統計力学

Anko

2023 年 7 月 18 日

目次

1 統計力学の基礎 2
2 ミクロカノニカル分布 6
2.1 エネルギーシェル 6
2.2 熱と仕事 7
3 カノニカル分布 9
3.1 ミクロカノニカル分布からカノニカル分布へ 9
3.2 二準位系 9
3.3 調和振動子系の統計力学 15
3.4 固体の比熱の Einstein 模型 17
4 グランドカノニカル分布 20
4.1 Bose 統計と Fermi 統計 20
4.2 相転移 20

1　統計力学の基礎

エルゴード理論により次の原理が成り立つこととする。

公理 (等確率の原理)**.**
孤立系を十分に長時間放置しておくと物体の実現可能な量子状態はエネルギーのゆらぎを除いてすべて等確率で実現する。

2 つの系 A, B があるとする。系 A のエネルギー E_A と系 B のエネルギー E_B の和が一定で A, B の間にエネルギーのやり取りができるとする。

$$E_A + E_B = const. \tag{1}$$

例えると子どもたちが 12 人居て A と B のグループにそれぞれ 4 人、8 人で分ける。そして 6 個あるリンゴを 1 人複数個もらっても良いとして等確率に配ったとき、それぞれのグループに配られるリンゴで最も確率の高いものは何か。

A	B	組合せ
0 個	6 個	${}_4H_0 \times {}_8H_6 = {}_3C_0 \times {}_{13}C_6 = 1716$
1 個	5 個	${}_4H_1 \times {}_8H_5 = {}_4C_1 \times {}_{12}C_5 = 3168$
2 個	4 個	${}_4H_2 \times {}_8H_4 = {}_5C_2 \times {}_{11}C_4 = 3300$
3 個	3 個	${}_4H_3 \times {}_8H_3 = {}_6C_3 \times {}_{10}C_3 = 2406$
4 個	2 個	${}_4H_4 \times {}_8H_2 = {}_7C_4 \times {}_9C_2 = 1260$
5 個	1 個	${}_4H_5 \times {}_8H_1 = {}_8C_5 \times {}_8C_1 = 448$
6 個	0 個	${}_4H_6 \times {}_8H_0 = {}_9C_6 \times {}_7C_0 = 84$

表 1　組合せ

より A, B のグループにそれぞれ 2 個、4 個で分ける確率が最も高い。この分布を二項分布という。

命題 1.
二項分布の極限が正規分布である。 ◇

証明

□

定義.

あるエネルギー E のときに実現可能な量子状態数を $W(E)$ とおき、その対数を取ったものをエントロピー $S(E)$ という。

$$S(E) = k_B \log W(E) \tag{2}$$

$$k_B = 1.380658 \times 10^{-23}\mathrm{J/K} \tag{3}$$

ただし k_B をボルツマン定数 (Boltzmann constant) という。ある系 X のエネルギーを E_X、状態数を $W_X(E_X)$、エントロピーを $S_X(E_X)$ と書くことにする。

状態数で計算すると指数が出がちなのでエントロピーで計算すると簡単になる。

定理 2.

N 次元の調和振動子で $E = M\hbar\omega$ とおくと状態数とエントロピーは次のように書ける。

$$W(E) = \binom{M+N-1}{N-1} \tag{4}$$

$$S(E) \approx k_B N\left(\left(1+\frac{M}{N}\right)\log\left(1+\frac{M}{N}\right) - \frac{M}{N}\log\frac{M}{N}\right) \tag{5}$$

◇

証明

N 次元の調和振動子系では $(n_1, \ldots, n_N)$ が全体の量子状態を決める量子数となる。このときのエネルギーは次のように表される。

$$E_{(n_1,\ldots,n_N)} = n_1\hbar\omega + \cdots + n_N\hbar\omega \tag{6}$$

等しいエネルギーの状態の条件は $M = n_1 + \cdots + n_N$ と書ける。これより状態数の組合せは次のように書ける。

$$W(E) = \binom{M+N-1}{N-1} = \frac{(M+N-1)!}{(N-1)!M!} \tag{7}$$

またエントロピーは Stirling の公式 $\log n! \approx n(\log n - 1)$ を用いて

$$\begin{aligned}
S(E) &= k_B \log W(E) \qquad (8)\\
&= k_B \log\frac{(M+N-1)!}{(N-1)!M!} \qquad (9)\\
&\approx k_B((N+M)(\log(N+M)-1) - N(\log N - 1) - M(\log M - 1)) \qquad (10)\\
&= k_B N\left(\left(1+\frac{M}{N}\right)\log\left(1+\frac{M}{N}\right) - \frac{M}{N}\log\frac{M}{N}\right) \qquad (11)
\end{aligned}$$

□

定理 3.

