

目次

1	平衡統計力学の基礎付け	1
1.1	巨視的な系と統計性	1
1.2	大数の法則	7
1.3	中心極限定理	10
1.4	等重率の原理とミクロカノニカル分布	14
1.5	アンサンブル	18
2	カノニカル分布	20
2.1	カノニカル分布の導入	20
2.2	分配関数と熱力学的諸量	29
2.3	熱力学の関係式の統計力学による導出	36
3	カノニカル分布の応用	41
3.1	単原子理想気体	41
3.2	二準位系	47

3.3	常磁性体	53
3.4	ゴム弾性	66
3.5	調和振動子	73
3.6	固体の格子比熱	82
3.7	Riemannの ζ -関数について のまとめ	101
3.8	空洞輻射 (黒体輻射)	109
4	揺らぎ	127
4.1	揺らぎと感受率	127
4.2	ブラウン運動の理論 (Einstein 1905)	132
4.3	一般化されたエントロピー	139
4.4	マスター方程式	144
5	密度行列による統計力学の記述	147
5.1	密度行列	147
5.2	密度行列の例	151
5.3	密度行列の従う運動方程式	158
5.4	カノニカル分布の密度行列	160

1 平衡統計力学の基礎付け

1.1 巨視的な系と統計性

- 1 個の粒子の力学

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = - \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} : \text{古典力学}$$

$$i \frac{\partial}{\partial t} \phi(\mathbf{r}, t) = \left\{ - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + V(\mathbf{r}) \right\} \phi(\mathbf{r}, t) : \text{量子力学}$$

質点の状態の予言 (解析的、数值的)

- 古典力学: 位置と運動量

- 量子力学: 波動関数

- 2 個、3 個の質点 \Rightarrow 計算は大変だが何とかできる

- 巨視的な物体 = 極めて多くの微視的な粒子の集まり



運動方程式を解くことはできない

[具体的な計算量]

1 モルあたりアボガドロ数 ($= 6 \times 10^{23}$) 個の原子

- 原子の位置と運動量：約 3×10^{16} GB (実数=8B)
- パソコンのハードディスク：1TB= 10^3 GB
- 京スーパーコンピュータのディスク： 10^3 PB= 10^9 GB



□

とうてい解けない
解いても意味はない

「1モルの気体の性質」とは何か

— 一つ一つの原子の位置や運動量のデータ

⇒ 「気体」について何も分からない

— 微視的な粒子の集合体としての巨視的な物体が
全体として示す性質 (圧力、体積、温度など) が
知りたい：



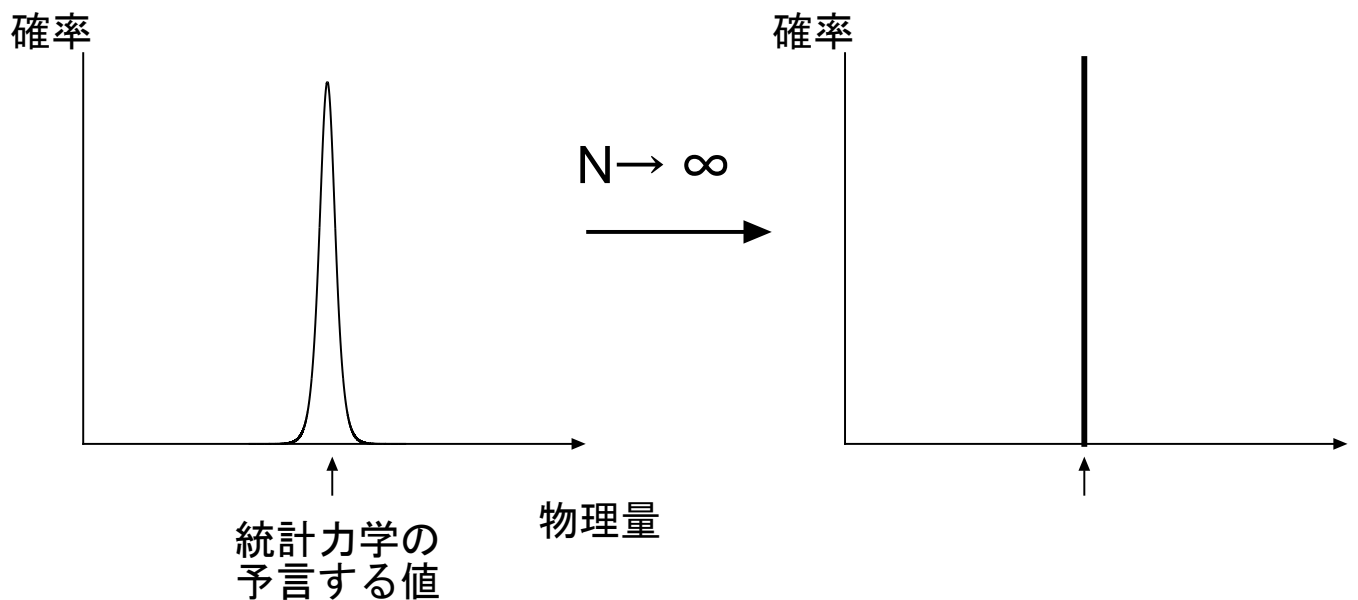
巨視的な物理量

ミクロ \Rightarrow マクロ : 「粗視化」「情報圧縮」
巨視的な物理量を直接計算する処方箋

||
統計力学

粒子数 $\rightarrow \infty$ (熱力学的極限) で厳密

- 木を見ずに森を見よ
- おにぎりの味は米粒の味ではない



[例] いくつかのサイコロを投げたときの目の期待値

- サイコロ 1 個: 1 から 6 まで同じ確率で出る

$x = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ 、期待値 $\langle x \rangle$

$$\begin{aligned}\langle x \rangle &= 1 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{6} + 3 \times \frac{1}{6} \\ &\quad + 4 \times \frac{1}{6} + 5 \times \frac{1}{6} + 6 \times \frac{1}{6} \\ &= \frac{7}{2}\end{aligned}$$

実際に投げたとき $7/2$ に近い値 (3 または 4) が特に高い確率で出るわけではない

- 一度に投げるサイコロの数を増やしたら

N 個のサイコロの目: $\{x_i, i = 1, \dots, N\}$

サイコロの目の総和 X

$$X = \sum_{i=1}^N x_i, \quad \langle x_i \rangle = \frac{7}{2}$$

$$\text{期待値 } \langle X \rangle = \sum_{i=1}^N \langle x_i \rangle = \sum_{i=1}^N \frac{7}{2} = N \frac{7}{2}$$

サイコロ 1 個あたりにすれば期待値は同じ

[X が期待値 $\langle X \rangle = \frac{7N}{2}$ に近い値をとる確率]

$N = 2$ の場合 ($\langle X \rangle = 7$)

- $X = 7$ になる確率

場合の数: $(x_1, x_2) = (1, 6) = (2, 5) = (3, 4) = (4, 3) = (5, 2) = (6, 1)$ の 6 通り

一つの組み合わせあたりの確率は $1/6 \times 1/6 = 1/36$

$X = 7$ となる確率は $1/6$

- $X = 3$ となる確率

場合の数: $(x_1, x_2) = (1, 2) = (2, 1)$ の 2 通り

$X = 3$ となる確率は $1/18 < X = 7$ となる確率

投げるサイコロの数を増やしてゆくと、 X が期待値に近い値をとる確率が期待値から離れた値をとる確率よりも大きくなる。

[物理学での意味]

巨視的な量 (X) = 微視的な量 (x_i) N 個の総和



巨視的な量が期待値からはずれた値をとる場合の数
(確率) は極めて小さい。



巨視的な量については、確率的に計算した期待値
= 実際に観測される値



「統計」力学も古典力学や量子力学と同じように完
全な予言能力を持つ

[疑問?]

- $N \rightarrow \infty$ でのふるまい。
- 決定論的な法則 (ニュートンの法則やシュレーディンガー方程式) に従って運動しているはずの微視的な原子や分子のとり状態を本当に確率で決めてしまっているのか?
- どうやってその確率を決めたらいいか?

1.2 大数の法則

確率変数：確率的に値が定まる変数

N 個の確率変数 $\{\hat{x}_i : i = 1, \dots, N\}$ の和 \hat{X} を考える

$$\hat{X} = \sum_{i=1}^N \hat{x}_i,$$

\hat{x}_i はすべて独立

$$\begin{cases} \langle \hat{x}_i \rangle = a_0 : & \text{期待値} \\ \langle (\hat{x}_i - \langle \hat{x}_i \rangle)^2 \rangle = \sigma_0^2 : & \text{分散} \end{cases}$$

(i によらないと仮定)

● \hat{X} の期待値 a

$$a = \langle \hat{X} \rangle = \sum_{i=1}^N a_0 = Na_0,$$

● \hat{X} の分散 σ^2 (σ :期待値の周りでの分布の幅)

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \langle (\hat{X} - a)^2 \rangle \\ &= \left\langle \sum_{i=1}^N (\hat{x}_i - a_0) \sum_{j=1}^N (\hat{x}_j - a_0) \right\rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle (\hat{x}_i - a_0)(\hat{x}_j - a_0) \rangle, \end{aligned}$$

$i \neq j$ については \hat{x}_i と \hat{x}_j が互いに独立

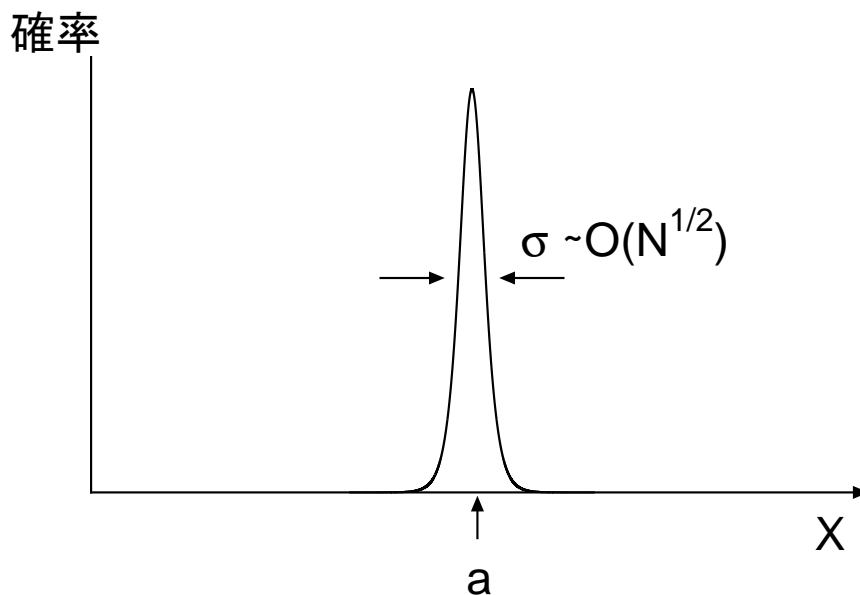
$$\langle (\hat{x}_i - a_0)(\hat{x}_j - a_0) \rangle = \langle (\hat{x}_i - a_0) \rangle \langle (\hat{x}_j - a_0) \rangle = 0$$

$$\begin{aligned} \text{従って } \sigma^2 &= \langle (\hat{X} - a)^2 \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \langle (\hat{x}_i - a_0)^2 \rangle = N\sigma_0^2, \end{aligned}$$

$$a = \langle \hat{X} \rangle (\propto N) \gg \sigma (\sim \sqrt{N})$$

\hat{X} の分布の広がり は期待値に比べて非常に小さい

$$N \sim 10^{23} \rightarrow \sigma/a \sim 1/\sqrt{N} \sim 1/10^{12}$$



きわめてシャープな分布

$N \rightarrow \infty$ で分布の (幅/期待値) が 0 に近づく

たくさんの独立な確率変数の和として表される確率変数の分布は N が大きくなるほどシャープになり、その分布の幅は \sqrt{N} 程度になる。「大数の法則」

[x_i の間に相関がある場合]

