

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

フロンティア材料研究所 伊澤誠一郎

講義予定 MAT.C203 火・金 15:25~17:05

授業準備期間 9月29日(月)～9月30日(火) 授業 10月1日(水)～11月24日(月)(祝日)

10月16日(木) 月曜の授業を行う 10月22日(水) 入学式のため授業休み

11月1日(土)～4日(火) 工大祭(準備・片付け含む)のため授業休み 11月7日(金) 火曜の授業を行う 11月24日(月)(祝日) 月曜の授業を行う

11月25日(火)～12月2日(火) 期末試験・補講

第01回 10/3 熱力学の復習

(神谷)

第02回 10/7 気体分子運動論 Maxwell分布

(神谷)

第03回 10/10 Maxwell分布、古典統計力学I (Boltzmann分布)

(神谷)

第04回 10/14 Boltzmann分布、古典統計力学の応用I

(神谷)

第05回 10/17 古典統計力学の問題、正準理論、量子統計力学I

(神谷)

第06回 10/21 大正準理論、量子統計力学

(神谷)

第07回 10/24 休講

(神谷)

第08回 10/28 統計分布の復習

(伊澤)

第09回 10/31 固体の比熱

(伊澤)

授業休み 11/4 (工大祭片付け)

第10回 11/7 理想Bose気体、光子と熱輻射

(伊澤)

第11回 11/11 理想Fermi期待、金属中の電子

(伊澤)

第12回 11/14 半導体中の電子、Fermi準位、ドーピング

(伊澤)

第13回 11/18 相転移

(伊澤)

第14回 11/21 復習(統計力学全般)

(神谷)

第15回 11/28 試験

神谷: 統計分布関数の導出

1. 対称性から分布関数を導出
2. 配置数を最大化して分布関数を導出
3. エネルギーの配置数だけから導出 (正準理論)
4. 粒子数が変わる場合の分布関数 (大正準理論)
5. 制約条件がある場合の分布関数 (量子統計)

伊澤先生: 統計力学の応用

1. 比熱 (フォノン)
2. 放射温度計
3. 金属中の電子物性、比熱 (電子)
4. 半導体中の電子物性
5. 超伝導

課題 2025/10/14

課題1: 3つのエネルギー e_1, e_2, e_3 の状態を取れる N 個の粒子がある。
系の温度が T の熱平衡状態において、 e_1, e_2, e_3 を取る
粒子数の平均値 N_1, N_2, N_3 を求めよ。

Boltzmann分布: $N_i = \frac{N}{Z} \exp(-\beta e_i)$

$$Z = \exp(-\beta e_1) + \exp(-\beta e_2) + \exp(-\beta e_3)$$

$$N_1 = \frac{N}{Z} \exp(-\beta e_1)$$

$$N_2 = \frac{N}{Z} \exp(-\beta e_2)$$

$$N_3 = \frac{N}{Z} \exp(-\beta e_3)$$

$$\langle e \rangle = \frac{N}{Z} [e_1 \exp(-\beta e_1) + e_2 \exp(-\beta e_2) + e_3 \exp(-\beta e_3)]$$

質問

Q: 「積分変数空間の体積」や「位相空間の体積」というのは、どのような体積なのか

A: 物理も数学も、身近な具体的な例を抽象化することで、
理論の適用範囲を拡大、発展してきた

具体例: リンゴの数を足す

抽象化: “数”の和演算に抽象化。

さらに整数 $\Rightarrow$ 実数 $\Rightarrow$ 複素数 $\Rightarrow$ 行列などへ展開。

さらに和差積商を定義 (行列の場合は 商 $\Rightarrow$ 逆行列)

具体例: 体感する3次元空間 (x, y, z) (デカルト座標)

基底ベクトル (e_x, e_y, e_z) 、体積 $dx dy dz$

抽象化: 空間座標を任意変数に抽象化: 位相空間 (x, p) 。

基底ベクトル (e_x, e_p) 、体積 $dx dp$ を定義

さらに抽象化: 関数 $a_1(x), a_2(x)$ などを空間の基底ベクトルとみなすと、

任意のベクトル $f(x) = \sum f_i a_i(x), g(x) = \sum g_i a_i(x)$

について内積を定義できる: $\langle f, g \rangle = \int f(x) g(x) dx$

課題 2025/10/17

課題1: 古典統計力学のエネルギーの等分配則の問題点について
説明せよ

課題2: 質問があれば書いてください

提出方法: LMS

ファイルは、一般的に読める形式であればよい。
(JPEGなどの画像ファイルも可)

提出期限: 10月19日(日) 23:59:59

- **古典統計力学の応用**

統計分布関数から物理量を求める方法

1. E_i を計算

2. Z を計算

3. 統計平均として物理量 P を導出

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

平均エネルギーの例: $E = \sum_i E_i f(E_i) = \int E(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$

4. 分配関数の微分として物理量を導出

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

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

5. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

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

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

理想気体の粒子の速度分布の物理量 $g(v)$ の平均値

外部ポテンシャル $U(r) = 0$ の単原子分子理想気体

Boltzmann分布 (Maxwellの速度分布)

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{m v^2}{2 k_B T} \right)$$

分子が速度空間 $\mathbf{v} \sim \mathbf{v} + d\mathbf{v}$ ($\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$, $d\mathbf{v} = (dv_x, dv_y, dv_z)$) の範囲に見出される確率 $f(\mathbf{v})d\mathbf{v}$:

$$f(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{m v^2}{2 k_B T} \right) d\mathbf{v} \quad (3.35)$$

$\mathbf{v}$ に関する物理量 $g(\mathbf{v})$ の平均値:

$$\langle g(\mathbf{v}) \rangle = \int g(\mathbf{v}) f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \quad (3.36)$$

各種の平均値: $\langle v^2 \rangle$

- v^2 の平均値

$$\langle v^2 \rangle = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv \quad (3.37)$$

$v^2 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right)$ は速度空間内で球対称 $\Rightarrow dv = 4\pi v^2 dv$

$$\langle v^2 \rangle = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^\infty v^4 \exp \left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) dv$$

$x = \frac{mv^2}{2k_B T}$ で置換: $v = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} x^{1/2} \Rightarrow dv = \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} \frac{x^{-1/2}}{2} dx$

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^\infty \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^2 x^2 e^{-x} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} \frac{x^{-1/2}}{2} dx \\ &= \pi^{-3/2} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} 2\pi \int_0^\infty \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{5/2} x^{3/2} e^{-x} dx \\ &= \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{p}{2}} \int_0^\infty x^{3/2} e^{-x} dx \end{aligned} \quad (3.38)$$

