* **圧力** :
* なので、 です。
* これは**理想気体の状態方程式**です。2原子分子であっても、重心運動は理想気体と同じ振る舞いをすることを示しています。
* **平均エネルギー** :
* 各成分の平均エネルギーは、等分配則から導出できます。
	+ 重心運動（並進）: 3自由度
	+ 回転運動: 2自由度
	+ 振動運動: 1自由度 （運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの2つの二次形式の項があるため） したがって、1分子あたりの古典平均エネルギーは、
	+ 全系の平均エネルギーは 倍して、
	+ この場合、定積比熱 となります。

**古典統計力学の限界と比熱**: しかし、実際の2原子分子（例えばH, N, Oなど）の比熱を測定すると、低温では （並進のみ）、室温付近では （並進+回転）、高温で初めて （並進+回転+振動）に近づくことが知られています。これは、量子力学的な効果により、回転や振動のエネルギー準位が離散的であり、低温ではそれらの自由度が「凍結」して励起されないためです。古典統計力学は、エネルギーを連続量とみなすため、この「自由度の凍結」を説明できません。ここでも、量子統計力学の重要性が示唆されます。

## 2.9 極性気体の電気分極率

前のセクションでは分子の運動を扱いましたが、ここでは分子が電場中でどのように振る舞うかを統計力学的に考察します。**極性気体**とは、HFやHOのように、分子内に電気双極子モーメント を持つ分子で構成される気体のことです。COやHのような**無極性気体**とは異なり、電場を印加すると分子が配向し、分極が生じます。

### 2.9.1 電場中の電気双極子

電場 中にある電気双極子モーメント を持つ分子のポテンシャルエネルギー は、

で与えられます。 電場 が 軸方向に印加されている場合、 となります。電気双極子モーメント が 軸となす角度を とすると、 となります。 したがって、ハミルトニアンの双極子ポテンシャル部分は、

となります。

### 2.9.2 平均分極

1分子あたりの平均分極 （ 方向の双極子モーメントの平均値）を計算します。これは、各角度状態における に、その状態が実現する確率を乗じて積分することで得られます。 確率はボルツマン因子 に比例します。角度座標の体積素片は です。

ここで 積分は分子の周方向の対称性から となり、分子・分母で相殺されます。 積分変数変換を行います。 と置くと、 です。 のとき 、 のとき なので、

ここで、 と置くと、

分母の積分は、

分子の積分は、部分積分 を用いて計算できます。

したがって、平均分極は、

この括弧内の関数 は**Langevin関数 (Langevin function)** と呼ばれます。ポール・ランジュバンが1905年に強磁性体のモデルを構築する際に導入しました。

### 2.9.3 全分極 と誘電率

単位体積中の双極子モーメントの合計である**全分極**  は、分子数密度 に1分子あたりの平均分極 を乗じることで得られます。

ここで です。

* **Langevin関数の振る舞い**:
	+ **低温・高電界極限 ()**: となるため、 となります。
	+ これは、すべての分子双極子が電場方向に完全に整列し、飽和分極が生じることを意味します。
	+ **高温・低電界極限 ()**: とテイラー展開できます。 したがって、 となります。
	+ この場合、分極 は電場 に比例します。
* **誘電感受率 と誘電率** : 誘電感受率 は、 の関係で定義されます。高温・低電界極限では、
* この関係は、 となっており、**キュリーの法則**（磁性体の場合）と同様に温度に反比例する振る舞いを示します。 物質中の電束密度 は、真空誘電率 と分極 を用いて と書かれます。また、 とも書けるため、
* 高温・低電界極限では、
* これは、誘電率が温度に依存することを示しており、極性分子を持つ物質の誘電特性を理解する上で重要です。

## 2.10 大正準集団の統計

これまで、粒子数 が一定の系（正準集団）や、エネルギー が一定の系（小正準集団）について議論してきました。しかし、実際の化学反応系や相転移現象、半導体中の電子のように、系と外部との間で粒子もエネルギーも自由に出入りする**開放系**を扱う場合、粒子数も変動します。このような系を記述するために導入されるのが**大正準集団 (Grand Canonical Ensemble)** です。