$i \neq j$ について

$$\langle (\hat{x}_i - a_0)(\hat{x}_j - a_0) \rangle \equiv \phi_{i,j}$$

$$\sigma^2 = N\sigma_0^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \phi_{i,j},$$

$\forall i, \left| \sum_{j=1}^N \phi_{i,j} \right| < CN^\alpha (C > 0, \alpha < 1)$ とする。

それぞれの自由度は、他の自由度と相関があるにせよ、そのすべてと同じくらい相関があるわけでない(もし、すべての自由度と同程度に相関があればこの和は N に比例する。)

$$\sigma < \sqrt{N\sigma_0^2 + CN^{\alpha+1}} \sim \sqrt{CN^{(\alpha+1)/2}} \sim o(N)$$

[N が大きいときのランダウの記号]

- $\lim_{N \rightarrow \infty} f(N)/N^\alpha = C \neq 0 \Leftrightarrow f(N) \sim O(N^\alpha)$

示量的な物理量は $O(N)$

- $\lim_{N \rightarrow \infty} f(N)/N^\alpha = 0 \Leftrightarrow f(N) \sim o(N^\alpha)$

$o(N)$ の物理量: 熱力学的極限 $N \rightarrow \infty$ で無視できる

程度の量

1.3 中心極限定理

\hat{X} が巨視的な量 = たくさんの微視的な変数の和

\hat{X} : 連続な確率変数 $\Rightarrow \hat{X} = X$ となる確率は 0

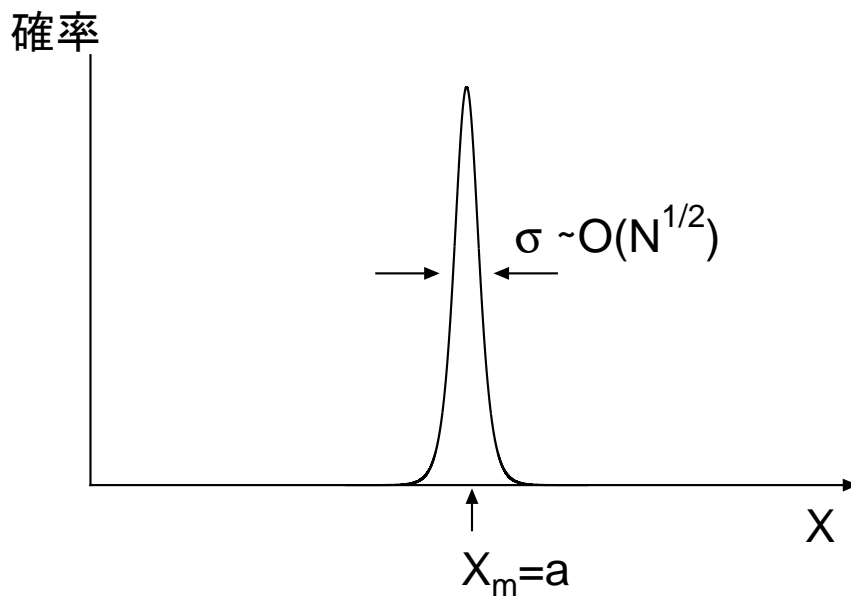
\hat{X} が X と $X + dX$ の間の値をとる確率 : $P(X)dX$
 $P(X)$: \hat{X} の確率密度関数

$P(X)$: 最大値 $X = X_m$ のまわりでシャープな関数

どうせ確率が高いのは $X = X_m (= a)$ のあたりだけ



$X \simeq X_m$ で成り立つ近似を使ってよい



$\ln P(x)$ を $X = X_m$ の周りでテーラー展開

$$\ln P(X) = \ln P(X_m) + \left. \frac{d \ln P(X)}{dX} \right|_{X=X_m} (X - X_m) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 \ln P(X)}{dX^2} \right|_{X=X_m} (X - X_m)^2 + \dots$$

X が X_m からあまり離れたところは意味がない



$X - X_m$ について2次までとる

$$\left. \frac{d \ln P(X)}{dX} \right|_{X=X_m} = 0, \quad \left. \frac{d^2 \ln P(X)}{dX^2} \right|_{X=X_m} < 0$$
$$\left(\left. \frac{d^2 \ln P(X)}{dX^2} \right|_{X=X_m} = -\frac{1}{\sigma^2} \text{とおく} \right)$$

$$P(X) = P(X_m) \exp\left(-\frac{(X - X_m)^2}{2\sigma^2}\right)$$

確率の規格化条件から $P(X_m)$ を定める

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(X) dX = 1 \Rightarrow P(X_m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}$$

∴

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} P(X) dX = P(X_m) \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(X - X_m)^2}{2\sigma^2}\right) dX$$

$$x = (X - X_m)/\sigma \quad \text{とおくと} \quad dX = \sigma dx$$

$$1 = P(X_m)\sigma \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)dx = P(X_m)\sigma\sqrt{2\pi}$$

$$P(X_m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}$$

[積分公式 (ガウス積分)]

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2)dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$P(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(X - X_m)^2}{2\sigma^2}\right) : \text{ガウス分布}$$

$$\langle X \rangle = a = X_m, \quad \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \sigma^2$$

∴

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} X P(X) dX \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} ((X - X_m) + X_m) \exp\left(-\frac{(X - X_m)^2}{2\sigma^2}\right) dX \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (X - X_m) \exp\left(-\frac{(X - X_m)^2}{2\sigma^2}\right) dX \\ &+ \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} X_m \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{(X - X_m)^2}{2\sigma^2}\right) dX \\ &= 0 + \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sigma \sqrt{2\pi} X_m = X_m \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} (X - X_m)^2 P(X) dX \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (X - X_m)^2 \exp\left(-\frac{(X - X_m)^2}{2\sigma^2}\right) dX \\
& \quad x = (X - X_m)/\sigma \text{とおくと} \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sigma^3 \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) dx \\
&= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sigma^3 \sqrt{2\pi} = \sigma^2
\end{aligned}$$

[積分公式(ガウス積分)2]

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-\alpha x^2) dx &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx \\
&= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}
\end{aligned}$$

独立な $N(\gg 1)$ 個の確率変数 \hat{x}_i の和として表される
確率変数の分布

||

期待値 $a \sim O(N)$ と幅 $\sigma \sim O(\sqrt{N})$ を持つ
ガウス分布 (個々の変数の分布に依存しない)

「中心極限定理」

1.4 等重率の原理とミクロカノニカル分布

巨視的な系：運動方程式に従って微視的状態を経巡っている

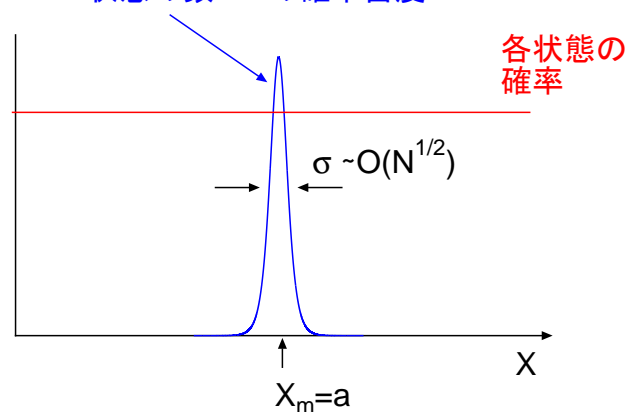
実際に観測するときは系はどれかの状態にいるが、
それがどの状態かはわからない。

しかし

どの状態で観測されても巨視的な物理量 X はほとんど

同じ値

状態の数 $\propto X$ の確率密度



$|X - \langle X \rangle| \gtrsim \sigma$ である状態の割合 \ll

$|X - \langle X \rangle| \lesssim \sigma$ である状態の割合 ($\sigma \sim o(N)$)

実際の観測値の計算ではすべての微視的状態について同じ重みでならしてしまっても構わない

(その方が計算が簡単)

「孤立系ではエネルギーの等しいすべての状態は同じ確率で実現する」等重率の原理（又は仮定）

ミクロカノニカル分布

[注意] 現実の系ではエネルギーをある決まった値 E にぴったり指定すると状態がない場合が多い



エネルギーにせまい幅を持たせる



$E \sim E + \Delta E$ の範囲にある状態をひとまとめにして
同じ確率を割り振る

系のエネルギー準位間隔 ($\sim O(1/L)$)

$$\ll \Delta E \ll$$

系を見る特徴的なエネルギースケール

($\sim k_B T$ 、 $\hbar\Omega_{\text{外力}}$ 、実験の精度、etc)

であれば ΔE はどのようにとってもよい。

[古典統計力学 = (量子)統計力学の古典極限]

ミクロの粒子の力学 = 量子力学：系の状態は離散的
に数えられる

質量の大きい原子・分子：古典力学

⇒ 状態をどう数える？

答え：量子力学からカンニング

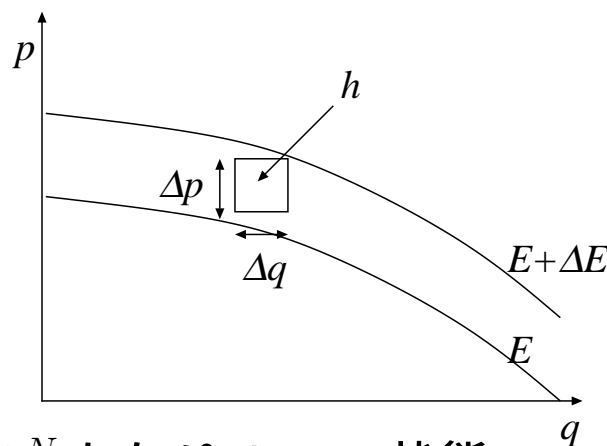
不確定性関係： $\Delta p \Delta q \geq h$

⇓

p - q 平面 (位相空間) を面積 h より小さく分割できない

⇓

- 1 自由度：位相空間で h あたり 1 つの状態



- N 自由度： h^N あたり 1 つの状態

ミクロカノニカル分布 = 位相空間で一様な確率

$$\Delta \Omega \equiv \Delta p_1 \Delta p_2 \dots \Delta p_N \Delta q_1 \Delta q_2 \dots \Delta q_N$$