Γ関数

Γ関数 $\Gamma(s) = \int_0^{\infty} x^{s-1} e^{-x} dx \quad (s > 0) \quad (3.39)$

$$\Gamma(s) = (s-1)\Gamma(s-1), \Gamma(1) = 1, \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \pi^{1/2}$$

$s = n$ が整数の時: $\Gamma(n) = (n-1)!$

$$\langle v^p \rangle = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{p}{2}} \Gamma\left(\frac{p+3}{2}\right) \quad (3.41)$$

各種の速度: $\langle v^p \rangle$

$$\langle v^p \rangle = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{p}{2}} \Gamma \left(\frac{p+3}{2} \right) \quad (3.41)$$

$$p = 1: \text{平均速度 } \langle v \rangle = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \Gamma(2) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\Gamma(2) = 1 \cdot \Gamma(1) = 1)$$

$$p = 2: \text{二乗平均速度 } \langle v^2 \rangle = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \Gamma \left(\frac{5}{2} \right) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right) \frac{3}{4} \pi^{\frac{1}{2}} = \frac{3k_B T}{m}$$

$$\left(\Gamma \left(\frac{5}{2} \right) = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \pi^{\frac{1}{2}} = \frac{3}{4} \pi^{\frac{1}{2}} \right)$$

$$\text{最大確率の速度} : \frac{1}{2} m v_{mp}^2 = k_B T$$

$$\text{平均速度} : \frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 = \frac{4}{\pi} k_B T$$

$$\text{二乗平均速度 (熱速度)} : \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

運動エネルギーと等分配則

二乗平均速度

$$\langle v^2 \rangle = \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^{1/2} \Gamma(5/2) = \frac{3k_B T}{m} \quad (3.45)$$

平均運動エネルギー

$$\begin{aligned} \langle e \rangle &= \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3k_B T}{2} \\ &= \frac{3k_B T}{2} = \frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = m \frac{\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle}{2} \end{aligned} \quad (3.46)$$

$$\text{等方性から } \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \quad (3.48)$$

エネルギー等分配則

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \quad (3.49)$$

気体分子の運動エネルギーの平均値は、

自由度1つ当たり、 $\frac{k_B T}{2}$ ずつ等分に分配される

§ 5.2 固体の比熱: 古典統計 (アインシュタインモデル)

格子振動の Einsteinモデル

- ・ 固体中の原子が独立に同じ角振動数 ω で調和振動していると近似

原子1つ、1自由度 (x 方向) あたりで計算 :

$$\text{エネルギー: } e_i = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2 \quad (5.13)$$

$$\begin{aligned} \text{分配関数: } Z &= \frac{1}{v_\mu} \int \exp(-\beta e) dx dp \\ &= \frac{1}{v_\mu} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) dp \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{m\omega^2 x^2}{2}\right) dx \\ &= \frac{1}{v_\mu} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{m\omega^2 \beta}\right)^{1/2} = \frac{1}{v_\mu} \frac{2\pi}{\beta \omega} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle e \rangle &= \frac{\int e \exp(-\beta e) dr dp}{\int \exp(-\beta e) dr dp} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\frac{1}{v_\mu} \frac{2\pi}{\beta \omega} \right] \\ &= 1/\beta = k_B T \end{aligned}$$

§ 5.2 固体の比熱: 古典統計 (アインシュタインモデル)

格子振動の1原子当たりエネルギー: $\langle e \rangle = k_B T$

自由度 (x, p) ごとに分けて計算しなおしてみる

$$x \text{ の自由度分: } \left\langle \frac{m\omega^2 x^2}{2} \right\rangle = \frac{\int \frac{m\omega^2 x^2}{2} \exp(-\beta e) dx dp}{\int \exp(-\beta e) dx dp} = \frac{\int \frac{m\omega^2 x^2}{2} \exp\left(-\beta \frac{m\omega^2 x^2}{2}\right) dx}{\int \exp\left(-\beta \frac{m\omega^2 x^2}{2}\right) dx} = \frac{k_B T}{2}$$

$$p \text{ の自由度分: } \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \frac{\int \frac{p^2}{2m} \exp(-\beta e) dx dp}{\int \exp(-\beta e) dx dp} = \frac{\int \frac{p^2}{2m} \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) dp}{\int \exp\left(-\beta \frac{p^2}{2m}\right) dp} = \frac{k_B T}{2}$$

エネルギーの等分配則:

(x, y, z, p_x, p_y, p_z) の各自由度に対して $\frac{k_B T}{2}$ ずつ

古典統計力学ではなぜ等分配則がでてくるのか

自由度 x のエネルギー $e_x = \frac{1}{2}ax^2$ の場合

$$\text{分配関数: } \mathbf{Z_x} = \frac{1}{v_\mu} \int \exp\left(-\frac{1}{2}\beta ax^2\right) dx = \frac{1}{v_\mu} \left(\frac{2\pi}{\beta a}\right)^{1/2}$$

$$\langle \mathbf{e_x} \rangle = \frac{\int e_x \exp(-\beta e_x) dx}{\int \exp(-\beta e_x) dx} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_x = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{v_\mu} \left(\frac{2\pi}{\beta a}\right)^{1/2} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{1}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{1}{2} \mathbf{k_B T}$$

エネルギーが $e_x = \frac{1}{2}ax^2$ の形をしている場合、 $\frac{1}{2}k_B T$ が割り当てられる

- 並進運動 : $e_{v_x} = \frac{1}{2}mv_x^2$
- 調和振動子 : $e_x = \frac{1}{2}kx^2, e_{v_x} = \frac{1}{2}mv_x^2$
- 回転運動 (極座標): $e_\theta = \frac{1}{2I}p_\theta^2, e_\varphi = \frac{1}{2I}p_\varphi^2$

なぜ C_V の計算をするのか

エネルギーを直接測定する方法は少ない

私たちが測定できるもの：

系に何か（刺激: 熱量、圧力、電磁場など）を与えて、
系の変化（応答: 温度変化、体積変化など）を観測する
=> 刺激に対する応答の大きさが「物性」

熱力学の場合: 刺激として熱量 (Joule熱など) や仕事を与える
 T, P, V は簡単に測定できる

$$\text{第一法則: } dU = -PdV + \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\Rightarrow C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$U(T) = \int_0^T C_V(T') dT'$$

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V(T')}{T'} dT'$$

$$F(T) = U(T) - S(T)T$$

§ 5.2 固体の比熱: 古典統計 (アインシュタインモデル)