熱平衡の条件は系 A の温度 T_A と系 B の温度 T_B が一致すること。 ◇

証明

各系の状態数の積が全体系の状態数となるので各系と全体系のエントロピーの関係は

$$
\begin{aligned}
S(E_A, E_B) &= k_B \log W(E_A, E_B) && (12)\\
&= k_B \log W_A(E_A) W_B(E_B) && (13)\\
&= k_B \log W_A(E_A) + k_B \log W_B(E_B) && (14)\\
&= S_A(E_A) + S_B(E_B) && (15)
\end{aligned}
$$

となる。このとき熱平衡状態とはエントロピーが最大の状態であるから $\mathrm{d}S/\mathrm{d}E_A = 0$ となるエネルギー E_A, E_B を考えると

$$
\begin{aligned}
&\frac{\mathrm{d}S(E_A, E_B)}{\mathrm{d}E_A} = \frac{\mathrm{d}S_A(E_A)}{\mathrm{d}E_A} + \frac{\mathrm{d}S_A(E_B)}{\mathrm{d}E_A} = \frac{\mathrm{d}S_A(E_A)}{\mathrm{d}E_A} - \frac{\mathrm{d}S_A(E_B)}{\mathrm{d}E_B} = 0 && (16)\\
\iff\ &\frac{\mathrm{d}S_A(E_A)}{\mathrm{d}E_A} = \frac{\mathrm{d}S_A(E_B)}{\mathrm{d}E_B} && (17)
\end{aligned}
$$

よりエントロピーのエネルギー微分を温度の逆数 $1/T$ と定義すると温度が一致するときに熱平衡状態となる。 □

定義.

絶対温度 (absolute temperature) T を次のように定義する。

$$
\frac{1}{T} := \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E} \tag{18}
$$

この温度の定義は理想気体で正当化される。

定理 4 (理想気体)**.**

理想気体、つまり 3 次元箱型ポテンシャル中の独立な区別できない N 個の粒子について

$$
S = Nk_B\left(\frac{3}{2}\ln\frac{E}{V} + \frac{5}{2}\ln\frac{V}{N} + \ln\alpha + \mathcal{O}(N^{-1}\ln N)\right) \qquad \left(\alpha = \left(\frac{me}{3\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right) \tag{19}
$$

$$
E = \frac{3}{2}Nk_BT \tag{20}
$$

◇

証明

部分系の固有状態と固有エネルギーが分かれば全体系のも分かる。

$$E_{(n_{i,a})_{i=1,\dots,N,a=x,y,z}} = E_0 \sum_{i=1}^{N} \sum_{a=x,y,z} n_{i,a}^2 \tag{21}$$

$$\psi_{(n_{i,a})_{i=1,\dots,N,a=x,y,z}} = \left(\frac{2}{L}\right)^{3N/2} \prod_{i=1}^{N} \prod_{a=x,y,z} \sin\left(\frac{n_{i,a}\pi}{L} x_{i,a}\right) \tag{22}$$

これよりあるエネルギー $E > 0$ 以下である区別できる固有状態数 $\Omega(E)$ について

$$\begin{aligned}
\Omega(E) &= \left(\text{半径}\sqrt{\frac{E}{E_0}}\text{の }3N\text{ 次元超球の第一象限に含まれる格子点の個数}\right) && (23)\\
&\approx \frac{1}{2^{3N}} \sqrt{\frac{E}{E_0}}^{3N} \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} && (24)\\
&= \frac{1}{(3N/2)!} \frac{\pi^{3N/2}}{2^{3N}} \left(\frac{2mL^2}{\pi^2\hbar^2}\right)^{3N/2} E^{3N/2} && (25)\\
&= \frac{1}{(3N/2)!} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} E^{3N/2} V^N && (26)\\
&= \frac{1}{\sqrt{3\pi N}(3N/2)^{3N/2} e^{-3N/2}} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} E^{3N/2} V^N && (27)\\
&= \frac{1}{\sqrt{3\pi N}} N^N \left(\frac{me}{3\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} \left(\frac{E}{V}\right)^{3N/2} \left(\frac{V}{N}\right)^{5N/2} && (28)\\
& && (29)
\end{aligned}$$

これを区別しないから

$$\begin{aligned}
\Omega^{\text{区別できない}}(E) &= \frac{1}{N!}\Omega(E) && (30)\\
&= \frac{1}{N!} \frac{1}{\sqrt{3\pi N}} N^N \left(\frac{me}{3\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} \left(\frac{E}{V}\right)^{3N/2} \left(\frac{V}{N}\right)^{5N/2} && (31)\\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}} \frac{1}{\sqrt{3\pi N}} N^N \left(\frac{me}{3\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} \left(\frac{E}{V}\right)^{3N/2} \left(\frac{V}{N}\right)^{5N/2} && (32)\\
&= \frac{e^N}{\sqrt{6}\pi N} \left(\frac{me}{3\pi\hbar^2}\right)^{3N/2} \left(\frac{E}{V}\right)^{3N/2} \left(\frac{V}{N}\right)^{5N/2} && (33)
\end{aligned}$$

これよりエントロピーは

$$\begin{aligned}
S(E) &= k_B \ln \Omega^{\text{区別できない}}(E) && (34)\\
&= Nk_B \left(\frac{3}{2}\ln\frac{E}{V} + \frac{5}{2}\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{me}{3\pi\hbar^2}\right) - \frac{1}{N}\ln\left(\sqrt{6}\pi N\right) + 1\right) && (35)
\end{aligned}$$

よって温度を計算すると式が示せる。

$$\frac{1}{T} = \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E} = \frac{3}{2}Nk_B\frac{1}{E} \tag{36}$$

$$E = \frac{3}{2}Nk_BT \tag{37}$$

□

2　ミクロカノニカル分布

2.1　エネルギーシェル

公理 (等重率の原理).
孤立した物理系 X において、外部から指定されたある狭いエネルギー範囲 $[U - \Delta\, U, U]$ に固有エネルギー E_i が属するような微視的なエネルギー固有状態 $|\phi_i\rangle$ のひとつひとつが実現される等しい確からしさを持っている。