の中に系の状態 $(p_1, p_2, \dots, p_N, q_1, q_2, \dots, q_N)$ が見つかる確率は $\Delta\Omega$ に比例する。

[注意] 巨視的な系： $N = 10^{23}$ 個もの微視的な自由度の集まり

- 1つの自由度が取り得る状態の数： f
- 全体としては f^N 個の状態を取り得る

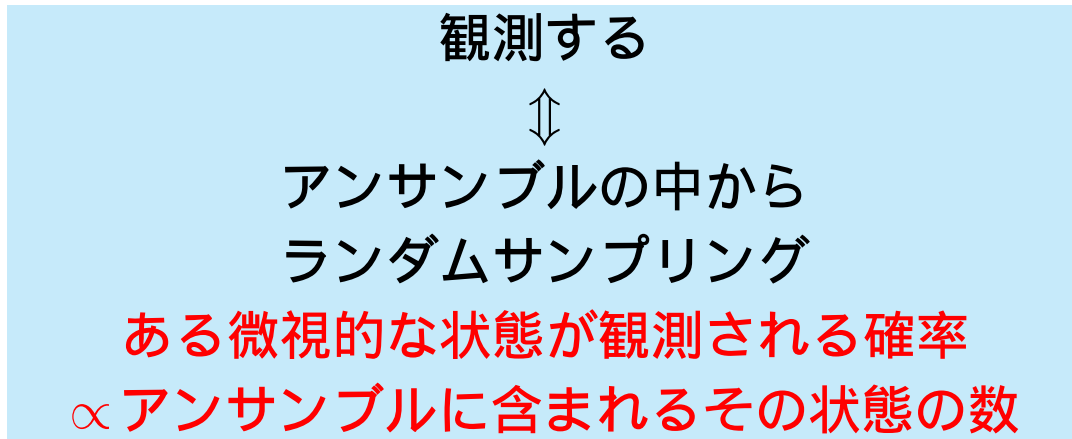
$f = 10$ とすれば、 $f^N = 10^N$ は $N \sim 10^{23}$ 桁！の数

観測時間の中にすべての状態を回りつくすから、すべての状態について平均するわけではない。

宇宙の年齢にわたって可能な限り短い時間間隔で測定を繰り返したらいくつの状態を測定できるか？

1.5 アンサンブル

系の「微視的状态」を要素とする集合=アンサンブル



- 実験：1つの系を観測する
- 理論：アンサンブル全体にわたって平均してしまっ
た方が計算が簡単（アンサンブル平均）



孤立系：エネルギー一定

エネルギーの同じ微視的状态からなるアンサンブル



ミクロカノニカルアンサンブル

等重率の原理

「ミクロカノニカルアンサンブルには、すべての
状态が同数だけ含まれている」

この場合は同じ数であればいくつでもよいので、すべての微視的状态が一つずつあればよい。

2 カノニカル分布

2.1 カノニカル分布の導入

- ミクロカノニカル分布：孤立系 拘束条件がきつい
⇒ 計算がしにくい
- カノニカル分布：熱浴とエネルギーのやりとりをして平衡状態にある系 拘束条件がゆるい ⇒ 計算がしやすい

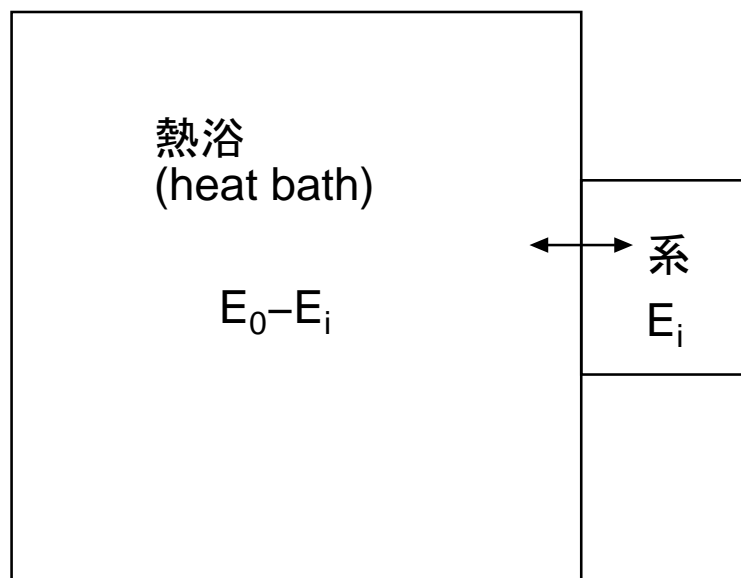
- 熱浴 + 系

全エネルギー E_0 (一定)

- 系が i 番目の固有状態にある確率 p_i を考える

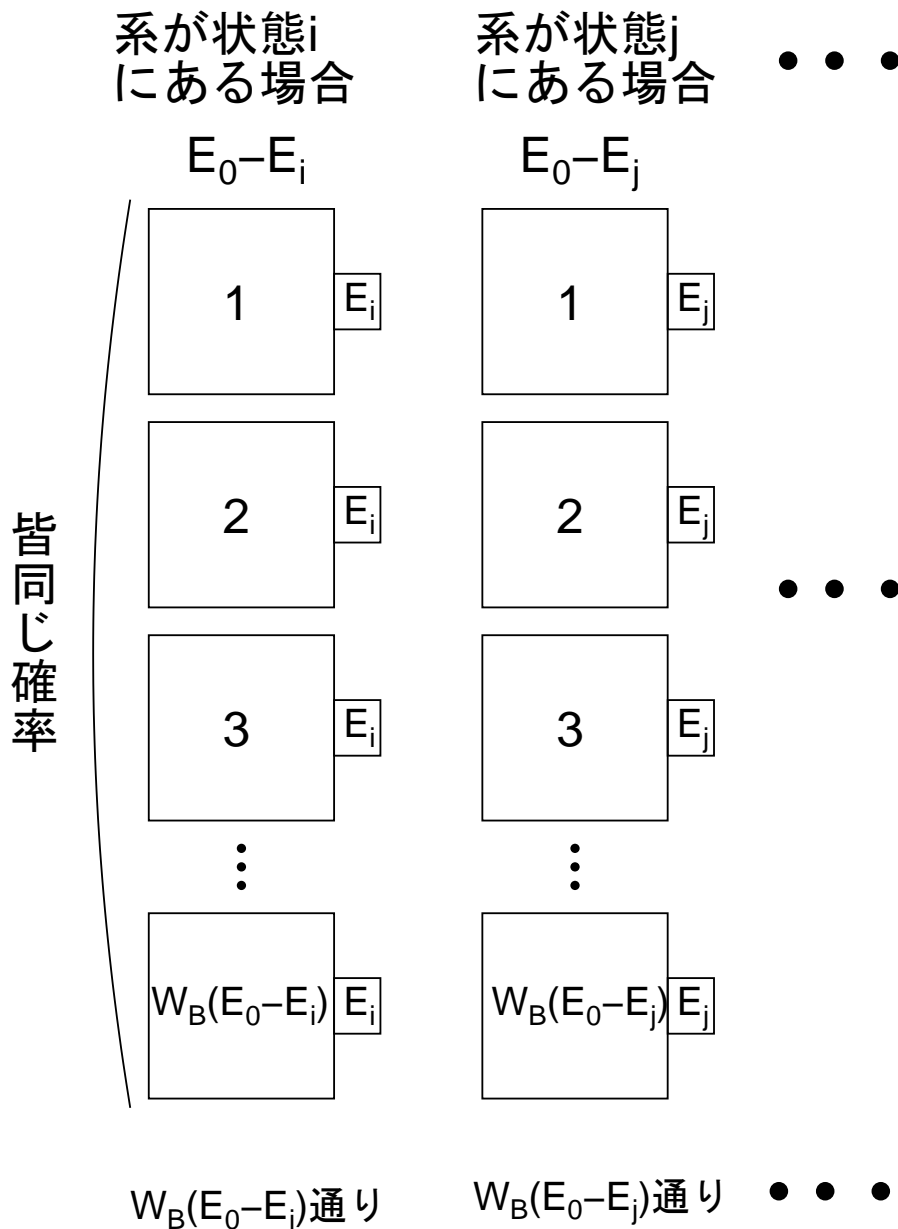
- 系 固有エネルギー : E_i

- 熱浴 エネルギー : $E_B = E_0 - E_i$



エネルギー E_B の熱浴の状態数: $W_B(E_B)$

$W_B(E_0 - E_i)$ = 系が i 番目の状態にあるとしたときの
の全系 (= 系 + 熱浴) の取り得る状態の数



系が状態*i*にある確率: $p_i \propto W_B(E_0 - E_i)$

熱浴は系よりずっと大きい



$\ln W_B(E_0 - E_i)$ を $E_0 \gg E_i$ と考えてテーラー展開

$$\ln W_B(E_0 - E_i) = \ln W_B(E_0) - E_i \left. \frac{\partial \ln W_B(E_B)}{\partial E_B} \right|_{E_B=E_0}$$

$$\beta \equiv \left. \frac{\partial \ln W_B(E_B)}{\partial E_B} \right|_{E_B=E_0}$$

β は熱浴だけで定まる定数。系の個性を反映しない。

$$\ln W_B(E_0 - E_i) = \ln W_B(E_0) - \beta E_i$$

$$p_i \propto W_B(E_0 - E_i) = W_B(E_0) \exp(-\beta E_i)$$

$$p_i = C \exp(-\beta E_i)$$

確率の規格化

$$1 = \sum_i p_i = C \sum_i \exp(-\beta E_i)$$

$$C = \frac{1}{\sum_i \exp(-\beta E_i)}$$

$$p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z} : \text{カノニカル分布}$$

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i) : \text{分配関数 (状態和)}$$

partition function

\sum_i は系のすべての状態についての和を表す。

[古典粒子系の場合]

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_V d^3\mathbf{r}_1 \dots \int_V d^3\mathbf{r}_N \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{p}_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{p}_N \exp(-\beta\mathcal{H}(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i))$$