固体中の原子数 N : $U = 6N \frac{k_B T}{2}$ (5.19)

1 molの場合 : $U = 3RT$ (5.20)

定積モル比熱の定義より : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R$ (5.21, 22)

デュロンプティの法則

固体の比熱は、構成元素の種類、温度に依存せず一定
 $3R \sim 25 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$

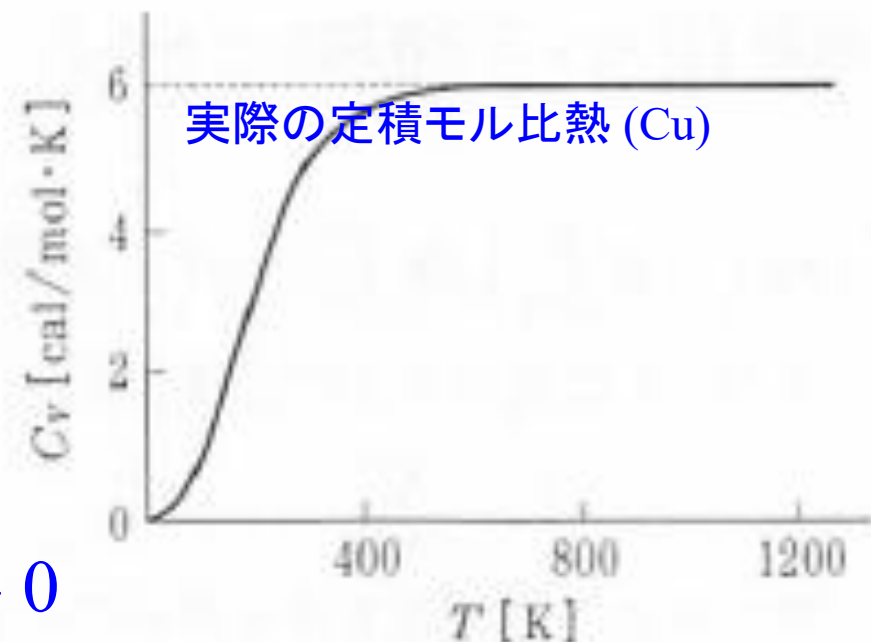
- ・ 室温で実測に良く一致

問題点:

- ・ 熱力学第三法則と矛盾

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT : T \rightarrow 0 \text{ で } S \rightarrow \infty$$

- ・ 実測は低温で C_V は減少、 $T \rightarrow 0$ で $C_V \rightarrow 0$



§ 5.3 2原子分子気体: 重心運動と相対運動

重心の運動: 質量 $M = m_A + m_B$ の分子の理想気体と同じに扱える

重心を中心とした運動:

相対位置 $\mathbf{r}_R = \mathbf{r}_B - \mathbf{r}_A$ を極座標 (r, θ, φ) で表して
扱うことができる $\Rightarrow$ 2つの自由度が回転 (θ, φ) 、1つは振動 (r)

5-4図 極座標

N 原子からなる分子の場合:

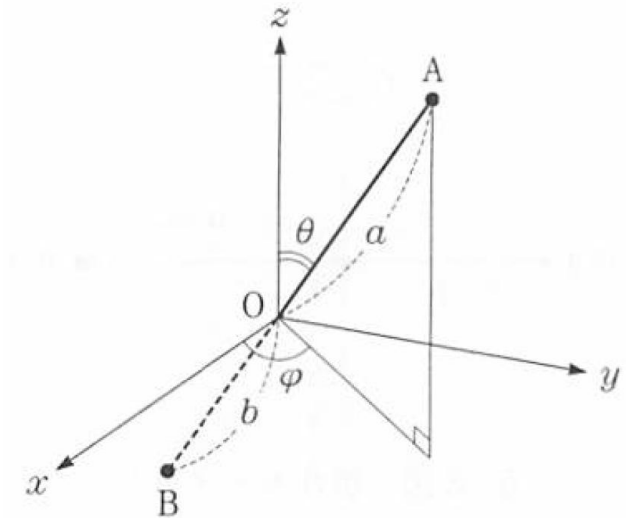
重心運動の自由度 : 3

分子の回転の自由度: 2 (棒状分子)

3 (非棒状分子)

分子内振動の自由度: $3N - 5$ ($N = 2$)

$3N - 6$ ($N > 2$)



§ 5.3 2原子分子気体: 重心運動と相対運動

原子A: 質量 m_A , 電荷 q , 位置 $\mathbf{r}_A$, 速度 $\mathbf{v}_A$ 原子B: 質量 m_B , 電荷 $-q$, 位置 $\mathbf{r}_B$, 速度 $\mathbf{v}_B$

$$m_A \frac{d}{dt} \mathbf{v}_A = \mathbf{F}_A + \mathbf{F}_{B \rightarrow A} \quad \mathbf{F}_A, \mathbf{F}_B: A, B \text{ にかかる外力}$$

$$m_B \frac{d}{dt} \mathbf{v}_B = \mathbf{F}_B + \mathbf{F}_{A \rightarrow B} \quad \mathbf{F}_{A \rightarrow B} = -\mathbf{F}_{B \rightarrow A}: A \text{ が } B \text{ に及ぼす力}$$

重心の運動: $(m_A + m_B) \frac{d}{dt} \left(\frac{m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B}{m_A + m_B} \right) = \mathbf{F}_A + \mathbf{F}_B \Rightarrow M \frac{d}{dt} \mathbf{v}_G = \mathbf{F}_{tot}$

$$\mathbf{r}_G = \frac{m_A \mathbf{r}_A + m_B \mathbf{r}_B}{m_A + m_B}: \text{重心の位置}$$

$$\mathbf{v}_G = \frac{m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B}{m_A + m_B}: \text{重心の速度}$$

$$M = m_A + m_B : \text{全質量}$$

重心を中心とした運動: $\mu \frac{d}{dt} (\mathbf{v}_B - \mathbf{v}_A) = \mathbf{F}_{A \rightarrow B} + \frac{m_A \mathbf{F}_B - m_B \mathbf{F}_A}{m_A + m_B}$

$$\mathbf{v}_R = \mathbf{v}_B - \mathbf{v}_A : \text{相対速度}$$

$$\mu^{-1} = m_A^{-1} + m_B^{-1}: \text{換算質量}$$

運動エネルギー: $K = \frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^2 = \frac{1}{2} M v_G^2 + \frac{1}{2} \mu v_R^2$