エネルギーの低い順にエネルギーシェル E から $E + \Delta E$ までの中の状態を 1 つのグループでまとめてラベル付けする。

$$N = \sum_l N_l, \qquad E = \sum_l E_l N_l, \qquad W = \prod_l \frac{M_l^{N_l}}{N_l!}, \qquad S = k_B \sum_l N_l\left(\log\frac{M_l}{N_l} + 1\right) \tag{38}$$

$$\tilde{S} = k_B \sum_l N_l\left(\log\frac{M_l}{N_l} + 1\right) - k_B\alpha\sum_l N_l - k_B\beta\sum_l E_l N_l \tag{39}$$

$$\frac{\partial\tilde{S}}{\partial N_l} = 0 \iff \frac{M_l}{N_l} = e^{\alpha+\beta E_l} \tag{40}$$

$$N = \sum_l M_l e^{-\alpha-\beta E_l} \tag{41}$$

$$E = \sum_l M_l E_l e^{-\alpha-\beta E_l} \tag{42}$$

$$S = k_B((1+\alpha)N + \beta E) \tag{43}$$

エネルギーで微分すると

$$0 = \sum_l M_l \left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}E} + \frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}E} E_l \right) e^{-\alpha - \beta E_l} = \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}E} N + \frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}E} E \tag{44}$$

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E} = k_B \left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}E} N + \frac{\mathrm{d}\beta}{\mathrm{d}E} E + \beta \right) = k_B \beta \tag{45}$$

より α, β は次のように表される。

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \tag{46}$$

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_i e^{-\varepsilon_i / k_B T}} \tag{47}$$

2.2 熱と仕事

定義.
内部エネルギー $E(S, V)$ とその束縛変数を変更させたエンタルピー $H(S, p)$ と Helmholtz 自由エネルギー $F(T, V)$ と Gibbs 自由エネルギー $G(T, p)$ を次のように定義する。

$$\mathrm{d}E = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V \tag{48}$$

$$H = E + pV \qquad \mathrm{d}H = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}p \tag{49}$$

$$F = E - TS \qquad \mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V \tag{50}$$

$$G = F + pV \qquad \mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p \tag{51}$$

特に扱いやすい変数 T, V を持つ Helmholtz 自由エネルギー $F(T, V)$ は重宝される。

命題 5.
定義より次の関係式を満たす。

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, \qquad p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S \tag{52}$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \qquad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \tag{53}$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \qquad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \tag{54}$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \qquad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \tag{55}$$

◇

命題 6 (Maxwell の関係式)**.**

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{56}$$
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{57}$$
$$-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{58}$$
$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{59}$$

◇

証明

□

定理 7 (理想気体の状態方程式)**.**

$$pV = Nk_BT \tag{60}$$

◇

$$S(E,V) = Nk_B\left(\frac{3}{2}\ln\frac{E}{V} + \frac{5}{2}\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{me}{3\pi\hbar^2}\right) - \frac{1}{N}\ln\left(\sqrt{6}\pi N\right) + 1\right) \tag{61}$$
$$0 = Nk_B\left(\frac{3}{2}\frac{1}{E}\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S + \frac{1}{V}\right) \tag{62}$$
$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = \frac{2}{3}\frac{E}{V} = \frac{Nk_BT}{V} \tag{63}$$
$$pV = Nk_BT \tag{64}$$

$$C_V = \frac{3}{2}R \tag{65}$$

定義 (比熱)**.**

$$C = T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}T} \tag{66}$$
$$C_X = \left(T\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X \tag{67}$$

これ以降の話は熱力学の方で書きたい。

3 カノニカル分布

ある温度の環境の中で理想気体や

3.1 ミクロカノニカル分布からカノニカル分布へ

定義.

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \tag{68}$$

$$Z(\beta) = \sum_i e^{-\beta E_i} \tag{69}$$

$$p = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)} \tag{70}$$

$$F = -k_B T \ln Z \tag{71}$$

$$S = \tag{72}$$

定理 8.

N 個の独立な部分系からなる全体系の熱力学量は次のようになる。

$$Z(\beta) = z(\beta)^N, \qquad F = Nf, \qquad S = Ns, \qquad U = Nu, \qquad C = c \tag{73}$$

◇

3.2 二準位系

絶対温度 T の熱浴に系 X が浸けられている状態として、系 X の Hamilton 演算子 $\hat{h}_X$ の固有状態は $|\varphi_1\rangle$ と $|\varphi_2\rangle$ の 2 つだけであり、$|\varphi_1\rangle$ の固有エネルギーは E_1 であり、$|\varphi_2\rangle$ の固有エネルギーは E_2 であるとする：

$$\hat{h}_X |\varphi_i\rangle = E_i |\varphi_i\rangle \qquad (i = 1, 2)。 \tag{74}$$