### 2.10.1 大正準集団の定義と導出

**定義**: 大正準集団とは、体積 、温度 、そして**化学ポテンシャル**  が一定に保たれた統計集団です。系は、外部（熱浴と粒子貯蔵槽）とエネルギーおよび粒子を自由に交換できます。

**導出の考え方**: 正準分布の導出と同様に、M個の（粒子数とエネルギーが変動する）系Aを集めて、全体として小正準集団Gを作ると考えます。 \* 全体の系Gは、全粒子数 、全エネルギー 、全体の体積 が一定です。 \* 各系の状態は、粒子数 とその粒子数における微視的状態 （エネルギー ）で指定されます。 \* 各 の状態をとる系の数 があります。

この配置の数 は、異なる状態の系が 個の集団に配置される組み合わせの数として与えられます。

この を最大化することで、最も実現しやすい分布（平衡分布）が得られます。その際、以下の**制約条件**が課されます。 1. **系の総数一定**:

2. **全エネルギー一定**:

3. **全粒子数一定**:

Stirlingの公式 を用いて を計算し、ラグランジュの未定乗数法を適用します。

未定乗数 を用いて、関数 を定義します。

各 について を偏微分し、ゼロと置きます。

ここで、制約条件1から なので、

よって、 となります。 状態 を取る系の確率 は、

となります。これが**大正準分布**です。

### 2.10.2 大分配関数 と化学ポテンシャル

分母の総和は**大分配関数 (Grand Partition Function)** と呼ばれます。

したがって、大正準分布は次のようになります。

ここで、未定乗数 と は物理的な意味を持ちます。

\* であることは、正準集団の場合と同様に導出されます。

\* は**化学ポテンシャル**  に関係します。具体的には、 と置くと、物理的に意味のある関係が得られます。

この置き換えにより、大正準分布と大分配関数は次のようになります。

あるいは、活量 を用いると、

ここで、 は、粒子数 が固定された正準集団の分配関数 に対応します。

### 2.10.3 大分配関数からの熱力学量

大分配関数 からも、正準分配関数と同様に様々な熱力学量を導出できます。 を計算してみましょう。

ここで、 と は体積 に依存するため、完全な微分は複雑になります。 スライドにあるように、体積一定で と が変化する場合を考えます。

計算を実行すると、

スライドの式 は、 を変数としたものです。

この関係は、熱力学におけるギブズ-デュエムの関係式と比較することで、**圧力**  と大分配関数を結びつけることができます。 熱力学の関係式 を用います。 ここで、 と の関係を用いると、

熱力学の関係式と比較すると、以下の重要な関係が導かれます。

この式は、大分配関数が圧力と体積の積 に関係することを示しています。

### 2.10.4 グランドポテンシャル

大正準集団の特性関数として、**グランドポテンシャル (Grand Potential)** が定義されます。グランドポテンシャルは、ヘルムホルツ自由エネルギー と化学ポテンシャル の関係から定義される熱力学ポテンシャルであり、粒子数 が変動する開放系を記述するのに適しています。

先に導出した関係式 を用いると、グランドポテンシャルは次のようになります。

そして、この定義から、

となります。これは、グランドポテンシャルが圧力と体積の負の積に等しいという非常に重要な関係です。

**グランドポテンシャルの微分関係式**: は の関数であるため、 は以下のように書けます。

この関係から、様々な熱力学量を導出することができます。 \* **粒子数** :

\* **圧力** :

\* **エントロピー** :

このように、大分配関数とグランドポテンシャルは、粒子数が変動する系（例えば半導体や化学反応系）の物性を解析するための強力なツールとなります。

## 2.11 量子統計力学への導入

### 2.11.1 シュレーディンガー方程式と固有状態

古典統計力学の限界（低温での比熱問題、自由度の凍結など）は、物理学者が量子力学の必要性を認識するきっかけとなりました。量子統計力学では、系の微視的状態を記述するために、古典的な位相空間の概念ではなく、**シュレーディンガー方程式の固有状態**を用います。

**解析力学: ハミルトン方程式**: 量子力学への移行を理解するためには、まず古典力学のより洗練された形式である解析力学、特にハミルトン形式を理解することが重要です。 系の状態は、一般化座標 とそれに共役な一般化運動量 で記述されます。ハミルトニアン は系の全エネルギーを表し、ハミルトンの運動方程式は以下のようになります。