§ 5.3 2原子分子気体の分配関数

原子A, Bからなる分子の重心を原点にとった極座標を考える
各分子のエネルギー

$$e = \frac{P^2}{2M} + \frac{m_A a^2 + m_B b^2}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) + E_{vib} = \frac{P^2}{2M} + \frac{1}{2I} (p_{\theta}^2 + p_{\phi}^2) + e_{vib}$$

$$M = m_A + m_B, \quad \mathbf{P} = m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B = \mathbf{M} \mathbf{v}_G$$

$$I = \frac{m_A a^2 + m_B b^2}{2} : \text{慣性モーメント}$$

分配関数の乗法原理:

$$\begin{aligned} Z_{\text{molecule}} &= \sum_{\{G,R,vib\}} \exp \left(-\frac{e_{\text{molecule}}}{k_B T} \right) = \sum_{\{G,R,vib\}} \exp \left(-\frac{e_G + e_R + e_{vib}}{k_B T} \right) \\ &= \sum_G \exp \left(-\frac{e_G}{k_B T} \right) \sum_R \exp \left(-\frac{e_R}{k_B T} \right) \sum_{vib} \exp \left(-\frac{e_{vib}}{k_B T} \right) \end{aligned}$$

$$Z_{\text{molecule}} = Z_G Z_R Z_{vib}$$

§ 5.3 2原子分子気体の分配関数

$$E = \frac{P^2}{2M} + \frac{m_A a^2 + m_B b^2}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) + e_{vib} = \frac{P^2}{2M} + \frac{p_{\theta}^2}{2I} + \frac{p_{\phi}^2}{2I} + e_{vib}$$

分配関数: $Z_{molecule} = Z_G Z_R Z_{vib}$

重心運動 (1原子分子気体と同様): $Z_G = \frac{1}{v_{\mu}} \int d\mathbf{r}_G d\mathbf{P} \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{P}^2}{2M}\right) = \frac{V}{v_{\mu}} (2\pi M k_B T)^{3/2}$

回転運動: $Z_R = \frac{4\pi^2}{v_{\mu}} I k_B T$ (2原子分子)

$$= \frac{8\pi^2}{\sigma v_{\mu}} (2\pi k_B T)^{\frac{3}{2}} (I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{多原子分子})$$

振動運動 (格子振動と同様): $Z_{vib} = \frac{2\pi}{\omega} k_B T$

考慮すると実験結果と合わなくなるので無視する

2原子分子気体の Z_R

注: 分配関数の積分は r, p_r でもとるが、剛体分子の回転では r が定数なのででてこない
回転自由度を極座標 θ, ϕ で表し、慣性モーメントを I とする

$$E_R = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I}$$

$$Z_R = \frac{1}{\sigma v_\mu} \int e^{-\beta E_R} dp_\theta dp_\phi d\Omega \quad (\sigma: \text{分子の対称性数。対称操作で同じ分子になる数})$$

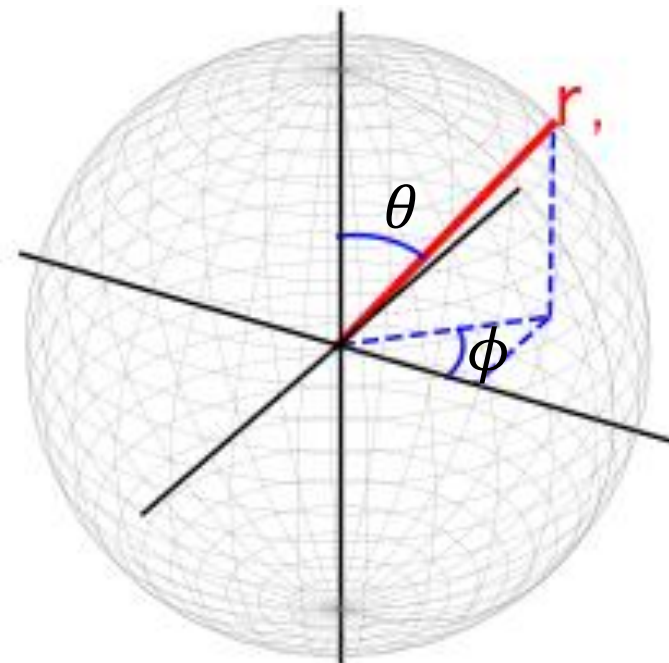
極座標: polar_axis_tkinter.py

$$\int e^{-\beta E_R} dp_\theta dp_\phi = 2\pi I / \beta = 2\pi I k_B T$$

極座標の角度積分は

$$\int d\Omega = \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi$$

$$Z_R = \frac{8\pi^2}{\sigma v_\mu} I k_B T = \frac{4\pi^2}{v_\mu} I k_B T \quad (2\text{原子分子は棒状なので}\sigma = 2)$$



多原子分子気体の Z_R

非線形分子は3軸すべてで回転できる。主軸3軸に関する回転自由度をオイラー角 ψ, θ, ϕ で表し、それぞれの主慣性モーメントを I_ψ, I_θ, I_ϕ とする

$$E_R = \frac{p_\psi^2}{2I_\psi} + \frac{p_\theta^2}{2I_\theta} + \frac{p_\phi^2}{2I_\phi}$$

$$Z_R = \frac{1}{\sigma v_\mu} \int e^{-\beta E_R} dp_\psi dp_\theta dp_\phi d\Omega$$

$$\int e^{-\beta E_R} dp_\psi dp_\theta dp_\phi = (2\pi/\beta)^{\frac{3}{2}} (I_\psi I_\theta I_\phi)^{\frac{1}{2}}$$