ただし $0 < E_1 < E_2$ $\beta = 1/k_B T$ とする。

定理 9 (1 個の二準位系)**.**

二準位系における熱力学的量を考える。低温の漸近領域 ($\beta(E_2 - E_1) \gg 1$, $\beta E_1 \gg 1$) と高

温の漸近領域 ($\beta(E_2 - E_1) \ll 1$, $\beta E_1 \ll 1$) は次のようになる。

$$
\begin{align}
Z(\beta) &= e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} \tag{75}\\
&= \begin{cases} e^{-\frac{E_1}{k_B T}} \to 0 & (\text{低温}) \\ 2 - \dfrac{E_1 + E_2}{k_B T} \to 2 & (\text{高温}) \end{cases} \tag{76}\\
F &= -\frac{1}{\beta} \ln\left(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}\right) \tag{77}\\
&= \begin{cases} E_1 - k_B T e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} \to E_1 & (\text{低温}) \\ \dfrac{1}{2}(E_1 + E_2) - k_B T \ln 2 \to -\infty & (\text{高温}) \end{cases} \tag{78}\\
S &= k_B \left(\ln\left(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}\right) + \frac{\beta E_1 e^{-\beta E_1} + \beta E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}} \right) \tag{79}\\
&= \begin{cases} k_B \dfrac{E_2 - E_1}{k_B T} e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} \to 0 & (\text{低温}) \\ k_B \left(\ln 2 - \dfrac{1}{4} \left(\dfrac{E_2 - E_1}{k_B T} \right)^2 \right) \to k_B \ln 2 & (\text{高温}) \end{cases} \tag{80}\\
U &= \frac{E_1 e^{-\beta E_1} + E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}} \tag{81}\\
&= \begin{cases} E_1 + (E_2 - E_1) e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} \to E_1 & (\text{低温}) \\ \dfrac{1}{2}(E_1 + E_2) - \dfrac{1}{4} \dfrac{(E_2 - E_1)^2}{k_B T} \to \dfrac{1}{2}(E_1 + E_2) & (\text{高温}) \end{cases} \tag{82}\\
C &= k_B \left(\frac{\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)}{\cosh \frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)} \right)^2 \tag{83}\\
&= \begin{cases} k_B \left(\dfrac{E_2 - E_1}{k_B T} \right)^2 e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} \to 0 & (\text{低温}) \\ \dfrac{k_B}{4} \left(\dfrac{E_2 - E_1}{k_B T} \right)^2 \to 0 & (\text{高温}) \end{cases} \tag{84}
\end{align}
$$

TODO: グラフ ◇

証明

$x \to 0$ において $(1+x)^{-1} \approx 1-x$, $e^x \approx 1+x$ と近似できる。

$$
\begin{aligned}
Z(\beta) &= \sum_i e^{-\beta E_i} = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} && (85)\\
&= e^{-\beta E_1}(1 + e^{-\beta(E_2-E_1)}) && (86)\\
&\approx \begin{cases} e^{-\frac{E_1}{k_BT}} \\ (1-\beta E_1)(2-\beta(E_2-E_1)) \end{cases} && (87)\\
&= \begin{cases} e^{-\frac{E_1}{k_BT}} \to 0 & (\text{低温}) \\ 2 - \dfrac{E_1+E_2}{k_BT} \to 2 & (\text{高温}) \end{cases} && (88)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
F &= -k_BT \ln Z(\beta) && (89)\\
&= -\frac{1}{\beta}\ln\Big(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}\Big) && (90)\\
&= \begin{cases} -\dfrac{1}{\beta}\ln e^{-\beta E_1}(1+e^{-\beta(E_2-E_1)}) \\ -\dfrac{1}{\beta}\ln e^{-\frac{1}{2}\beta(E_1+E_2)}(e^{\frac{1}{2}\beta(E_2-E_1)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(E_2-E_1)}) \end{cases} && (91)\\
&\approx \begin{cases} E_1 - \dfrac{1}{\beta}e^{-\beta(E_2-E_1)} \approx E_1 - k_BTe^{-\frac{E_2-E_1}{k_BT}} \to E_1 \\ \dfrac{1}{2}(E_1+E_2) - k_BT\ln 2 \to -\infty \end{cases} && (92)
\end{aligned}
$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)_{V,N} = k_B\beta^2\left(\frac{\partial F}{\partial \beta}\right)_{V,N} \tag{93}$$

$$= k_B\beta^2\left(\frac{1}{\beta^2}\ln\left(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}\right) - \frac{1}{\beta}\frac{-E_1 e^{-\beta E_1} - E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}}\right) \tag{94}$$

$$= k_B\left(\ln\left(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}\right) + \frac{\beta E_1 e^{-\beta E_1} + \beta E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}}\right) \tag{95}$$

$$= \begin{cases} k_B\left(\ln e^{-\beta E_1}(1 + e^{-\beta(E_2-E_1)}) + \dfrac{\beta E_1 + \beta E_2 e^{-\beta(E_2-E_1)}}{1 + e^{-\beta(E_2-E_1)}}\right) \\ k_B\left(\ln e^{-\frac{1}{2}\beta(E_1+E_2)}(e^{\frac{1}{2}\beta(E_2-E_1)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(E_2-E_1)}) + \dfrac{\beta E_1 e^{\frac{1}{2}\beta(E_2-E_1)} + \beta E_2 e^{-\frac{1}{2}\beta(E_2-E_1)}}{e^{\frac{1}{2}\beta(E_2-E_1)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(E_2-E_1)}}\right) \end{cases} \tag{96}$$