デカルト座標では、ハミルトニアンは通常、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和として与えられます。

**量子化**: 古典力学から量子力学への移行は「量子化」と呼ばれます。これは、古典的な物理量（特に座標と運動量）を**演算子**に置き換え、それらの間に特定の**交換関係**を課すことで行われます。 \* **ハイゼンベルクの不確定性原理**: 共役な物理量（例えば位置 と運動量 ）は同時に正確に測定できないという原理です。

ここで はディラック定数です。 \* **正準交換関係**: 量子力学では、共役な座標演算子 と運動量演算子 の間に以下の交換関係が成り立ちます。

（スライドの式 は演算子記号が省略されています。） この量子化では、位置演算子 は単に とし、運動量演算子 は微分演算子 と置き換えるのが一般的です。

**シュレーディンガー方程式**: 古典的なハミルトニアンを量子力学的な演算子に置き換えることで、**ハミルトニアン演算子**  が得られます。 例えば、1つの粒子に対する古典的ハミルトニアン は、

となります。 そして、このハミルトニアン演算子を波動関数 に作用させることで、時間に依存しない**シュレーディンガー方程式**が得られます。

この方程式は、系のエネルギー固有値 と、それに対応する固有関数 （波動関数）を決定するものです。

\* **エネルギー固有値** : 系の取りうる離散的なエネルギー値。

\* **固有関数** : そのエネルギー状態における粒子の空間的な分布を示す波動関数。

これらの組 を**固有状態**と呼びます。量子統計力学では、この固有状態が微視的状態の基本単位となります。

### 2.11.2 固有状態とエネルギー固有値の例

様々な物理系に対してシュレーディンガー方程式を解くことで、固有状態とエネルギー固有値が得られます。

\* **自由並進運動（箱の中の粒子）**: 箱の中を自由に運動する粒子（無限に深い井戸型ポテンシャル）は、運動量 や波数 で記述され、エネルギーは連続的ですが、箱の大きさに応じて離散的な値を取ります。

\* **1次元調和振動子**: 古典的な調和振動子（ポテンシャルエネルギー ）のエネルギー固有値は、

このエネルギーは**離散的**であり、最低エネルギー（零点エネルギー）は で です。これは古典力学では存在しない、量子力学特有の現象です。 \* **3次元井戸型ポテンシャル**: 立方体の箱に閉じ込められた粒子のエネルギー固有値は、3つの量子数 で指定されます。

\* **水素原子**: クーロンポテンシャル中の電子のエネルギー固有値は、主量子数 のみに依存します。

ここで はリュードベリ定数です。 さらに、軌道角運動量量子数 、磁気量子数 、スピン量子数 など、他の「良い量子数」によって固有状態が指定されます。

これらの例からわかるように、量子力学ではエネルギー準位が**離散的**であり、特定の量子数によって各状態が一意に記述されます。この離散的なエネルギー準位こそが、古典統計力学が説明できなかった現象（比熱の凍結など）を理解する鍵となります。

### 2.11.3 量子統計力学における等確率の原理

前述の通り、量子力学では不確定性原理により、古典的な位相空間の「点」で微視的状態を記述することができません。代わりに、シュレーディンガー方程式の**固有状態**が微視的状態の基本表現となります。

**量子統計力学の等確率の原理**: 「**系のとりうるすべての量子力学的固有状態は、等しい確率で出現する**」

この原理は、「等重率の原理」とも呼ばれます。小正準集団を考える場合、エネルギーが と の間にあるすべての固有状態が等しい確率で現れると仮定します。

この量子統計力学における等確率の原理は、古典統計力学の位相空間における等確率の原理を、量子力学的な記述に置き換えたものです。この置き換えにより、正準理論や大正準理論のフレームワークは、古典統計力学で用いた式中のエネルギー を、対応する量子力学のエネルギー固有値 に置き換えるだけで、量子統計力学にもそのまま適用できます。

