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4回第3部　古典統計力学の応用と問題
ー エネルギー等分配則 ー

Gibbsのパラドックス：固定した色配置を何通りと数えるか

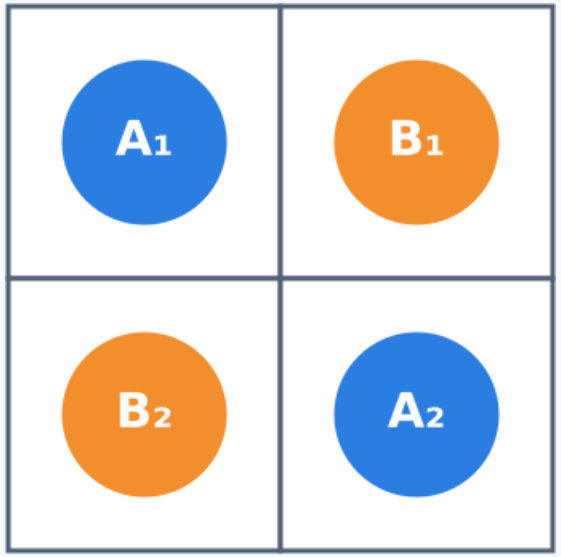
青2個・橙2個の位置は固定し、同種原子の番号だけを交換する

A原子　B原子

番号を振る

粒子番号まで区別する

色配置は固定し、A_1, A_2, B_1, B_2 の交換を数える



W（番号付き）= 2! × 2! = 4

青の入替え2通り × 橙の入替え2通り

この同じ色配置が
番号付きでは4通り

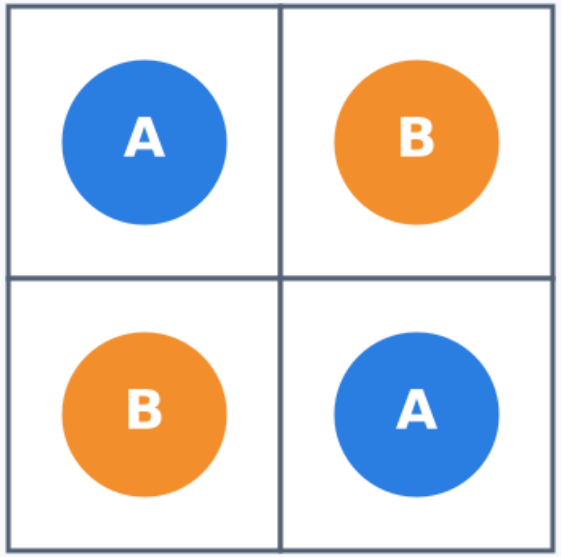
$A_1 \leftrightarrow A_2$、$B_1 \leftrightarrow B_2$ の交換で
重複して数えられている

同種粒子の番号を消す

番号を振らない

占有配置だけを区別する

同種原子の交換を同じ「物理的な状態」とみなす



W（占有配置）= 1

この青・橙の配置そのものは1状態

$$= \frac{W(\text{番号付き})}{2!\,2!}$$

同種粒子の交換は、新しい物理状態を作らない。

したがって W = W（番号付き） / (2! × 2!) = 4 / 4 = 1

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($\boldsymbol{r}$) = 0 の単原子分子理想気体

Boltzmann分布 (Maxwellの速度分布)

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

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

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

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

$$\langle g(\boldsymbol{v})\rangle = \int g(\boldsymbol{v})\, f(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v} \qquad (3.36)$$

各種の平均値: $\langle v^2 \rangle$

- v^2の平均値

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

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

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

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

$$\langle v^2 \rangle = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int_0^\infty \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^2 x^2 e^{-x} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{1/2} \frac{x^{-1/2}}{2} dx$$

$$= \pi^{-3/2} \left(\frac{m}{2k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 2\pi \int_0^\infty \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{5/2} x^{3/2} e^{-x} dx$$

$$= \frac{2}{\pi^{1/2}} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^{\frac{p}{2}} \int_0^\infty x^{3/2} e^{-x} dx \qquad (3.38)$$

Γ関数

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

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

各種の速度: $\langle v^p \rangle$

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

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

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

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

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

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

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

運動エネルギーと等分配則

二乗平均速度

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

平均運動エネルギー

$$\langle e \rangle = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3k_B T}{2} \qquad (3.46)$$

$$= \frac{3k_B T}{2} = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2} = m \frac{\langle {v_x}^2 \rangle + \langle {v_y}^2 \rangle + \langle {v_z}^2 \rangle}{2}$$