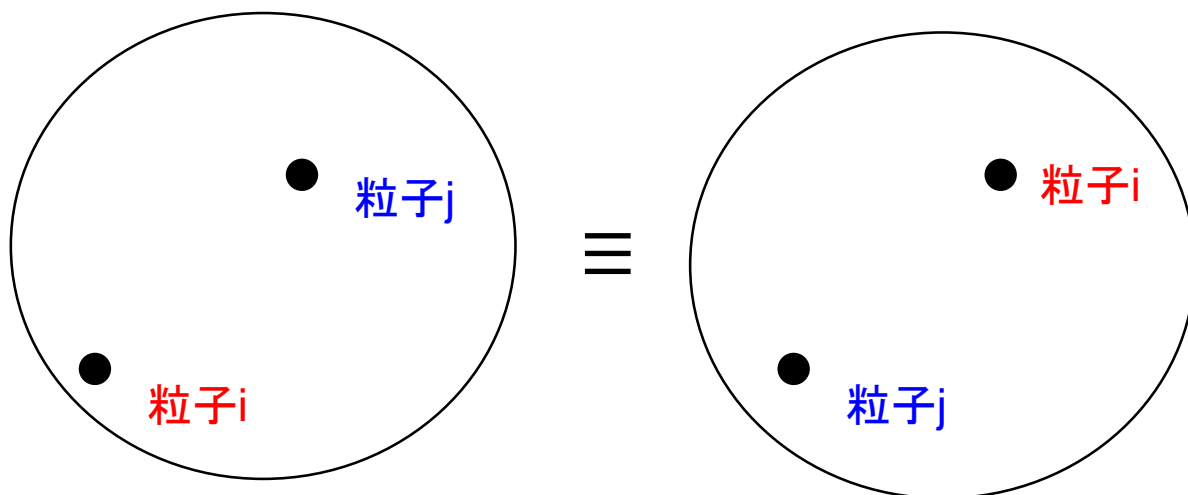
$N!$ で割る理由：微視的な粒子は自己同一性を持たない

1. 「**粒子*i***が r, p にあり**粒子*j***が r', p' にある」ことと
2. 「**粒子*j***が r, p にあり**粒子*i***が r', p' にある」ことは

粒子が区別できれば異なる状態

しかし

粒子に区別できなければおなじ状態。

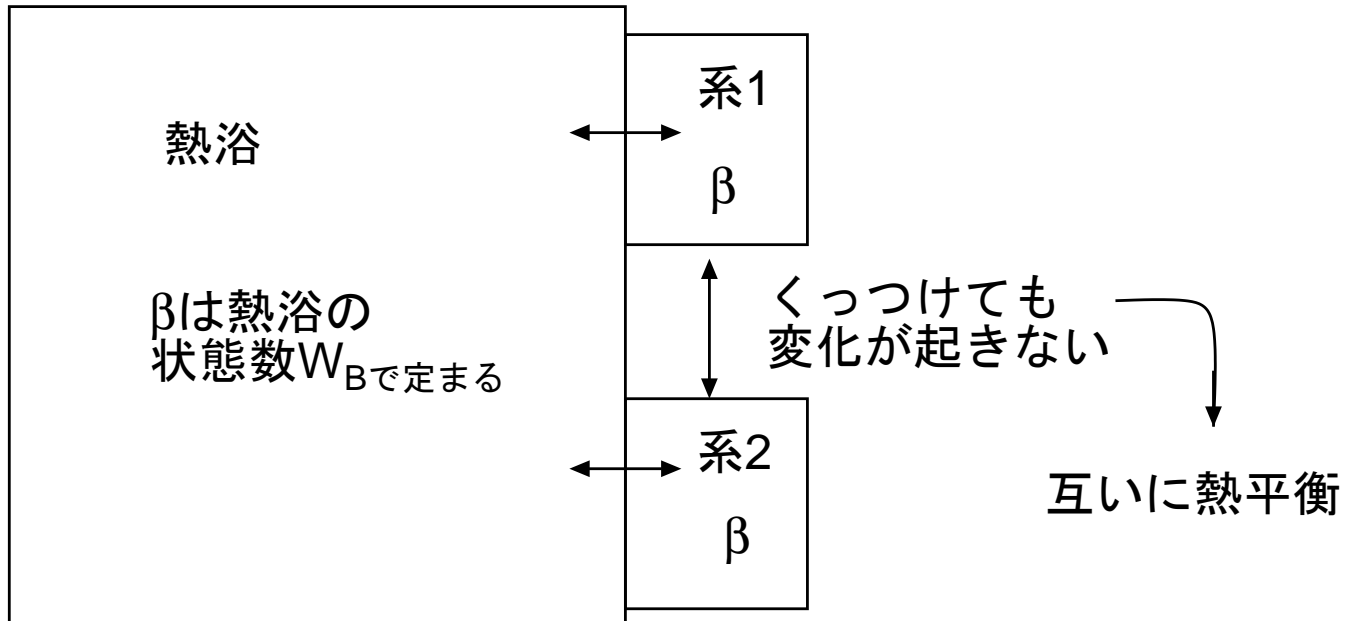


本当は同等なのに別々に数えている



$N!=2!$ で割らなくてはならない

- 同じ β を持つ系はエネルギーのやりとりについて同じ熱浴と熱平衡にある



同じ β を持つ系はエネルギーのやりとりについて互いに熱平衡にある



β は熱力学でいう「温度」で定まる量

[β と温度 T の関係]

理想気体の内部エネルギーを考えてみる

一般に

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{Z} \sum_i E_i \exp(-\beta E_i) = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i \exp(-\beta E_i) \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \end{aligned}$$

単原子理想気体

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_V d^3 \mathbf{r}_1 \dots \int_V d^3 \mathbf{r}_N \int_{-\infty}^{\infty} d^3 \mathbf{p}_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} d^3 \mathbf{p}_N \\ &\times \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right) \\ &= \frac{V^{3N}}{N! h^{3N}} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{1x} \exp \left(-\beta \frac{p_{1x}^2}{2m} \right) \int_{-\infty}^{\infty} dp_{1y} \exp \left(-\beta \frac{p_{1y}^2}{2m} \right) \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} dp_{1z} \exp \left(-\beta \frac{p_{1z}^2}{2m} \right) \dots \int_{-\infty}^{\infty} dp_{Nx} \exp \left(-\beta \frac{p_{Nx}^2}{2m} \right) \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} dp_{Ny} \exp \left(-\beta \frac{p_{Ny}^2}{2m} \right) \int_{-\infty}^{\infty} dp_{Nz} \exp \left(-\beta \frac{p_{Nz}^2}{2m} \right) \end{aligned}$$

ガウス積分 $\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad a = \frac{\beta}{2m}$

$r_1 \dots r_N, p_1 \dots p_N$ について積分を実行すると

$$Z = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left(\sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}} \right)^{3N}$$

内部エネルギー U は

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

$$\ln Z = \ln \frac{V^N}{N! h^{3N}} + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)$$

$$U = -\frac{3N}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3Nk_B T}{2}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \text{ でなくてはならない。}$$

$k_B = 1.38 \times 10^{-23} [\text{J/K}]$: ボルツマン (Boltzmann) 定数

理想気体温度と熱力学的温度は等しい $\Rightarrow \beta$ と T の関係

は理想気体でなくとも同じ。

$$p_i = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{Z} : \text{カノニカル分布 (正準分布)}$$

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) : \text{分配関数 (状態和)}$$

$$\exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) : \text{ボルツマン因子}$$

[分配関数の表式]

$$\begin{aligned} Z &= \sum_i \exp(-\beta E_i) = \sum_i \langle i | \exp(-\beta E_i) | i \rangle \\ &= \sum_i \langle i | \exp(-\beta \mathcal{H}) | i \rangle \text{ 対角要素の和} \\ &= \text{Tr} \exp(-\beta \mathcal{H}) \end{aligned}$$

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}}$$

[物理量の期待値]

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_i \langle i | A | i \rangle e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z} \sum_i \langle i | A | i \rangle \langle i | e^{-\beta E_i} | i \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{i,j} \langle i | A | j \rangle \langle j | e^{-\beta E_i} | i \rangle \\ &\because \langle j | e^{-\beta E_i} | i \rangle = e^{-\beta E_i} \langle i | j \rangle = \delta_{ij} e^{-\beta E_i} \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{i,j} \langle i | A | j \rangle \langle j | e^{-\beta \mathcal{H}} | i \rangle \because e^{-\beta \mathcal{H}} | i \rangle = e^{-\beta E_i} | i \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_i \langle i | A e^{-\beta \mathcal{H}} | i \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} A e^{-\beta \mathcal{H}} \end{aligned}$$

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} A e^{-\beta \mathcal{H}}$$

[密度行列]

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}} \quad \langle A \rangle = \text{Tr} \rho A$$

2.2 分配関数と熱力学的諸量

エネルギーが E と $E + \Delta E$ の間の状態の数: $W(E)\Delta E$

$W(E)$: 状態密度

[$W(E)$ の性質]

- $W(E) \sim O(f^N) \Leftrightarrow S(E) \sim O(N)$

f : 一つの自由度が平均的に取り得る状態数

- $\frac{dW(E)}{dE} > 0$ エネルギーが高い方が取り得る状態の数が多い

熱力学的に正常な系

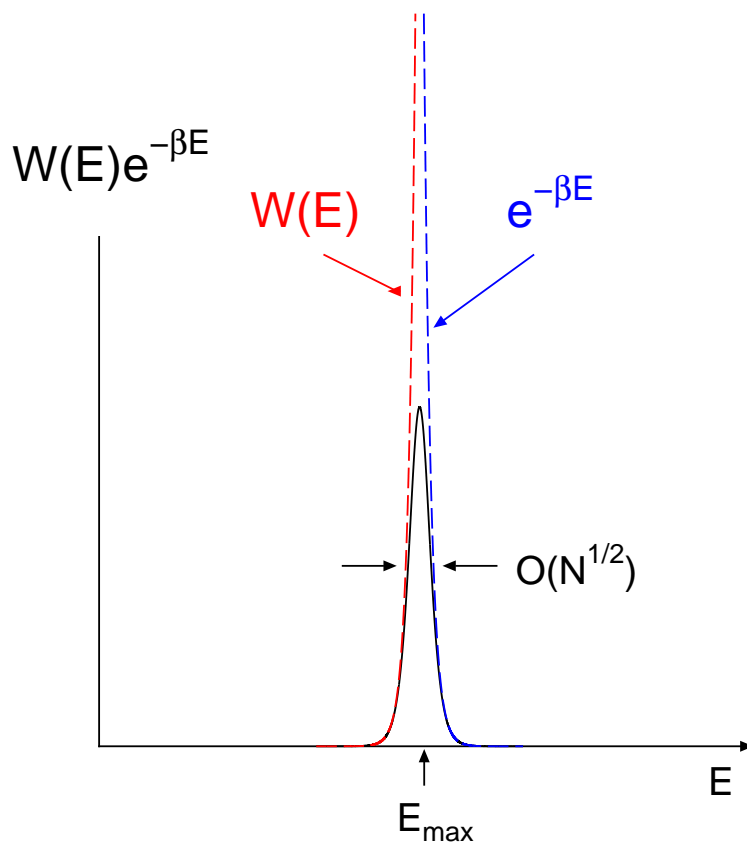
$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \int dE W(E) e^{-\beta E}$$

$$= \int dE e^{-\beta(E - TS(E))}, \quad S(E) = k_B \ln W(E)$$

E は巨視的な量

⇓

$e^{-\beta(E - TS(E))} dE \propto$ 系のエネルギーが E と $E + dE$ の間の値を取る確率 \Rightarrow 幅 $O(\sqrt{N})$ のシャープな関数