$$\approx \begin{cases} k_B\left(-\beta E_1 + e^{-\beta(E_2-E_1)} + (\beta E_1 + \beta E_2 e^{-\beta(E_2-E_1)})(1 - e^{-\beta(E_2-E_1)})\right) \\ k_B\left(\ln 2 - \dfrac{1}{2}\beta(E_1+E_2) + \dfrac{\beta}{2}\left(E_1\left(1 + \dfrac{1}{2}\beta(E_2-E_1)\right) + E_2\left(1 - \dfrac{1}{2}\beta(E_2-E_1)\right)\right)\right) \end{cases} \tag{97}$$

$$\approx \begin{cases} k_B\dfrac{E_2 - E_1}{k_B T}e^{-\frac{E_2-E_1}{k_B T}} \to 0 \\ k_B\left(\ln 2 - \dfrac{1}{4}\left(\dfrac{E_2 - E_1}{k_B T}\right)^2\right) \to k_B \ln 2 \end{cases} \tag{98}$$

$$U = F + TS \tag{99}$$

$$= \frac{E_1 e^{-\beta E_1} + E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}} \tag{100}$$

$$= \begin{cases} \dfrac{E_1 + E_2 e^{-\beta(E_2-E_1)}}{1 + e^{-\beta(E_2-E_1)}} \\ \dfrac{E_1 e^{\frac{1}{2}\beta(E_2-E_1)} + E_2 e^{-\frac{1}{2}\beta(E_2-E_1)}}{e^{\frac{1}{2}\beta(E_2-E_1)} + e^{-\frac{1}{2}\beta(E_2-E_1)}} \end{cases} \tag{101}$$

$$\approx \begin{cases} (E_1 + E_2 e^{-\beta(E_2-E_1)})(1 - e^{-\beta(E_2-E_1)}) \\ \dfrac{1}{2}\left(E_1\left(1 + \dfrac{1}{2}\beta(E_2-E_1)\right) + E_2\left(1 - \dfrac{1}{2}\beta(E_2-E_1)\right)\right) \end{cases} \tag{102}$$

$$\approx \begin{cases} E_1 + (E_2 - E_1)e^{-\frac{E_2-E_1}{k_B T}} \to E_1 \\ \dfrac{1}{2}(E_1+E_2) - \dfrac{1}{4}\dfrac{(E_2-E_1)^2}{k_B T} \to \dfrac{1}{2}(E_1+E_2) \end{cases} \tag{103}$$

$$
\begin{aligned}
C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial \beta}\frac{\partial \beta}{\partial T} &= -k_B\beta^2\frac{\partial U}{\partial \beta} && (104)\\
&= -k_B\beta^2\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{E_1+E_2e^{\beta(E_1-E_2)}}{1+e^{\beta(E_1-E_2)}}\right) && (105)\\
&= -k_B\beta^2\frac{E_2(E_1-E_2)e^{\beta(E_1-E_2)}(1+e^{\beta(E_1-E_2)})-(E_1+E_2e^{\beta(E_1-E_2)})(E_1-E_2)e^{\beta(E_1-E_2)}}{(1+e^{\beta(E_1-E_2)})^2} && (106)\\
&= k_B\beta^2\frac{(E_2-E_1)^2e^{\beta(E_1-E_2)}}{(1+e^{\beta(E_1-E_2)})^2} = k_B\left(\frac{\frac{1}{2}\beta(E_2-E_1)}{\cosh\frac{1}{2}\beta(E_2-E_1)}\right)^2 && (107)\\
&= \begin{cases} k_B\left(\dfrac{\beta(E_2-E_1)}{1+e^{-\beta(E_2-E_1)}}\right)^2 e^{-\beta(E_2-E_1)} \\ k_B\left(\dfrac{\beta(E_2-E_1)}{e^{\frac{1}{2}\beta(E_2-E_1)}+e^{-\frac{1}{2}\beta(E_2-E_1)}}\right)^2 \end{cases} && (108)\\
&\approx \begin{cases} k_B\left(\dfrac{E_2-E_1}{k_BT}\right)^2 e^{-\frac{E_2-E_1}{k_BT}} \to 0 \\ \dfrac{k_B}{4}\left(\dfrac{E_2-E_1}{k_BT}\right)^2 \to 0 \end{cases} && (109)
\end{aligned}
$$

各固有状態の実現確率について高温極限 $(\beta(E_2-E_1)\ll 1)$ のときそれぞれの固有状態は同じ確率で実現し、低温極限 $(\beta(E_2-E_1)\gg 1)$ のとき固有エネルギーの低い固有状態にほぼ確実に実現する。

$$
p_\beta(i) = \frac{e^{-\beta(E_i-E_1)}}{1+e^{-\beta(E_2-E_1)}} \approx \begin{cases} e^{-\beta(E_i-E_1)} & (\beta(E_2-E_1)\gg 1) \\ \dfrac{1}{2} & (\beta(E_2-E_1)\ll 1) \end{cases} \tag{110}
$$

$F=E-TS$ の最小化を考える。低温極限でエントロピーを上げるよりエネルギーが低いものを選んだ方がエネルギーが得となる為に固有エネルギーの低い状態に集まる。高温極限でエントロピーを増大させるとエネルギーが得となる為に半々となる。 □

Q 15-2.