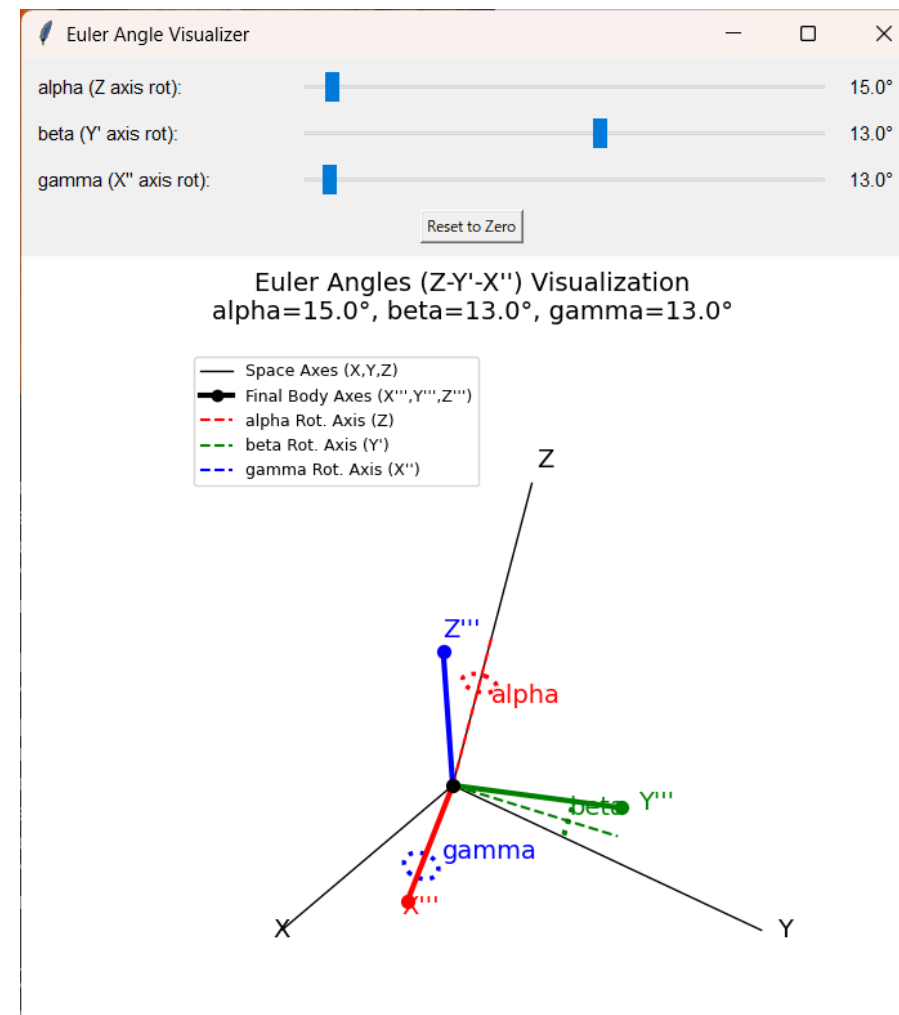
オイラー角の角度空間積分では

$$\int d\Omega = \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 8\pi^2$$

$$Z_R = \frac{8\pi^2}{\sigma v_\mu} (2\pi k_B T)^{\frac{3}{2}} (I_\psi I_\theta I_\phi)^{\frac{1}{2}}$$

(非線形分子では対称性により σ が異なる)

オイラー角: euler_angle_tkinter.py



§ 5.3 正準変数による2原子分子気体の Z_R の導出

$$E_R = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) \quad (p_\theta, p_\phi: \text{正準運動量})$$

$$Z_R = \frac{1}{\sigma v_\mu} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\phi \exp \left(-\frac{1}{2Ik_B T} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) \right)$$

注: 正準変数 $\theta, \phi, p_\theta, p_\phi$ で積分する場合は一般座標積分に測度 $\sin \theta$ が入らない。

代わりに、一般化運動量 p_ϕ のエネルギー一項に $1/\sin \theta$ が入る

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{p_\theta^2}{2Ik_B T} \right) dp_\theta = \sqrt{2\pi Ik_B T}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{p_\phi^2}{2Ik_B T \sin^2 \theta} \right) dp_\phi = \sqrt{2\pi Ik_B T \sin^2 \theta}$$

$$Z_R = \frac{1}{\sigma v_\mu} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sqrt{2\pi Ik_B T} \sqrt{2\pi Ik_B T \sin^2 \theta} = \frac{1}{\sigma v_\mu} 2\pi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \cdot 2\pi Ik_B T$$

$$Z_R = \frac{8\pi^2}{\sigma v_\mu} Ik_B T = \frac{4\pi^2}{v_\mu} Ik_B T \quad (2\text{原子分子は棒状なので}\sigma = 2)$$

理想気体のエネルギーの等分配則

2原子分子気体 (分子数 N):

$$Z_N = (V/v_\mu)^N (2\pi M/\beta)^{3N/2} (\pi^3 I/\beta)^N$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = \frac{3N}{2} k_B T + N k_B T = \frac{5N}{2} k_B T:$$

エネルギー等分配則 (自由度 $5N =$ 並進 $3N +$ 回転 $2N$)

多原子分子気体:

$$Z_N = (V/\sigma v_\mu)^N (2\pi M/\beta)^{3N/2} (8\pi^2 (2\pi/\beta)^{3/2} (I_A I_B I_C)^{1/2})^N$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N = \frac{3N}{2} k_B T + \frac{3N}{2} k_B T = 3N k_B T$$

エネルギー等分配則 (自由度 $6N =$ 並進 $3N +$ 回転 $3N$)

Helmholtzエネルギー: $F = -k_B T \ln Z_N$

圧力: $\langle p \rangle = -\frac{\partial F}{\partial V} = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_N = \frac{k_B T N}{V} \Rightarrow pV = N k_B T$: 理想気体の状態方程式

単原子分子理想気体の定積モル比熱

- 1モルの単原子理想気体

$$U = N_A \langle e \rangle = N_A \frac{3k_B T}{2} = \frac{3R}{2} T$$

内部エネルギーは温度のみに依存

- 定積モル熱容量 (比熱)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R \quad (3.55)$$

$R = 1.98 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ より、 $C_V = 2.97 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$ (理論値) (3.56)

ex) ヘリウムガス $C_V = 3.02 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$

多原子分子気体の自由度と等分配則

N 原子分子の自由度 f

- ・ 1 原子あたり、 (x, y, z) の 3 つの自由度
- ・ N 原子分子では 合計 $3N$ の自由度
 - ・ 分子の重心位置の自由度 (x, y, z) の 3 つ
 - ・ 回転の自由度: 棒状分子では 2 つ、他の分子では 3 つ
 - ・ 他の自由度: 分子内振動の自由度 (棒状分子: $f_v = 3N - 5$, 他の分子: $3N - 6$)

エネルギー等分配則の拡張

- ・ 並進運動以外の運動の自由度にも $\frac{1}{2}k_B T$ ずつのエネルギーを分配

自由度 f の分子のエネルギー平均値 $\langle e \rangle = \frac{f}{2} k_B T$

ただし、分子内振動の自由度を除く

2原子分子 $: f = 3 + 2 = 5$

3原子棒状分子 (CO_2 など) $: f = 3 + 2 = 5$

3原子分子その他 (HO_2 など) $: f = 3 + 3 = 6$

多原子分子気体の熱容量比

エネルギー分配則の拡張

- 並進運動以外の運動の自由度にも $\frac{1}{2}k_B T$ ずつのエネルギーを分配
- 自由度 f の分子のエネルギー平均値 $\langle e \rangle = \frac{f}{2} k_B T$