- 統計力学：温度一定の熱浴と接して熱平衡にある系では $E - TS(E)$ が最大になる状態が**実際には観測される**。

$E_{max}(T)$ は温度によって定まる。系のエネルギーはほとんどのこの値 $\pm O(\sqrt{N})$ に定まっている。



$$\text{内部エネルギー } U = E_{max}(T)$$

- 熱力学： 温度一定の熱浴と接して熱平衡にある系では自由エネルギー $F = E - TS_{\text{熱力学}}(E)$ が最大
 $F = E - TS(E)$, $S(E) = S_{\text{熱力学}}(E)$ と考えられる



$S(E)$ の正体はエントロピー

$$S(E) = k_B \ln W(E) : \text{ボルツマンの関係式}$$

- ミクロとマクロを結びつける関係式
エントロピーという「わかりにくい」量を状態密度という「わかりやすい」量で表す。
- ミクロカノニカルの方で計算できる

[エントロピーの物理的意味]

$$W(E)\Delta E$$

- 巨視的に見て同じに見える微視的な状態の数
- 粗視化したときに失われた情報量 = 乱雑さの程度

この意味では正確には

$$S(E) = k_B \ln(W(E)\Delta E) : \text{ボルツマンの関係式}$$

と書くべき。

ΔE の不定性： $\Delta E =$ 宇宙の全エネルギーにとっても、 $\Delta E = \hbar /$ 宇宙の年齢にとっても、 $S(E)$ の値はほとんど変わらないので気にしなくてよい。

[最大値の条件]

$$\left. \frac{\partial}{\partial E}(E - TS(E)) \right|_{E=E_{max}} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 S(E)}{\partial E^2} \right|_{E=E_{max}} < 0$$

⇓

$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(U)}{\partial U}$: 熱力学での温度とエントロピーの関係

$\frac{\partial^2 S(U)}{\partial U^2} < 0$: 熱力学的安定性

[Zの評価]

$$Z = \int dE e^{-\beta(E - TS(E))}$$

どうせ $E = E_{max}$ 近傍しか重要でない

⇒ $E - TS(E)$ を $E = E_{max}$ のまわりでテーラー展開

$$\begin{aligned} E - TS(E) &= E_{max} - TS(E_{max}) \\ &\quad - \left. \frac{1}{2} T \frac{\partial^2 S(E)}{\partial E^2} \right|_{E=E_{max}} (E - E_{max})^2 \end{aligned}$$

$$Z \simeq \exp(-\beta(E_{max} - TS(E_{max})))$$

$$\times \int dE \exp \left\{ \frac{1}{2k_B} \frac{\partial^2 S(E)}{\partial E^2} \Big|_{E=E_{max}} (E - E_{max})^2 \right\}$$

$$\simeq \exp(-\beta(E_{max} - TS(E_{max}))) \sqrt{\frac{\pi}{\frac{-1}{2k_B} \frac{\partial^2 S(E)}{\partial E^2} \Big|_{E=E_{max}}}}$$

$$\ln Z = -\beta(E_{max} - TS(E_{max})) - \frac{1}{2} \ln \left\{ \frac{-1}{2\pi k_B} \frac{\partial^2 S(E)}{\partial E^2} \Big|_{E=E_{max}} \right\}$$

第1項 $\sim O(N) \gg$ 第2項 $\sim O(\ln N)$

$$-k_B T \ln Z = E_{max} - TS(E_{max}) : \text{示量的な量}$$

$-k_B T \ln Z$: 実際に観測される状態の自由エネルギー
 F に等しい

$$F(T, V) = -k_B T \ln Z(T, V)$$

- 以下では、混乱のない限り、確率的に分布している「エネルギー」 E とその期待値である「内部エネルギー」 $U = \langle E \rangle$ を共に E で表すことがある。また、 E_{max} という表記もあまり使わない。
- これは論理的には正しくない書き方である。しかし、結局、観測されるエネルギーは同じなので、表記が

煩雑になるのを防ぐために「さぼって」こういう書き方をする。もちろん論理展開上必要なときは区別する。

2.3 熱力学の関係式の統計力学による導出

統計力学での F や S と熱力学での F や S が同じものであることをちゃんと示す

1. 内部エネルギー U

$$\begin{aligned}U &= \langle E \rangle = \sum_i p_i E_i = \frac{1}{Z} \sum_i E_i \exp(-\beta E_i) \\&= -\frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i \exp(-\beta E_i) = -\frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z \\&= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{F_{\text{統}}}{k_B T} \Bigg|_V \quad (F_{\text{統}} = -k_B T \ln Z) \\&= -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{F_{\text{統}}}{k_B T} \Bigg|_V \\&= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{F_{\text{統}}}{T} \Bigg|_V\end{aligned}$$

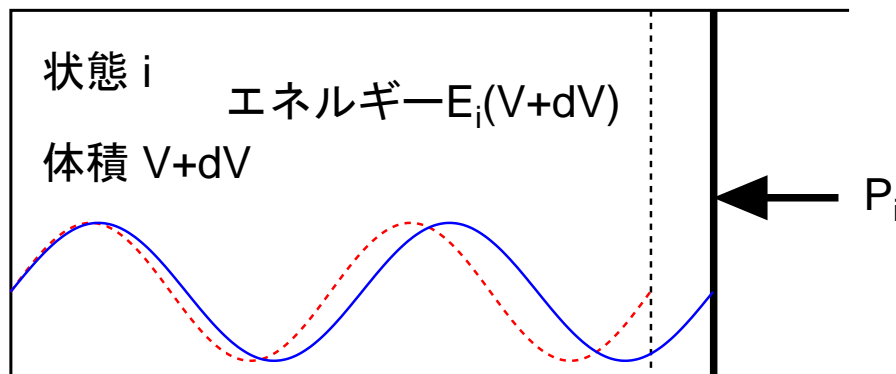
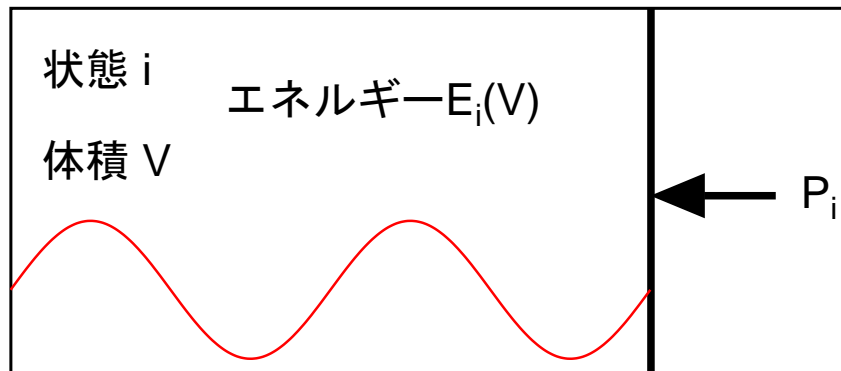
$$U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{F_{\text{統}}}{T} \Bigg|_V$$

2. 圧力 P

系が i 番目の固有状態にある時の「圧力」: P_i

$$\text{体積 } V \rightarrow V + dV$$

= 量子力学的には境界条件の変化



$$\text{固有エネルギー } E_i(V) \rightarrow E_i(V + dV)$$

この変化は外部からなされた仕事と等しい

$$E(V + dV) - E_i(V) = -P_i dV$$

$$P_i = -\frac{dE_i(V)}{dV}$$

$$\begin{aligned}
P = \langle P_i \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_i \left(-\frac{dE_i(V)}{dV} \right) \exp(-\beta E_i(V)) \\
&= \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial}{\partial V} \sum_i \exp(-\beta E_i(V)) \Bigg|_T \\
&= \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial V} \Bigg|_T = - \frac{\partial F_{\text{統}}}{\partial V} \Bigg|_T
\end{aligned}$$

$$P = - \frac{\partial F_{\text{統}}}{\partial V} \Bigg|_T$$

$\frac{F_{\text{統}}}{T}$ の微小変化

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F_{\text{統}}}{T} \right) \Bigg|_V = -\frac{U}{T^2}, \quad \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{F_{\text{統}}}{T} \right) \Bigg|_T = -\frac{P}{T}$$

$$d \left(\frac{F_{\text{統}}}{T} \right) = -\frac{U}{T^2} dT - \frac{P}{T} dV = d \left(\frac{F_{\text{熱力学}}}{T} \right)$$

$$\frac{F_{\text{統}}}{T} = \frac{F_{\text{熱力学}}}{T} + S_0, \quad (S_0 = \text{const.})$$

3. エントロピー S

$$\begin{aligned}U &= -T \left. \frac{\partial F_{\text{統}}}{\partial T} \right|_V + F_{\text{統}} \\ &= -T \left. \frac{\partial F_{\text{統}}}{\partial T} \right|_V + U - TS_{\text{統}} \\ 0 &= -T \left. \frac{\partial F_{\text{統}}}{\partial T} \right|_V - TS_{\text{統}} \Rightarrow S_{\text{統}} = - \left. \frac{\partial F_{\text{統}}}{\partial T} \right|_V\end{aligned}$$

$$S_{\text{統}} = - \left. \frac{\partial F_{\text{統}}}{\partial T} \right|_V$$

$$\begin{aligned}S_{\text{熱}} &= - \left. \frac{\partial F_{\text{熱}}}{\partial T} \right|_V \\ &= - \left. \frac{\partial F_{\text{統}}}{\partial T} \right|_V + S_0 = S_{\text{統}} + S_0\end{aligned}$$

どちらも絶対零度で0になる $\Rightarrow S_0 = 0$

- 熱力学：熱力学の第3法則
- 統計力学：絶対零度では基底状態（ただ1つ）にある。 $S = k_B \ln 1 = 0$

$$S_{\text{統}} = S_{\text{熱}}, \quad F_{\text{統}} = F_{\text{熱}}$$

[熱力学的関数の微小変化（全微分）]

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T, \quad S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V$$

● Helmholtz の自由エネルギー

$$dF = -SdT - PdV$$

● 内部エネルギー

$$dU = d(F + TS) = TdS - PdV : \text{熱力学の第 1 法則}$$

● エンタルピー

$$dH = d(U + pV) = TdS + VdP$$

● Gibbs の自由エネルギー

$$dG = d(F + PV) = -SdT + VdP$$

3 カノニカル分布の応用

3.1 単原子理想気体

1. 分配関数

$$Z(T, V) = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2}$$

2. 自由エネルギー

$$F(T, V) = -k_B T \ln Z(T, V)$$

$$= -k_B T \ln \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2}$$

Stirling の公式: $\ln N! \simeq N \ln N - N$

$$= -N k_B T \ln V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} + k_B T (N \ln N - N)$$

$$= -N k_B T \left[\ln \frac{V e}{N} + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \right]$$