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

エネルギー等分配則

$$\left\langle \frac{m{v_x}^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{m{v_y}^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{m{v_z}^2}{2} \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \qquad (3.49)$$

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

古典統計力学の応用: 比熱の問題

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

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

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

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

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

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

§5.2 固体の比熱: 古典統計 (アインシュタインモデル)

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
- 本来は量子統計で扱うが、ここでは古典統計を使ってみる

原子1つ、1自由度 (x方向) あたりで計算：

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

1原子の1方向分配関数:

$$Z_1 = \frac{1}{v_\mu}\int \exp(-\beta e)dx\,dp = \frac{1}{v_\mu}\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\beta\frac{p^2}{2m}\right)dp\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\beta\frac{m}{2}x^2\right)dx$$

$$= \frac{1}{v_\mu}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2}\left(\frac{2\pi}{m\omega^2\beta}\right)^{1/2} = \frac{1}{v_\mu}\frac{2\pi}{\beta\omega}$$

N原子 (3N自由度) 分配関数: $Z = \left(\frac{1}{v_\mu}\frac{2\pi}{\beta\omega}\right)^{3N}$

※ 固体中の原子は入れ替える事象が無視できるので、原子は互いに区別できる: $N!$で割らない

$$\langle e\rangle = \frac{\int e\exp(-\beta e)dxdp}{\int \exp(-\beta e)dxdp} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_1 = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left[\frac{1}{v_\mu}\frac{2\pi}{\beta\omega}\right] = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

$$\langle E\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z = 3Nk_B T$$

§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・１方向当たりエネルギー: $\langle e \rangle = k_B T$

自由度 (x, p) ごとに分けて計算しなおしてみる

注: 自由度の意味が文脈によって変わる。ここでは微視的変数の自由度

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

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

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

自由度 x のエネルギーが $e_x = \frac{1}{2}ax^2$ の形をしている場合、

平均エネルギーとして $\frac{1}{2}\boldsymbol{k_B T}$ が割り当てられる

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

§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 : $U = 3Nk_BT$ (5.19)

1 molの場合 : $U = 3RT$ (5.20)

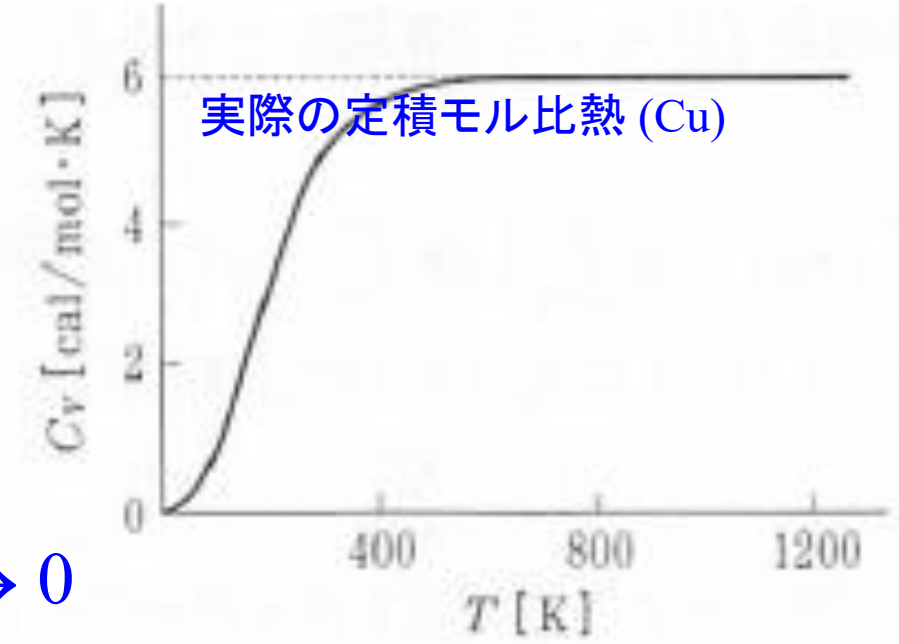
定積モル比熱の定義より : $\boldsymbol{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 3R}$ (5.21, 22)

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 ~25 J/(mol·K)

・室温で実測に良く一致



問題点:

・熱力学第三法則と矛盾

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

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

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 $\frac{1}{2}k_BT$

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 ($<e_x>$, $<e_y>$, $<e_z>$)

○ 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**