1モル当たりの内部エネルギー $U = N\langle e \rangle = N_A \frac{f}{2} k_B T = \frac{fR}{2} T$

定積モル比熱 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{f}{2} R$ (3.58)

定圧モル比熱 $C_p = C_V + R = \frac{f+2}{2} R$ (3.59)
(マイヤーの関係式 $C_p - C_V = R$)

比熱比 $\gamma = C_p / C_V = \frac{f+2}{2} R / \frac{f}{2} R = \frac{f+2}{f}$ (3.60)

- 単原子分子 $f = 3$ $\gamma = 5/3$
- 2原子分子 (振動の自由度は無視して) $f = 3 + 2 = 5$ $\gamma = 7/5$
- 非棒状分子 (振動の自由度は無視して) $f = 3 + 3 = 6$ $\gamma = 4$

§ 5.8 イジング模型: 2準位モデル (古典論)

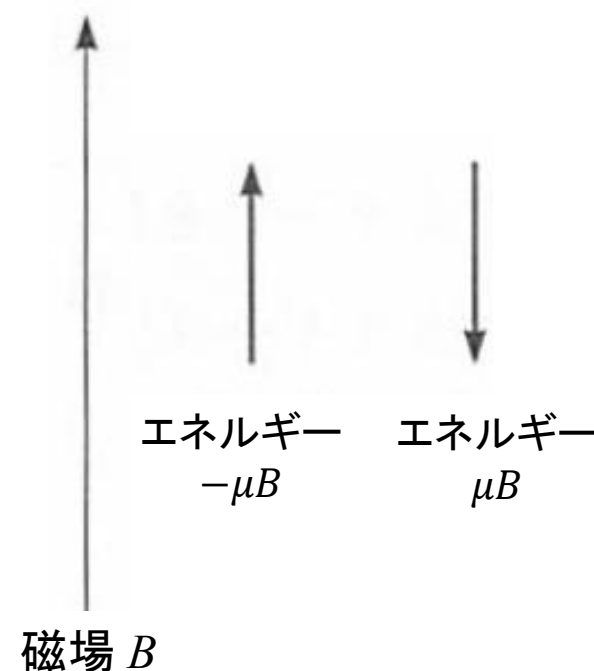
Ising model: 分極系の簡単化されたモデル 5-8図 磁場中のイジング・スピン

- ・ 結晶の格子点に古典的なスピンが存在
- ・ それぞれのスピンは独立
- ・ それぞれのスピンが $+\mu$ と $-\mu$ の磁気モーメントをもつ状態のいずれかをとる

磁場 H 中のスピン μ のエネルギー: $E = \mu B$

$$E_1 = -\mu B$$

$$E_2 = +\mu B$$



粒子数 $N=1$ 固定、温度 T での統計平均: 正準集合

$$E_1 \text{ をとる確率: } p_1 \propto \exp(-\beta E_1) = \exp(+\beta \mu B)$$

$$E_2 \text{ をとる確率: } p_2 \propto \exp(-\beta E_2) = \exp(-\beta \mu B)$$

$$E_i \text{ をとる確率: } p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\exp(-\beta E_1) + \exp(-\beta E_2)} = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} \quad (6.7)$$

§ 5.8 イジング模型: 2準位モデル (古典論)

$$E_i \text{ をとる確率: } p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\exp(-\beta E_1) + \exp(-\beta E_2)} = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} \quad (6.7)$$

$$\text{物性 } P \text{ の平均: } \langle P \rangle = \frac{\sum_i P_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} \quad (6.8)$$

スピン状態 $\pm\mu$ を取る確率 ($E_1 = -\mu B, E_2 = \mu B$)

$$P_{\pm} = \frac{e^{\pm\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} \quad (5.70)$$

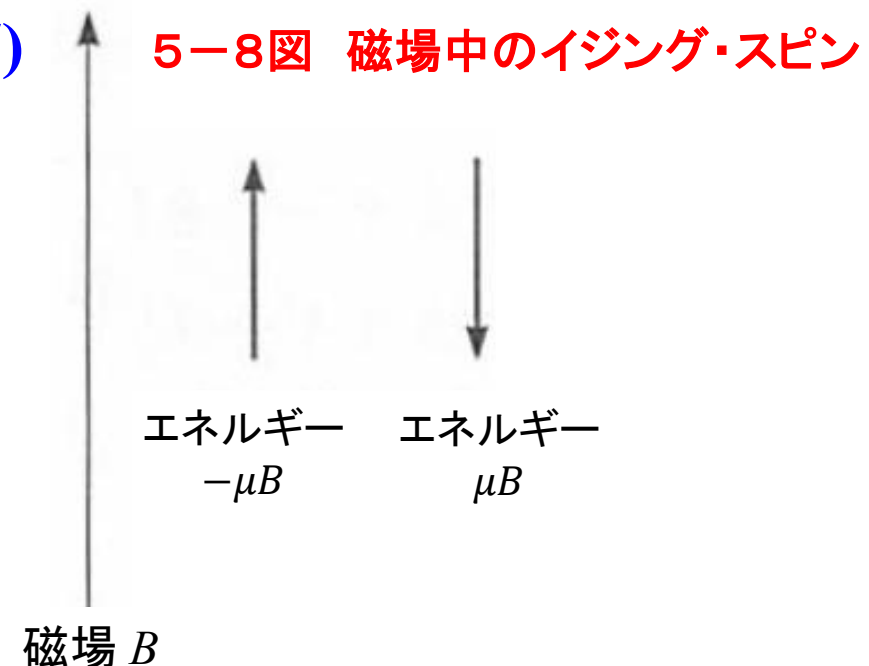
磁気モーメントの統計平均

$$\langle \mu \rangle = \frac{(+\mu)e^{\beta\mu B} + (-\mu)e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} = \mu \frac{\sinh(\beta\mu B)}{\cosh(\beta\mu B)} = \mu \cdot \tanh(\beta\mu B) \quad (5.72)$$