## 2.12 正準集団の統計: 量子統計力学における応用

正準集団の統計は、古典統計力学だけでなく、量子統計力学にも適用可能です。基本的な導出の考え方は共通していますが、微視的状態の定義が異なります。

### 2.12.1 古典統計力学における正準集団

第3回講義で詳しく扱う内容ですが、ここでおさらいします。 古典統計力学では、M個のN粒子系（それぞれが正準集団に対応）を集めて小正準集団を構成します。各N粒子系は、Γ空間内の細胞（体積 ）に分割された微視的状態をとります。 番目の細胞（状態）をとる系の数を とし、そのエネルギーを とします。 配置数 が最大になるように、全エネルギー と系の総数 が一定という制約の下で計算すると、正準分布が導出されます。

ここで、 はボルツマン定数、 は絶対温度です。

### 2.12.2 量子統計力学における正準集団

量子統計力学では、微視的状態をシュレーディンガー方程式の**固有状態**で記述します。 M個の正準集団を考え、各集団は 番目の固有状態（エネルギー固有値 ）をとることができます。 を取る状態の数を とします。 古典統計力学と同様に、配置数 を最大化し、全エネルギー と系の総数 が一定という制約の下で計算します。 その結果、量子統計力学における正準分布も、形式的には古典統計力学と同じ形になります。

ここで、 は**正準分配関数**です。古典統計力学では位相空間の積分で表現される分配関数が、量子統計力学では**エネルギー固有値 にわたる和**として表現されます。

重要な点は、**量子統計力学では、エネルギー準位が離散的であるため、この和は離散的な準位に対するものとなります**。これにより、低温での比熱の振る舞いなど、古典統計力学では説明できなかった現象を正確に記述できるようになります。

# 補足: 化学ポテンシャルと第一原理計算

## 3.1 活量 (アクティビティ) とフガシティ

化学反応や相平衡を扱う上で、**活量 (activity)** と**フガシティ (fugacity)** は非常に重要な概念です。これらは、理想系からの逸脱（実在系での振る舞い）を考慮するための「有効濃度」や「有効分圧」と考えることができます。

坪村宏先生の「化学平衡と平衡定数」（化学と教育 p.722、46巻11号、1998年）でも言及されているように、化学反応 の平衡定数 は、理想系では反応物・生成物の分圧や濃度を用いて表されます。

ここで は化合物 の濃度または分圧です。 この を用いて、反応の標準ギブズ自由エネルギー変化 との関係は次のようになります。

この式にはいくつかの**問題点**があります。 1. **対数関数の引数の無次元性**: 物理学において、 や の引数は無次元であるべきです。しかし、上記の の式では、濃度や分圧に単位があるため、 自体も単位を持つことになり、 は数学的に厳密ではありません。 例えば、グラフのy軸で伝導度 をプロットする際、本来は のように標準値や単位で無次元化するのが正しい形式です。しかし、化学の分野では慣習的に圧力の単位を atm、濃度の単位を mol/L とし、それらの数値をそのまま に代入することが多いです。

これらの問題に対処し、より厳密な熱力学を構築するために、活量とフガシティが導入されます。

* **活量** : 成分 の**化学ポテンシャル**  は、標準状態の化学ポテンシャル を用いて、次のように定義されます。
* ここで、 が成分 の活量です。活量は、標準状態を基準とした相対的な値であり、**標準状態では**  となります。活量を用いると、化学平衡定数 は常に無次元となります。
* 理想溶液では活量 は濃度 に等しくなりますが、実在溶液では相互作用により となり、**活量係数**  が導入されます。
* **フガシティ** : 気体成分の場合、活量に相当する概念が**フガシティ (fugacity)** です。実在気体における化学ポテンシャルは、フガシティ を用いて次のように表されます。
* ここで は標準圧力（通常1 barまたは1 atm）です。理想気体ではフガシティ は分圧 に等しくなりますが、実在気体では となり、**フガシティ係数**  が導入されます。 標準状態の圧力を1とする単位をとる場合、フガシティ はその単位での分圧と数値的に等しくなるため、化学平衡の計算では実効的な分圧として扱われます。

固体については、純粋な固体の活量は通常1とされます。これは、固体がその標準状態（純粋な固体の状態）にあると見なせるためです。例えば、炭素の燃焼反応 C(s) + O(g) CO(g) の平衡定数では、固体炭素の活量は1として扱われます。