Q 15-1. では Helmholtz 自由エネルギーを計算して、後は熱力学の公式を用いて計算しましたが、今回は正準集団の理論における固有状態の実現確率を与える確率関数 $p_\beta^{\text{正準}}(i)$ $(i=1,2)$ を計算して、内部エネルギー u とエントロピー s を求める。

まず確率関数 $p_\beta(i)$ は定義より次のようになる。

$$
p_\beta(i) = \frac{e^{-\beta E_i}}{z(\beta)}. \tag{111}
$$

内部エネルギー u はエネルギーの平均を取ることで分かる。

$$u = \sum_i E_i p_\beta^{\text{正準}}(i) = \frac{E_1 e^{-\beta E_1} + E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}}. \tag{112}$$

比熱も Q15-1. と同様に求まる。

エントロピー s は Shannon のエントロピーの公式に代入することで求まる。

$$s = -k_B \sum_{i=1,2} p_\beta^{\text{正準}}(i) \ln p_\beta^{\text{正準}}(i) \tag{113}$$

$$= -k_B \sum_{i=1,2} \frac{e^{-\beta E_i}}{z(\beta)} (-\ln z(\beta) - \beta E_i) \tag{114}$$

$$= k_B \left(\ln\left(e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} \right) + \frac{\beta E_1 e^{-\beta E_1} + \beta E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}} \right). \tag{115}$$

Q 15-7.

比熱について解析せよ。

まず比熱について次のように定義した関数 $\phi(x)$ を用いて表される。

$$\phi(x) := \frac{x}{\cosh x} \tag{116}$$

$$c = k_B \left(\frac{\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)}{\cosh \frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1)} \right)^2 \tag{117}$$

$$= k_B \left(\phi\left(\frac{1}{2}\beta(E_2 - E_1) \right) \right)^2 \tag{118}$$

ここで $x \geq 0$ の範囲において $\phi(x)$ が極大となる $x = x_0$ の値を考える。

$$\left. \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}x} \right|_{x=x_0} = 0 \tag{119}$$

$$\iff \frac{\cosh x_0 - x_0 \sinh x_0}{\cosh^2 x_0} = 0 \tag{120}$$

$$\iff x_0 \tanh x_0 = 1 \tag{121}$$

$$\iff x_0 = 1.199678640257734\ldots \tag{122}$$

ただしプログラム **??** を用いて $x \geq 0$ の範囲で $x_0 \tanh x_0 = 1$ は $x_0 = 1.199678640257734\ldots$ のとき満たすことが分かる。これより比熱 c は次のように定義される T_0 のときに極大を取る。

$$x_0 = \frac{1}{2}\beta_0(E_2 - E_1) = \frac{1}{2}\frac{E_2 - E_1}{k_B T_0} \tag{123}$$

$$\frac{k_B T_0}{E_2 - E_1} = \frac{1}{2x_0} = 0.41677827980048\ldots \tag{124}$$

低温、高温で比熱が 0 となる理由は比熱が $C = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}$ であることより Q15-3, Q15-4 よりエネルギーの確率が極限的に定数となることから比熱は 0 となることが分かる。

3.3 調和振動子系の統計力学

定理 10.

$$
\begin{aligned}
z(\beta) &= \frac{1}{2\sinh\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} && (125)\\
&\approx \begin{cases} e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}} \to 0 \end{cases} && (126)\\
f &= \frac{1}{\beta}\ln\left(2\sinh\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) && (127)\\
s &= k_B\left(-\ln\left(2\sinh\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) + \frac{1}{2}\beta\hbar\omega\coth\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) && (128)\\
u &= \frac{1}{2}\hbar\omega\coth\frac{1}{2}\beta\hbar\omega && (129)\\
c &= k_B\left(\frac{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}{\sinh\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}\right)^2 && (130)
\end{aligned}
$$

◇

証明

低温の漸近領域において Q 16-1 の結果は次のように近似できる。ただし、$x \to 0$ のとき $e^x \approx 1 + x$, $(1+x)^{-1} \approx 1 - x$ と近似できることを用いる。高温の漸近領域において Q 16-1 の結果は次のように近似できる。ただし、$x \to 0$ のとき $\ln(1+x) \approx x$ と近似できることとテイラー展開を用いる。

$$
\begin{aligned}
z(\beta) &= \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta E_i} = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta\left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{2\sinh\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} && (131)\\
&= \begin{cases} \dfrac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \\ \dfrac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \end{cases} && (132)\\
&\approx \begin{cases} e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_BT}} \to 0 \\ \dfrac{1-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}{\beta\hbar\omega} \approx \dfrac{k_BT}{\hbar\omega} - \dfrac{1}{2} \to +\infty \end{cases} && (133)
\end{aligned}
$$

$$f = -k_B T \ln z(\beta) \tag{134}$$

$$= -\frac{1}{\beta} \ln \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = \frac{1}{\beta} \ln\Big(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\Big) + \frac{1}{2}\hbar\omega \tag{135}$$

$$= -\frac{1}{\beta} \ln \frac{1}{2\sinh\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} = \frac{1}{\beta} \ln\Big(2\sinh\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\Big) \tag{136}$$

$$\approx \begin{cases} \frac{1}{\beta}(-e^{-\beta\hbar\omega}) + \frac{1}{2}\hbar\omega \\ \frac{1}{\beta}\Big(\ln\beta\hbar\omega + \frac{1}{2}\beta\hbar\omega\Big) \end{cases} \tag{137}$$