$\beta\mu B \ll 1$ のときは

$$\langle \mu \rangle \sim \frac{1}{k_B T} \mu^2 B \quad \Leftrightarrow \quad \text{自由に回転できる極性気体分子:}$$

$$\frac{P}{N/V} \sim \frac{1}{3k_B T} p_0^2 E$$



§ 5.8 イジング模型: 2準位モデル

磁気モーメントの統計平均

$$\langle \mu \rangle = \mu \frac{\sinh(\beta \mu H)}{\cosh(\beta \mu H)} = \left(\mu \frac{e^{2\beta \mu H} - 1}{e^{2\beta \mu H} + 1} \right) \sim \frac{1}{k_B T} \mu^2 H \quad (\beta \mu H \ll 1)$$

全エネルギーの統計平均

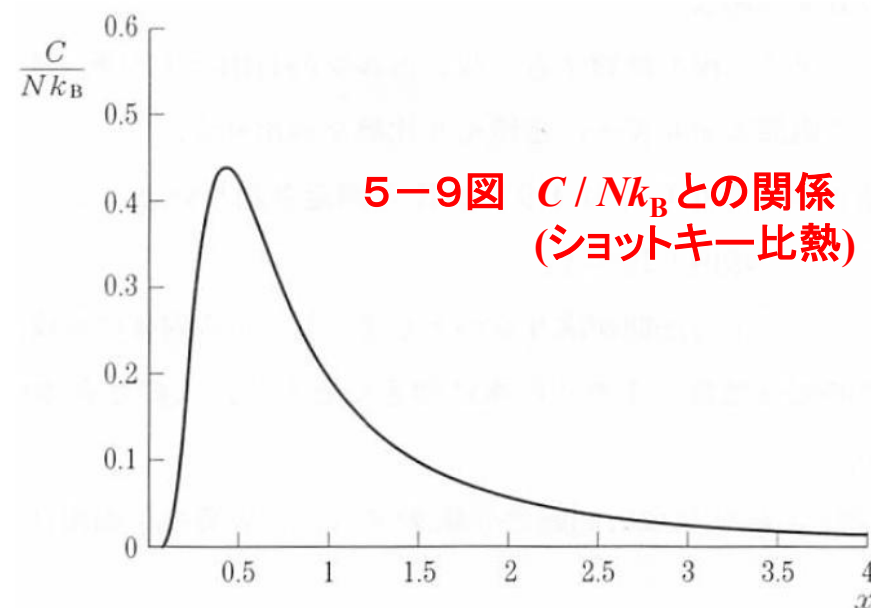
$$\langle E \rangle = \mu B \frac{e^{2\beta \mu B} - 1}{e^{2\beta \mu B} + 1} = \mu H \left(1 + \frac{-2}{e^{2\beta \mu B} + 1} \right)$$

定積比熱

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{4}{k_B T^2} \frac{e^{2\beta \mu B}}{(e^{2\beta \mu B} + 1)^2} (\mu B)^2 \quad \text{ショットキー比熱}$$

$T \Rightarrow 0$ で $C_V \Rightarrow 0$

エネルギーの等分配則が成立しない



古典統計力学: エネルギー等分配則の問題

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

気体でエネルギー分配則が成立する運動の自由度

○ 運動エネルギー

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

○ 分子の回転エネルギー

二原子分子

回転の自由度 2

(結合軸周りの回転は除く)

三原子以上の非棒状分子 回転の自由度 3

全自由度: 二原子分子では合計 6、三原子分子では 9 のはずだが、

残りの自由度は 分子振動だが、「等分配則」では無視されている
一方、固体中の原子振動は自由度として取り入れる

問題点:

- ・ **なぜ分子の振動だけ無視するのか？**
- ・ **低温の熱容量はデュロン・プティの法則に従わない**

補足資料

解析力学とハミルトニアン

Newtonの運動方程式

$$\mathbf{F} = m \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r}$$

- ・デカルト座標以外では表式が変わる場合がある
 - ・力の概念がはっきりしない
- ⇒ エネルギーの方が基本的な物理概念

一般化座標 $\mathbf{r} = \mathbf{r}(q_1, q_2, \dots, q_n, t)$

ラグランジアン $L = T - V$
(Lagrangian) T : 運動エネルギー V : ポテンシャルエネルギー

一般化(正準)運動量 $p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r}$

オイラー・ラグランジの方程式 $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r} - \frac{\partial L}{\partial q_r} = 0$

解析力学: 一般化座標と一般化運動量

- ・ 力よりもエネルギーの方が本質的な物理量である => 力学の再構築
- ・ 最小作用の原理

=> ラグランジアン $L = K - U$ (4.8)

K : 体系の全運動エネルギー K

U : 体系の全位置エネルギー U

座標 $(q_1, q_2, \dots, q_f)$ と速度 $(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f)$ の関数

- ・ 一般化座標: $q_1, q_2, \dots, q_f$ (f : 運動の自由度)
直交座標に限らず、各粒子の位置を決める座標
- ・ 一般化速度: $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f$
- ・ 一般化運動量: $p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}$ (4.9)

q_j に共役な運動量

- ・ ハミルトニアン (ラグランジアンの Legendre 変換)

$$H(q, p) = \sum_j p_j \dot{q}_j - L \quad (4.10)$$

体系全体のもつ力学的エネルギー

解析力学: ラグランジ形式

- ・ 力よりもエネルギーの方が本質的な物理量である => 力学の再構築
- ・ 最小作用の原理

=> ラグランジアン $L(q_i, \dot{q}_i) = K(q_i, \dot{q}_i) - U(q_i, \dot{q}_i)$ (4.8)

K : 体系の全運動エネルギー K

U : 体系の全位置エネルギー U

座標 $(q_1, q_2, \dots, q_f)$ と速度 $(\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f)$ の関数

- ・ デカルト座標以外で簡単に解ける: オイラー・ラグランジの方程式

一般化座標: $q_1, q_2, \dots, q_f$ (f : 運動の自由度)

直交座標に限らず、各粒子の位置を決める座標

一般化速度: $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_f$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r} - \frac{\partial L}{\partial q_r} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dt} p_r = - \frac{\partial U}{\partial q_r} = F$$

一般化運動量: $p_j = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j}$: q_j に共役な運動量 (4.9)

- ・ L の対称性から保存則が導出される: ネーターの定理

ハミルトン形式

ハミルトニアン:

全エネルギーを座標 q 、運動量 p の関数として表したもの

$$H(q, p) = \sum_j p_j \dot{q}_j - L (= \sum_j \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \dot{q}_j - L) \quad (4.10)$$

(ラグランジアンのLegendre変換)

・ハミルトンの正準運動方程式

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p}, \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} \quad (4.6)$$