このように、活量とフガシティは、実在の系における分子間相互作用や非理想的な振る舞いを熱力学的に正確に記述するために不可欠な概念です。

## 3.2 参考: 第一原理量子計算による相安定性計算

統計力学は、熱力学と密接に結びついており、特に物質の相安定性や相転移を理解する上で重要な役割を果たします。近年では、量子力学に基づいた**第一原理計算 (First-principles calculation)** が、材料科学における熱力学量の予測、特に化合物の相安定性評価に広く用いられています。

### 3.2.1 化学ポテンシャルの定義

化学ポテンシャル は、ある化学種 を系に追加したときのギブズ自由エネルギー の変化として定義されます。

ここで は化学種 の粒子数です。ギブズ自由エネルギー は、多数の化学種を含む系において、それらの化学ポテンシャルの総和として表されます。

この化学種 には、原子だけでなく、電子も含まれます（電子の化学ポテンシャルはフェルミ準位 に相当します）。

### 3.2.2 第一原理計算による相安定性評価の原理

第一原理計算は、シュレーディンガー方程式を解くことで、電子構造や結合エネルギーを原子レベルで予測する手法です。これにより、温度0 Kにおける内部エネルギー やエンタルピー を高精度で計算することができます。 相安定性は、与えられた温度 、圧力 、組成において、最も低い**ギブズ自由エネルギー**  を持つ相が安定であるという原理に基づいています。

ただし、第一原理計算で直接得られるのは、主に温度0 Kでのエンタルピー です。有限温度でのエントロピー は、格子振動や電子励起などの効果を考慮して別途計算する必要があります（例えば、フォノン計算による振動エントロピーの評価）。

しかし、組成が変動する系では、平衡状態は各構成元素の化学ポテンシャルが等しい条件で実現します。

材料設計では、元素 の化学ポテンシャル を、単体（参照状態）の化学ポテンシャル からの差 で表すことが便利です。

この は、合成時の雰囲気や温度、圧力などの実験条件を反映するパラメータとして扱われます。

### 3.2.3 SrTiN の相安定性マップの例

具体的な例として、SrTiN のような複合窒化物における相安定性計算を考えてみましょう。 SrTiN はSr、Ti、Nの3つの元素から構成されます。第一原理計算によって、SrTiN 化合物の生成エンタルピー が計算されます（通常、0 Kでの値）。 ある相が安定に存在するためには、そのギブズ自由エネルギーが、それを構成する元素の化学ポテンシャルの和に等しくなります。

ここで は、元素単体（Sr金属、Ti金属、N分子）を基準とした生成エンタルピーです。0 K近似では となります。 例えば、SrTiN の生成エンタルピーが であるとします。

安定なSrTiN を合成するための条件は、以下の2つの原則に基づきます。 1. **目的の相が安定であること**: SrTiN が他の相に分解しないためには、目的の相の生成エンタルピーが負である必要があります。

これは、目的の相が構成元素の単体よりも熱力学的に安定であることを意味します。

1. **他の競合する相が形成されないこと**: SrTiN 以外の様々な競合相（例: SrN, TiN, SrN, TiNなど）が存在しうるため、これらの相がSrTiN よりも安定にならないように、化学ポテンシャルの範囲を制限する必要があります。 例えば、
	* Sr金属が析出しない条件:
	* Ti金属が析出しない条件:
	* Nガスが析出しない条件:
	* TiNがSrTiNよりも安定にならない条件:
	* TiNがSrTiNよりも安定にならない条件: その他、SrN, SrN, SrN, SrN など、考えられるすべての競合相に対して同様の不等式を立てます。

これらの条件を の3次元空間でプロットすると、SrTiN が安定に存在できる領域（安定窓）を示す**化学ポテンシャルマップ**が得られます。このマップは、実験的な合成条件（例えば、Nガス圧やSr/Tiの比）を決定するための強力な指針となります。化学ポテンシャルの値は、雰囲気の分圧や温度によって変化するため、このマップは材料合成の指針として非常に有用です。

このような第一原理計算と統計熱力学の融合は、新しい材料の探索や既存材料の合成条件の最適化において、現代の材料科学に不可欠なツールとなっています。