$$\approx \begin{cases} \frac{1}{2}\hbar\omega - k_B T e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \to \frac{1}{2}\hbar\omega \\ -k_B T \ln\frac{k_B T}{\hbar\omega} \to -\infty \end{cases} \tag{138}$$

$$s = -\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{V,N} = k_B\beta^2\left(\frac{\partial f}{\partial \beta}\right)_{V,N} \tag{139}$$

$$= k_B\beta^2\Big(-\frac{1}{\beta^2}\ln\Big(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\Big) + \frac{\hbar\omega}{\beta(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}\Big) \tag{140}$$

$$= k_B\beta^2\left(-\frac{1}{\beta^2}\ln\left(2\sinh\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) + \frac{\frac{1}{2}\hbar\omega\cosh\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}{\beta\sinh\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}\right) \tag{141}$$

$$= k_B\Big(-\ln\Big(1 - e^{-\beta\hbar\omega}\Big) + \frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\Big) = k_B\left(-\ln\left(2\sinh\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) + \frac{1}{2}\beta\hbar\omega\coth\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) \tag{142}$$

$$\approx \begin{cases} k_B\Big(e^{-\beta\hbar\omega} + \beta\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}(1 + e^{-\beta\hbar\omega})\Big) \\ k_B(-\ln\beta\hbar\omega + 1) \end{cases} \tag{143}$$

$$\approx \begin{cases} k_B\frac{\hbar\omega}{k_B T}e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \to 0 \\ k_B\ln\frac{k_B T}{\hbar\omega} \to +\infty \end{cases} \tag{144}$$

$$
\begin{aligned}
u &= f + Ts && (145)\\
&= \frac{1}{\beta}\ln\Bigl(1-e^{-\beta\hbar\omega}\Bigr) + \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{1}{\beta}\biggl(-\ln\Bigl(1-e^{-\beta\hbar\omega}\Bigr) + \frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\biggr) && (146)\\
&= \frac{1}{\beta}\ln\left(2\sinh\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) + \frac{1}{\beta}\left(-\ln\left(2\sinh\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) + \frac{1}{2}\beta\hbar\omega\coth\frac{1}{2}\beta\hbar\omega\right) && (147)\\
&= \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right)\hbar\omega = \frac{1}{2}\hbar\omega\coth\frac{1}{2}\beta\hbar\omega && (148)\\
&\approx \begin{cases} \left(\dfrac{1}{2} + e^{-\beta\hbar\omega}(1+e^{-\beta\hbar\omega})\right)\hbar\omega \\ \dfrac{1}{2}\hbar\omega\left(\left(\dfrac{\beta\hbar\omega}{2}\right)^{-1} + \dfrac{1}{3}\left(\dfrac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + \cdots\right) \end{cases} && (149)\\
&\approx \begin{cases} \dfrac{1}{2}\hbar\omega + e^{-\beta\hbar\omega}\hbar\omega \to \dfrac{1}{2}\hbar\omega \\ k_BT\left(1 + \dfrac{1}{12}\left(\dfrac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 + \cdots\right) \to +\infty \end{cases} && (150)
\end{aligned}
$$

$$
\begin{aligned}
c &= \frac{\partial u}{\partial T} = -k_B\beta^2\frac{\partial u}{\partial \beta} = -k_B\beta^2\left(-\frac{\hbar\omega e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2}\right)\hbar\omega && (151)\\
&= k_B\left(\beta\hbar\omega\frac{e^{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right)^2 = k_B\left(\frac{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}{\sinh\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}\right)^2 && (152)\\
&\approx \begin{cases} k_B\Bigl(\beta\hbar\omega(e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega})(1+e^{-\beta\hbar\omega})\Bigr)^2 \\ k_B\left(\dfrac{\beta\hbar\omega}{2}\left(\left(\dfrac{\beta\hbar\omega}{2}\right)^{-1} - \dfrac{1}{6}\left(\dfrac{\beta\hbar\omega}{2}\right) + \cdots\right)\right)^2 \end{cases} && (153)\\
&\approx \begin{cases} k_B\left(\dfrac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}} \to 0 \\ k_B\left(1 - \dfrac{1}{24}\left(\dfrac{\hbar\omega}{k_BT}\right) + \cdots\right)^2 = k_B\left(1 - \dfrac{1}{12}\left(\dfrac{\hbar\omega}{k_BT}\right) + \cdots\right) \to k_B \end{cases} && (154)
\end{aligned}
$$

□

3.4 固体の比熱の Einstein 模型

Q 16-5.

独立な調和振動子の集まりの系として記述される系 X において $\mathrm{d}\omega$ が十分小さいとして、角振動数が ω から $\omega + \mathrm{d}\omega$ の範囲にある調和振動子の個数を $g(\omega)\,\mathrm{d}\omega$ と定義する。つまり $g(\omega)$ は調和振動子の角振動数の個数分布関数である。

このとき角運動量が ω である調和振動子 1 個の Helmholtz 自由エネルギー, エントロピー, 内部エネルギー, 比熱をそれぞれ $f(\omega), s(\omega), u(\omega), c(\omega)$ と書くこととすると、$\mathrm{d}\omega$ が十分小さ

いことから近い角運動量の変数を個数倍して積分することで元の変数と一致する。これより次のような式が成り立つ。

$$F = \int_0^\infty \mathrm{d}\omega\, g(\omega) f(\omega) \tag{155}$$

$$S = \int_0^\infty \mathrm{d}\omega\, g(\omega) s(\omega) \tag{156}$$

$$U = \int_0^\infty \mathrm{d}\omega\, g(\omega) u(\omega) \tag{157}$$

$$C = \int_0^\infty \mathrm{d}\omega\, g(\omega) c(\omega) \tag{158}$$

Q 16-6.