- ・系の力学的状態は 座標と 運動量で指定できる
- ・座標と運動量は独立な変数として扱う

デカルト座標でのラグランジ方程式

$$L = T - V \quad \text{一般化(正準)運動量} \quad p_r = \partial L / \partial \dot{q}_r$$

$$\text{オイラー・ラグランジの方程式} \quad \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r} - \frac{\partial L}{\partial q_r} = 0$$

デカルト座標

$$L = \frac{m}{2} \dot{x}^2 - V(x)$$

$$p_x = \partial L / \partial \dot{q}_x = m \dot{x}$$

$$m \frac{d}{dt} \dot{x} + \frac{\partial}{\partial x} V(x) = 0 \quad \text{Newtonの運動方程式}$$

デカルト座標でのハミルトン方程式

$$L = T - V \quad \text{一般化(正準)運動量} \quad p_r = \partial L / \partial \dot{q}_r$$

$$H = T + V$$

ハミルトンの運動方程式

$$\frac{\partial q_r}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p_r} \quad \frac{\partial p_r}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial q_r}$$

デカルト座標

$$H = \frac{1}{2m} p_x^2 + V(x) \quad \frac{\partial x}{\partial t} = \frac{p_x}{m} \quad \frac{\partial p_r}{\partial t} = -\frac{\partial V(x)}{\partial x}$$

$$m \frac{\partial^2}{\partial t^2} x = -\frac{\partial V(x)}{\partial x} \quad \text{Newtonの運動方程式}$$

極座標でのラグランジ方程式

デカルト座標 (x, y, z) と極座標 (r, θ, φ) :

$$x = r \cos \theta \cos \varphi \quad y = r \cos \theta \sin \varphi \quad z = r \sin \theta$$

$$\dot{x}^2 = (\dot{r} \cos \theta \cos \varphi + r \dot{\theta} \sin \theta \cos \varphi + r \dot{\varphi} \cos \theta \sin \varphi)^2$$

$$\dot{y}^2 = (\dot{r} \cos \theta \sin \varphi + r \dot{\theta} \sin \theta \sin \varphi - r \dot{\varphi} \cos \theta \cos \varphi)^2$$

$$\dot{z}^2 = (\dot{r} \sin \theta - r \dot{\theta} \cos \theta)^2$$

$$\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 = \dot{r}^2 + (r \cos \theta \cdot \dot{\varphi})^2 + (r \dot{\theta})^2$$

$$L = \frac{m}{2} \left(\dot{r}^2 + (r \cos \theta \cdot \dot{\varphi})^2 + (r \dot{\theta})^2 \right) - V(r, \varphi, \theta)$$

$$p_r = \partial L / \partial \dot{r} = m \dot{r}$$

$$p_\theta = \partial L / \partial \dot{\theta} = m r^2 \dot{\theta}$$

$$p_\varphi = \partial L / \partial \dot{\varphi} = m r^2 \cos^2 \theta \cdot \dot{\varphi}$$

オイラー・ラグランジの方程式 $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r} - \frac{\partial L}{\partial q_r} = 0$

極座標でのラグランジ方程式

$$x = r \cos \theta \cos \phi$$

$$y = r \cos \theta \sin \phi$$

$$z = r \sin \theta$$

$$p_r = \partial L / \partial \dot{q}_r$$

$$p_r = \partial L / \partial \dot{r} = m\dot{r}$$

$$p_\phi = \partial L / \partial \dot{\phi} = mr^2 \cos^2 \theta \cdot \dot{\phi}$$

$$p_\theta = \partial L / \partial \dot{\theta} = mr^2 \dot{\theta}$$

$$L = \frac{m}{2} \left(\dot{r}^2 + (r \cos \theta \cdot \dot{\phi})^2 + (r \dot{\theta})^2 \right) - V(r, \phi, \theta)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r} - \frac{\partial L}{\partial q_r} = 0$$

$$m \frac{d}{dt} \dot{r} \boxed{- mr(\cos^2 \theta \cdot \dot{\phi}^2 + \dot{\theta}^2)} + \frac{\partial V}{\partial r} = 0$$

遠心力

$$m \frac{d}{dt} (r^2 \dot{\theta}) - mr^2 \cos \theta \sin \theta + \frac{\partial V}{\partial \theta} = 0$$

$$m \frac{d}{dt} (r^2 \cos^2 \theta \cdot \dot{\phi}) + \frac{\partial V}{\partial \phi} = 0$$

極座標でのハミルトニアン

1. ラグランジアンからの導出:

$$H = H(q, p) = \sum p_j \dot{q}_j - L = T + V$$

$$p_r = \partial L / \partial \dot{r} = m \dot{r} \quad p_\varphi = \partial L / \partial \dot{\varphi} = m r^2 \cos^2 \theta \cdot \dot{\varphi} \quad p_\theta = \partial L / \partial \dot{\theta} = m r^2 \dot{\theta}$$

$$H = \frac{1}{2m} \left(\underbrace{p_r^2}_{\text{並進エネルギー}} + \underbrace{\left(\frac{p_\varphi}{r \cos \theta} \right)^2 + \left(\frac{p_\theta}{r} \right)^2}_{\text{回転エネルギー}} \right) + V(r, \varphi, \theta)$$

2. デカルト座標 (x, y, z) から極座標 (r, θ, φ) への変換による導出:

$$x = r \cos \theta \cos \varphi \quad y = r \cos \theta \sin \varphi \quad z = r \sin \theta$$

$$\dot{x}^2 = \left(\dot{r} \cos \theta \cos \varphi + r \dot{\theta} \sin \theta \cos \varphi + r \dot{\varphi} \cos \theta \sin \varphi \right)^2$$

$$\dot{y}^2 = \left(\dot{r} \cos \theta \sin \varphi + r \dot{\theta} \sin \theta \sin \varphi - r \dot{\varphi} \cos \theta \cos \varphi \right)^2$$

$$\dot{z}^2 = \left(\dot{r} \sin \theta - r \dot{\theta} \cos \theta \right)^2$$

$$\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 = \dot{r}^2 + (r \cos \theta \cdot \dot{\varphi})^2 + (r \dot{\theta})^2$$

$$H = \frac{1}{2} m \left(\dot{r}^2 + (r \cos \theta \cdot \dot{\varphi})^2 + (r \dot{\theta})^2 \right) + V(r, \varphi, \theta)$$

$$= \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \left(\frac{p_\varphi}{r \cos \theta} \right)^2 + \left(\frac{p_\theta}{r} \right)^2 \right) + V(r, \varphi, \theta)$$