ちゃんと示量性の量になっている

3. 内部エネルギー U

$$\begin{aligned} U &= -T^2 \frac{\partial F}{\partial T} = T^2 \frac{3N}{2} \frac{\partial}{\partial T} \ln (2\pi m k_B T) \\ &= T^2 \frac{3N}{2} \frac{\partial}{\partial T} \ln T = \frac{3N k_B T}{2} \end{aligned}$$

4. 圧力

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = \frac{Nk_B T}{V}$$

$$pV = Nk_B T : \text{状態方程式}$$

5. エントロピー

$$\begin{aligned} S &= - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \\ &= Nk_B \ln \frac{Ve}{N} + \frac{3Nk_B}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right) + \frac{3Nk_B T}{2} \frac{1}{T} \\ &= Nk_B \ln \frac{Ve}{N} + \frac{3Nk_B}{2} \ln \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right) + \frac{3Nk_B}{2} \end{aligned}$$

6. 熱容量

$$C = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = T \frac{3Nk_B}{2T} = \frac{3Nk_B}{2}$$

7. Maxwell-Boltzmann の速度分布則

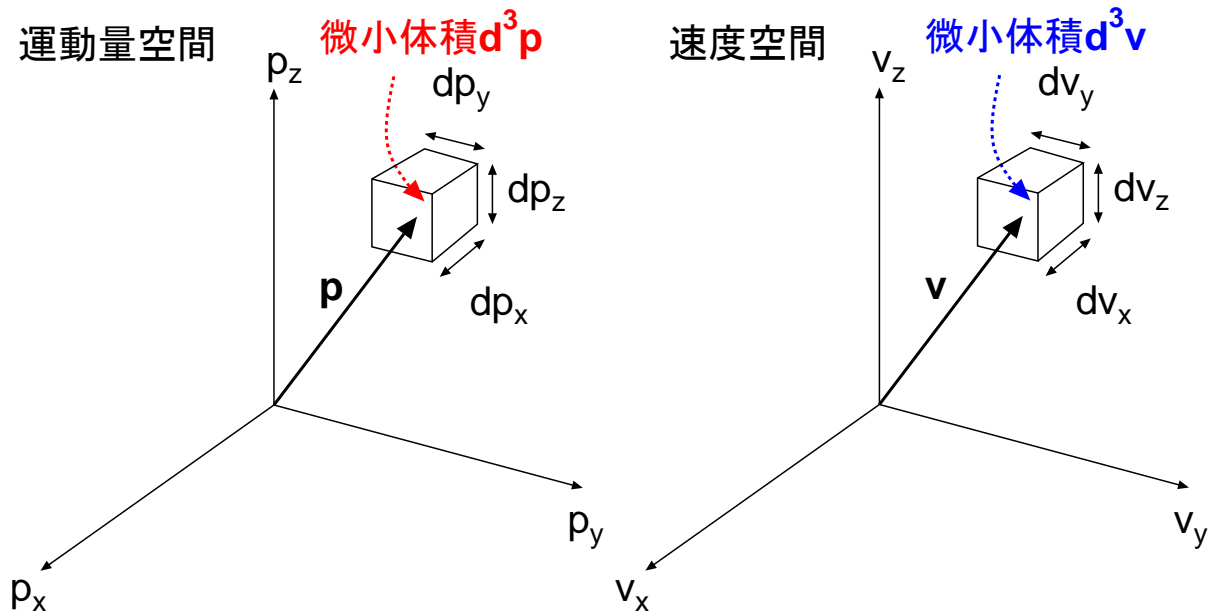
全粒子の座標と運動量が位相空間の微小体積 $\prod_{i=1}^N d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{p}_i$ の中にある確率

$$\begin{aligned}
 P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N) &= \prod_{i=1}^N d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{p}_i \\
 &= \frac{1}{N! h^{3N} Z} \prod_{i=1}^N d^3\mathbf{r}_i d^3\mathbf{p}_i \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) \\
 Z &= \frac{1}{N! h^{3N}} \left\{ \prod_{i=1}^N \int_V d^3\mathbf{r}_i \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{p}_i \right\} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right)
 \end{aligned}$$

1 番目の粒子の運動量が運動量空間の微小体積 $d^3\mathbf{p}_1$ の中にある確率

$\mathbf{r}_i (1 < i < N)$ と $\mathbf{p}_i : (2 < i < N)$ について積分

$$\begin{aligned}
 P(\mathbf{p}_1) d^3\mathbf{p}_1 &= \frac{d^3\mathbf{p}_1}{N! h^{3N} Z} \left\{ \prod_{i=1}^N \int_V d^3\mathbf{r}_i \right\} \\
 &\times \left\{ \prod_{i=2}^N \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{p}_i \right\} \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right) \\
 &= \frac{\exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}\right)}{\int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{p}_1 \exp\left(-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m}\right)} d^3\mathbf{p}_1 = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} e^{-\frac{\beta \mathbf{p}_1^2}{2m}} d^3\mathbf{p}_1
 \end{aligned}$$



粒子の運動量が運動量空間の微小体積 d^3p の中にあ
る確率

$$P(\mathbf{p})d^3\mathbf{p} = \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\mathbf{p}^2}{2mk_B T}\right) d^3\mathbf{p}$$

粒子の速度が速度空間の微小体積 d^3v の中にある確
率

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

速度空間の微小体積 d^3v の中の速度を持つ粒子数

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

平均二乗速度

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{v}^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \mathbf{v}^2 p(\mathbf{v}) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) p(\mathbf{v}) \\ &= 3 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z v_x^2 \\ &\quad \times \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_B T}\right) \exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_B T}\right) \\ &= 3 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) \\ &= \frac{3}{2} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \sqrt{\pi \left(\frac{2k_B T}{m} \right)^3} = \frac{3k_B T}{m}\end{aligned}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\alpha x^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-\alpha x^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$$

平均運動エネルギー

$$\left\langle \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 \right\rangle = \frac{3k_B T}{2} : \text{等分配則}$$

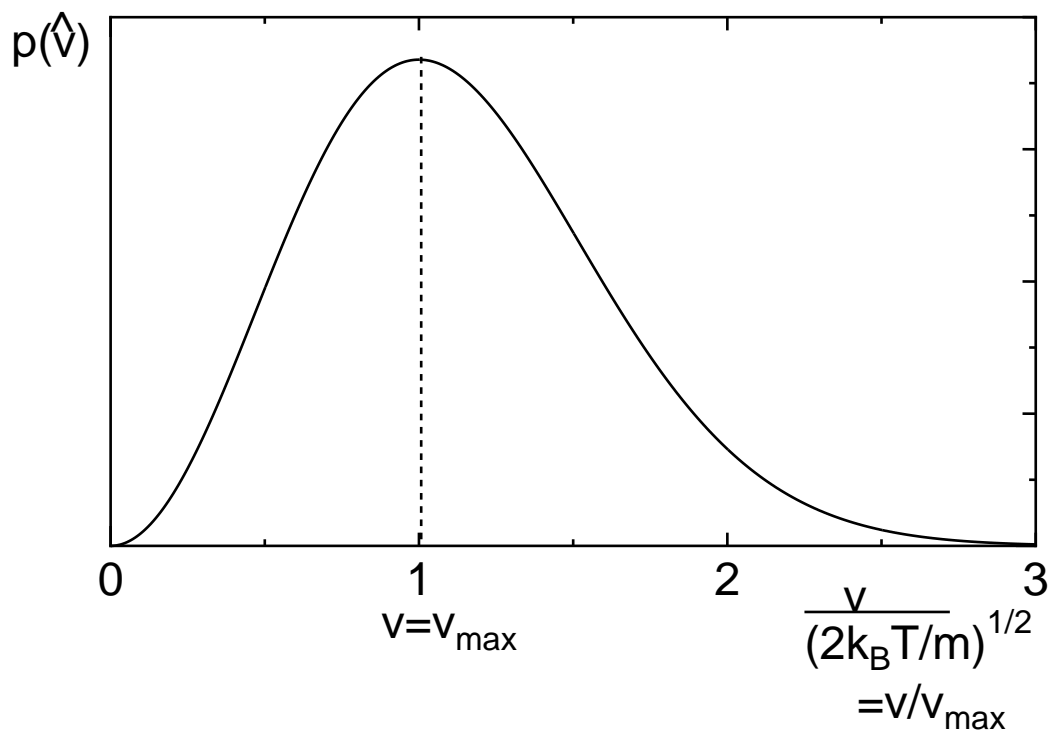
粒子の速さ $v = |\mathbf{v}|$ が $v \sim v + dv$ の間にある確率

$$\hat{p}(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) 4\pi v^2 dv$$

確率最大になるのは

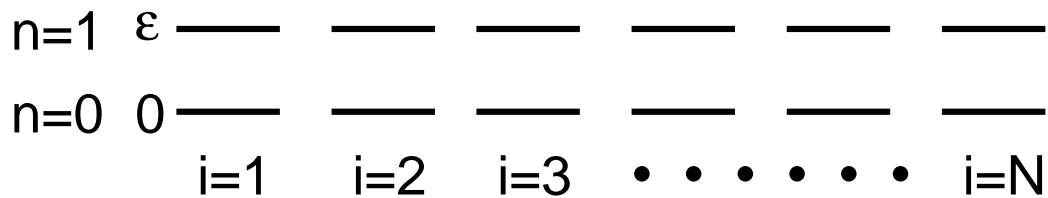
$$\begin{aligned}\frac{d\hat{p}(v)}{dv} &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} 4\pi \left(2v - \frac{mv^2}{2k_B T} 2v\right) \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} 4\pi v \left(2 - \frac{mv^2}{k_B T}\right) = 0\end{aligned}$$

$$v_{max} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \neq \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$



3.2 二準位系

各原子が二つだけのエネルギー準位を持っている系の集まりを考える



2 準位系のエネルギー

- 基底状態 : $n = 0 \quad E_n = 0$
- 励起状態 : $n = 1 \quad E_n = \epsilon (> 0)$

i 番目の二準位系の状態 : n_i ($= 0$ or 1), $i = 1, \dots, N$

3.2.1 カノニカル分布での扱い

$$\text{全エネルギー} : E = \sum_{i=1}^N E_{n_i}$$

1. 分配関数

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \cdots \sum_{n_N=0}^1 \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N E_{n_i} \right\} \\ &= \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \cdots \sum_{n_N=0}^1 \prod_{i=1}^N \exp \{ -\beta E_{n_i} \} \\ &= \prod_{i=1}^N \sum_{n_i=0}^1 \exp(-\beta E_{n_i}) \\ &= \prod_{i=1}^N \{ \exp(-\beta \cdot 0) + \exp(-\beta \epsilon) \} = \{ 1 + \exp(-\beta \epsilon) \}^N \end{aligned}$$