ある元素の原子 n [mol] からなる個体を考える。Einstein 模型では、結晶を構成するそれぞれの原子は平衡位置の回りに独立に同一の角振動数 ω_E を持って調和振動すると考える。ここで次の観測結果に対して Einstein 模型は妥当性があることを説明せよ。

1. (高温での固体の比熱の振る舞い : Dulong-Petit の法則) 十分に高温では、n [mol] の固体の比熱 C は、固体を構成する物質によらずに、$3nR$ の一定値を取る。ここで、$R = 8.314\ldots$ [J/(mol $\cdot$ K)] は気体定数である。
2. (低温での固体の比熱の大雑把な振る舞い) 温度 T が 0 に近付くとき、固体の比熱 C は小さくなっていく。温度 T が 0 に近付く極限では、比熱 C はゼロになるようだ。

調和振動子の角振動数の個数について、各原子の自由度が 3 であるから Avogadro 数 $N_A = 6.02\ldots \times 10^{23}$ [1/mol] を用いて全体の個数は $3N = 3nN_A$ であることが分かる。これより Einstein 模型における調和振動子の角振動数の個数分布関数 $g(\omega)$ は次のように表される。

$$g(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E). \tag{159}$$

これより比熱は次のように表される。

$$C = \int_0^\infty \mathrm{d}\omega\, g(\omega) c(\omega) \tag{160}$$

$$= \int_0^\infty \mathrm{d}\omega\, 3N\delta(\omega - \omega_E) c(\omega) \tag{161}$$

$$= 3Nc(\omega_E) \tag{162}$$

$$= 3Nk_B \left(\frac{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_E}{\sinh \frac{1}{2}\beta\hbar\omega_E} \right)^2 \tag{163}$$

高温の漸近領域において比熱 C は次のようになる。

$$C = 3Nk_B\left(\frac{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_E}{\sinh\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_E}\right)^2 \tag{164}$$

$$\approx 3Nk_B\left(1-\frac{1}{12}\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2+\cdots\right) \tag{165}$$

$$\approx 3nR \tag{166}$$

低温の漸近領域において比熱 C は次のようになる。

$$C = 3Nk_B\left(\frac{\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_E}{\sinh\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_E}\right)^2 \tag{167}$$

$$\approx 3Nk_B\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}} \tag{168}$$

$$\approx 3nR\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}} \tag{169}$$

よって低温領域で温度 T が小さくなっていくとき、比熱 C が小さくなる。

$$\lim_{T\to 0} C = \lim_{T\to 0} 3nR\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}} = 0. \tag{170}$$

これらの結果は観測結果と一致している為、妥当性がある。

Q 16-7.

固体の比熱の Einstein 模型は次の実験事実と合致しないことを確認せよ。

1. (低温での固体の比熱の精密な振る舞い) 温度 T が 0 に近付くとき、固体の比熱 C は $C \propto T^3$ であり、$\lim_{T\to 0} C = 0$ となる。

低温領域で温度 T が小さくなっていくとき、比熱 C は次のように小さくなる。

$$C \approx 3nR\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{k_BT}} \tag{171}$$

$$\propto \frac{1}{T^2 e^{\frac{1}{T}}} \tag{172}$$

これより $C \propto T^3$ とはならない為、固体の比熱の Einstein 模型は実験事実と合致しない。

4　グランドカノニカル分布

4.1　Bose 統計と Fermi 統計

4.2　相転移

1 次元の空間を運動する粒子が、次の調和振動子の Hamilton 演算子 $\hat{H}$ に従っているとします：

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}\hat{p}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{q}^2. \tag{173}$$

ここで、m は粒子の質量であり、ω は調和振動の角振動数です。また、$\hat{q}$ は粒子の位置座標演算子であり、$\hat{p}$ は運動量演算子です。それらは、次の正準交換関係を満たします：

$$[\hat{q}, \hat{p}] = \hat{q}\hat{p} - \hat{p}\hat{q} = i\hbar \tag{174}$$

ここで、$\hbar$ は Planck 定数です。

この 1 次元調和振動子の固有エネルギー E_h と固有状態 $|n\rangle$ は固有方程式

$$\hat{H}\,|n\rangle = E_n\,|n\rangle \tag{175}$$

を解くことにより定まります。解いた結果は $n = 0, 1, 2, \ldots$ に対して次のとおりです：

$$\begin{cases} E_n = \left(n + \dfrac{1}{2}\right)\hbar\omega \\ \Psi_n(q) = \langle q\rangle\, n = \left(\dfrac{m\omega}{2^{2n}(n!)^2\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}q^2} H_n\left(\sqrt{\dfrac{m\omega}{\hbar}}q\right) \end{cases}. \tag{176}$$

ここで、Hermite 多項式 $H_n(x)$ は次の Rodrigues 公式により定義されます：

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}x^n} e^{-x^2}. \tag{177}$$