$1 + \exp(\beta \epsilon)$: 一個の 2 準位系の分配関数

2. 自由エネルギー

$$F(T) = -k_B T \ln Z = -k_B T N \ln(1 + \exp(-\beta \epsilon))$$

3. 内部エネルギー

$$\begin{aligned} U(T) &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} N \ln(1 + \exp(-\beta \epsilon)) \\ &= \frac{N \epsilon \exp(-\beta \epsilon)}{1 + \exp(-\beta \epsilon)} = N \left\{ \frac{0 \cdot 1}{1 + \exp(-\beta \epsilon)} + \frac{\epsilon \cdot \exp(-\beta \epsilon)}{1 + \exp(-\beta \epsilon)} \right\} \\ &= \frac{N \epsilon}{1 + \exp \beta \epsilon} \end{aligned}$$

4. 熱容量 (比熱)

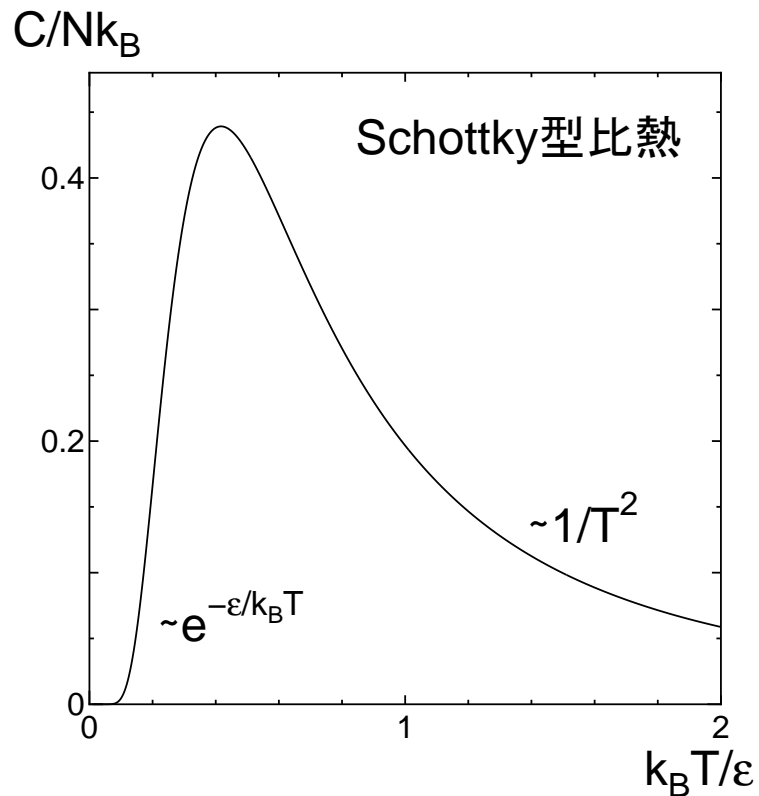
$$\begin{aligned} C(T) &= \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{N\epsilon}{1 + \exp \beta\epsilon} \\ &= \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{N\epsilon}{1 + \exp \beta\epsilon} = \left(-\frac{1}{k_B T^2} \right) \left(-\frac{N\epsilon^2 \exp \beta\epsilon}{(1 + \exp \beta\epsilon)^2} \right) \\ &= \frac{N}{k_B T^2} \frac{\epsilon^2}{\left(\exp \frac{\beta\epsilon}{2} + \exp \left(-\frac{\beta\epsilon}{2} \right) \right)^2} = \frac{N}{4k_B T^2} \frac{\epsilon^2}{\cosh^2 \frac{\beta\epsilon}{2}} \end{aligned}$$

- 低温極限 $k_B T \ll \epsilon$ $\beta\epsilon \gg 1$

$$C(T) \simeq \frac{N}{k_B T^2} \frac{\epsilon^2}{\left(\exp \frac{\beta\epsilon}{2} \right)^2} = \frac{N\epsilon^2}{k_B T^2} e^{-\beta\epsilon}$$

- 高温極限 $k_B T \gg \epsilon$ $\beta\epsilon \ll 1$

$$C(T) \simeq \frac{N\epsilon^2}{4k_B T^2}$$



3.2.2 ミクロカノニカル分布での扱い

- 基底状態にある原子数 N_0 $E_n = 0$
- 励起状態にある原子数 N_1 $E_n = \epsilon (> 0)$

$$\text{全エネルギー} : E = N_1 \epsilon$$

⇓

$$\text{全エネルギー一定} \Leftrightarrow N_1 \text{一定}$$

⇓

全エネルギー一定での状態数 :

$$W(E) = {}_N C_{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

エントロピー: $S(E) = k_B \ln W(E) = k_B \ln \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$

$$\simeq k_B \{ N \ln N - N - N_1 \ln N_1 + N_1$$

$$- (N - N_1) \ln(N - N_1) + N - N_1 \}$$

$$= k_B \{ N \ln N - N_1 \ln N_1 - (N - N_1) \ln(N - N_1) \}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{1}{\epsilon} \frac{\partial S(E)}{\partial N_1} = \frac{1}{\epsilon} k_B \left\{ -\ln N_1 - N_1 \frac{1}{N_1}$$

$$+ \ln(N - N_1) - (N - N_1) \frac{-1}{N - N_1} \right\} = \frac{1}{\epsilon} k_B \ln \frac{N - N_1}{N_1}$$

$$\frac{\epsilon}{k_B T} = \ln \frac{N - N_1}{N_1}$$

$$\exp \frac{\epsilon}{k_B T} = \frac{N - N_1}{N_1}$$

$$N_1 \exp \frac{\epsilon}{k_B T} = N - N_1$$

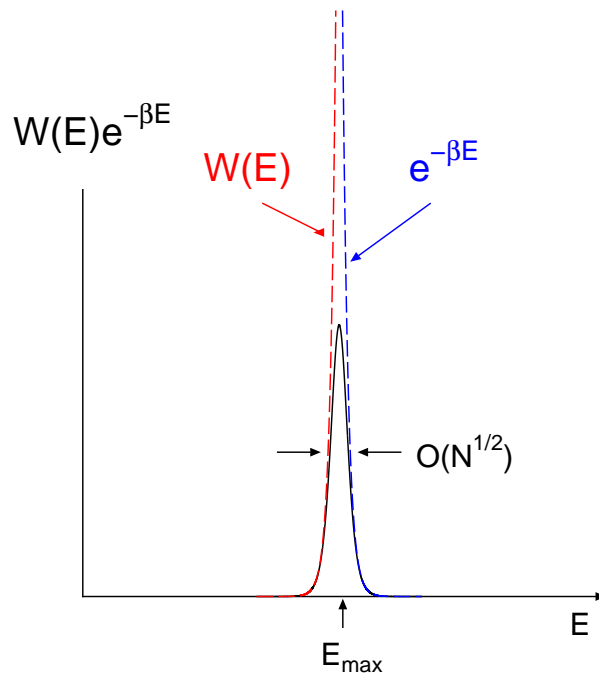
$$N_1 \left(1 + \exp \frac{\epsilon}{k_B T} \right) = N$$

$$N_1 = \frac{N}{1 + \exp \frac{\epsilon}{k_B T}}$$

$$E = \epsilon N_1 = \frac{N \epsilon}{1 + \exp \frac{\epsilon}{k_B T}}$$

後は同じ

3.2.3 最大項の方法



$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{N_1} W(E(N_1)) \exp(-\beta E(N_1)) \\
 &= \sum_{N_1} e^{-\beta(E(N_1) - TS(E(N_1)))} : \text{最大の項で近似してよい} \\
 &\simeq \exp(-\beta(E(N_{1max}) - TS(E(N_{1max})))) \\
 &\quad \left. \frac{\partial}{\partial N_1} \{E(N_1) - TS(E(N_1))\} \right|_{N_1=N_{1max}} = 0 \\
 &\quad \left. \frac{\partial}{\partial N_1} \{\epsilon N_1 - TS(E(N_1))\} \right|_{N_1=N_{1max}} = 0 \\
 \frac{\epsilon}{T} &= \left. \frac{\partial S(E(N_1))}{\partial N_1} \right|_{N_1=N_{1max}} \Leftrightarrow \text{ミクロカノニカルの式}
 \end{aligned}$$

3.3 常磁性体

[物質の磁性を担うもの]

- 電子の軌道運動：軌道角運動量： L
- 電子は「自転」している = スピン角運動量： S

絶縁体の磁性：軌道角運動量は重要でない

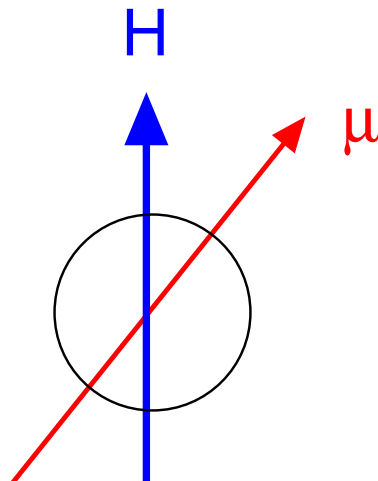
[スピン角運動量の性質]

- 大きさは決まっている。電子の場合、 $S = \frac{1}{2}\hbar$
- z 方向成分 $S^z = \pm\frac{1}{2}\hbar$
- 磁気モーメント $\mu = -g\mu_B S$

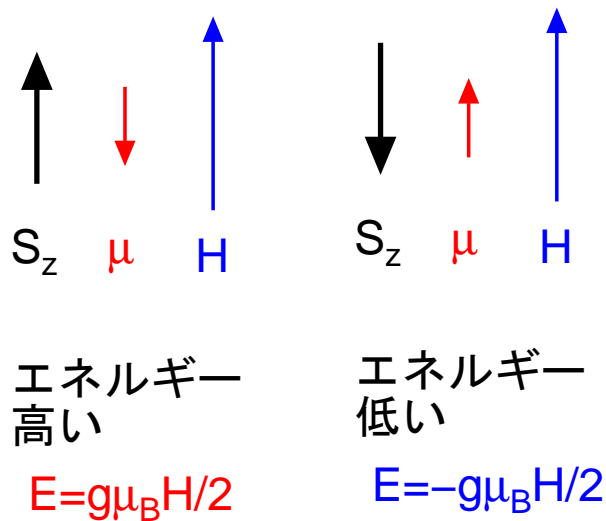
$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.274015 \times 10^{-24} \text{J/T}, \quad g = 2.0023$$

磁場中での磁気双極子のハミルトニアン：

$$\mathcal{H} = -\mu H = g\mu_B S H = g\mu_B S^z H \quad (H // z \text{ とした})$$



$$E = \pm \frac{g\mu_B H}{2} \text{ の二つの準位に分裂 : ゼーマン効果}$$



磁性原子：↑電子と↓電子の数が異なる ⇒ 原子として

磁気モーメントを持つ

磁場中の $S = \frac{1}{2}$ の磁性原子 = 2 準位系

N 個の磁性原子からなる系 (磁性原子間の相互作用を無視)

$$\text{全エネルギー} : E = \sum_{i=1}^N g\mu_B S_i^z H$$

1. 分配関数

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{S_1^z = \pm \frac{1}{2}} \sum_{S_2^z = \pm \frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N^z = \pm \frac{1}{2}} \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N g\mu_B S_i^z H \right\} \\ &= \left\{ \exp \left(-\frac{\beta g\mu_B H}{2} \right) + \exp \left(\frac{\beta g\mu_B H}{2} \right) \right\}^N \\ &= \left\{ 2 \cosh \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \right) \right\}^N \end{aligned}$$

$2 \cosh \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \right)$: 一個の磁性原子の分配関数

2. 自由エネルギー

$$\begin{aligned} F(T) &= -k_B T \ln Z \\ &= -N k_B T \ln \left\{ 2 \cosh \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \right) \right\} \end{aligned}$$

3. 内部エネルギー

$$\begin{aligned} U(T) &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} N \ln \left\{ 2 \cosh \left(\frac{\beta g\mu_B H}{2} \right) \right\} \\ &= -\frac{N g\mu_B H}{2} \frac{\sinh \left(\frac{\beta g\mu_B H}{2} \right)}{\cosh \left(\frac{\beta g\mu_B H}{2} \right)} = -\frac{N g\mu_B H}{2} \tanh \frac{\beta g\mu_B H}{2} \end{aligned}$$

4. エントロピー

$$\begin{aligned} S(T) &= -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} Nk_B T \ln \left\{ 2 \cosh \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \right) \right\} \\ &= Nk_B \ln \left\{ 2 \cosh \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \right) \right\} \\ &\quad + Nk_B T \left\{ -\frac{g\mu_B H}{2k_B T^2} \right\} \frac{\sinh \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \right)}{\cosh \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \right)} \\ &= Nk_B \left[\ln \left\{ 2 \cosh \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \right) \right\} - \frac{g\mu_B H}{2k_B T} \frac{\sinh \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \right)}{\cosh \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \right)} \right] \end{aligned}$$

$S(T)$ は H/T だけの関数

$$S(T) = Nk_B f \left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T} \right)$$

$$f(x) = \ln(2\cosh x) - x \frac{\sinh x}{\cosh x}$$

強い磁場をかけて熱平衡状態にし、急激に磁場を切る (断熱的: S 一定 $\Leftrightarrow H/T$ 一定)

$H \rightarrow 0 \Rightarrow T \rightarrow 0$ 低温が得られる 「断熱消磁」

5. 熱容量 (比熱)

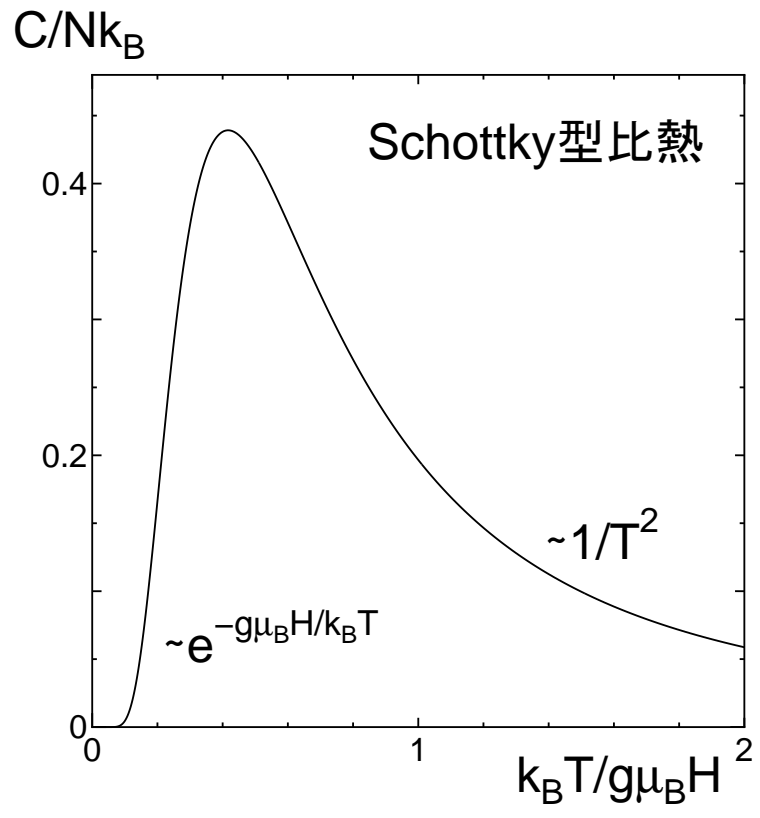
$$\begin{aligned} C(T) &= \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ -\frac{Ng\mu_B H}{2} \tanh \frac{\beta g\mu_B H}{2} \right\} \\ &= \frac{N(g\mu_B H)^2}{4k_B T^2} \frac{1}{\cosh^2 \frac{\beta g\mu_B H}{2}} \end{aligned}$$

- 低温極限 $k_B T \ll g\mu_B H$ $\beta g\mu_B H \gg 1$

$$C(T) \simeq \frac{N}{k_B T^2} \frac{(g\mu_B H)^2}{\left(\exp \frac{\beta g\mu_B H}{2} \right)^2} = \frac{N(g\mu_B H)^2}{k_B T^2} e^{-\beta g\mu_B H}$$

- 高温極限 $k_B T \gg g\mu_B H$ $\beta g\mu_B H \ll 1$

$$C(T) \simeq \frac{N(g\mu_B H)^2}{4k_B T^2}$$



6. 磁化

$$Z = \sum_{S_1^z = \pm \frac{1}{2}} \sum_{S_2^z = \pm \frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N^z = \pm \frac{1}{2}} \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N g\mu_B S_i^z H \right\}$$

$$M = \langle -g\mu_B \sum_{i=1}^N S_i^z \rangle$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial H} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial H}$$

$$= \frac{1}{Z} \sum_{S_1^z = \pm \frac{1}{2}} \sum_{S_2^z = \pm \frac{1}{2}} \dots \sum_{S_N^z = \pm \frac{1}{2}} \left(-\beta \sum_{i=1}^N g\mu_B S_i^z \right)$$

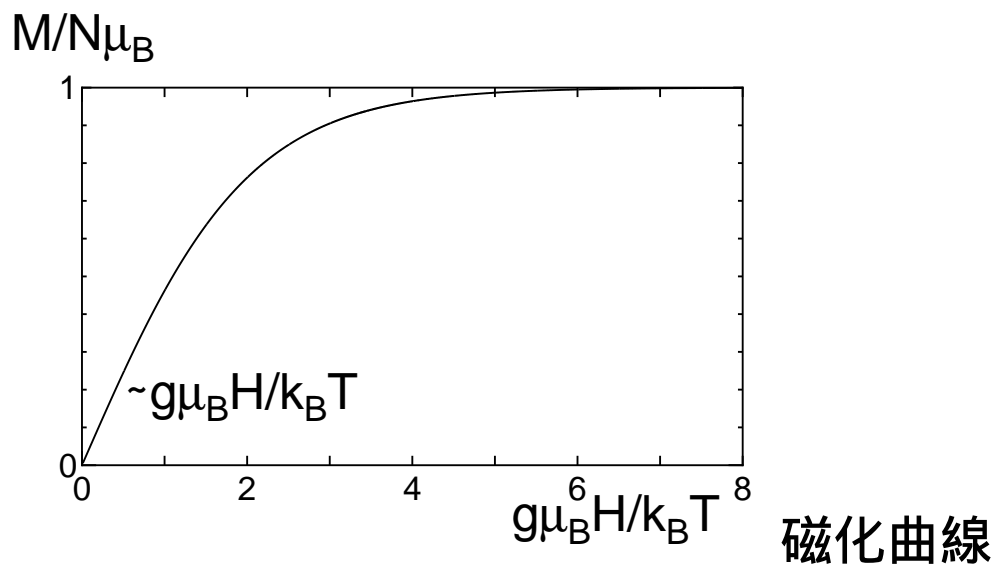
$$\times \exp \left\{ -\beta \sum_{i=1}^N g\mu_B S_i^z H \right\} = \beta M$$

$$M = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial H} = -\frac{\partial F}{\partial H}$$

$$= N k_B T \frac{\partial}{\partial H} \ln \left\{ 2 \cosh \left(\frac{\beta g \mu_B H}{2} \right) \right\}$$

$$= N k_B T \frac{\beta g \mu_B \sinh \left(\frac{\beta g \mu_B H}{2} \right)}{2 \cosh \left(\frac{\beta g \mu_B H}{2} \right)}$$

$$= \frac{N g \mu_B}{2} \tanh \frac{g \mu_B H}{2 k_B T}$$



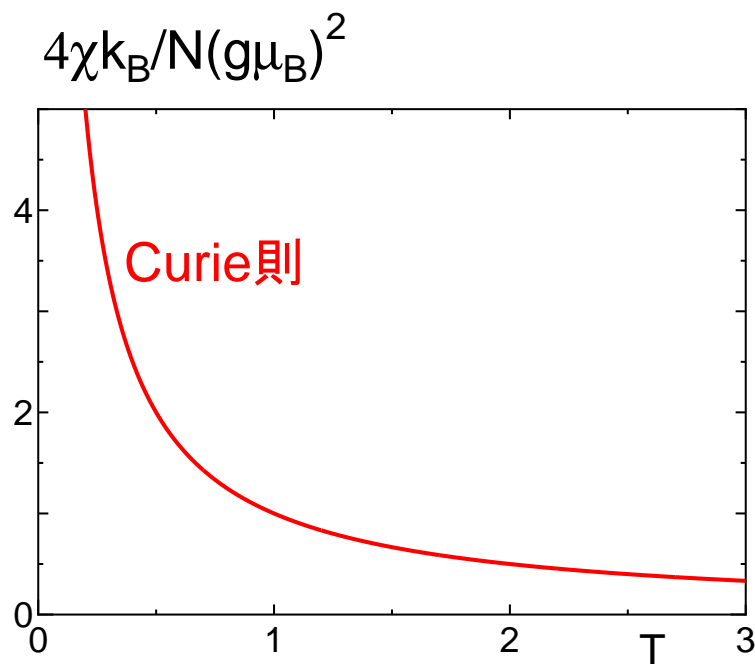
7. 帯磁率 (磁化率)

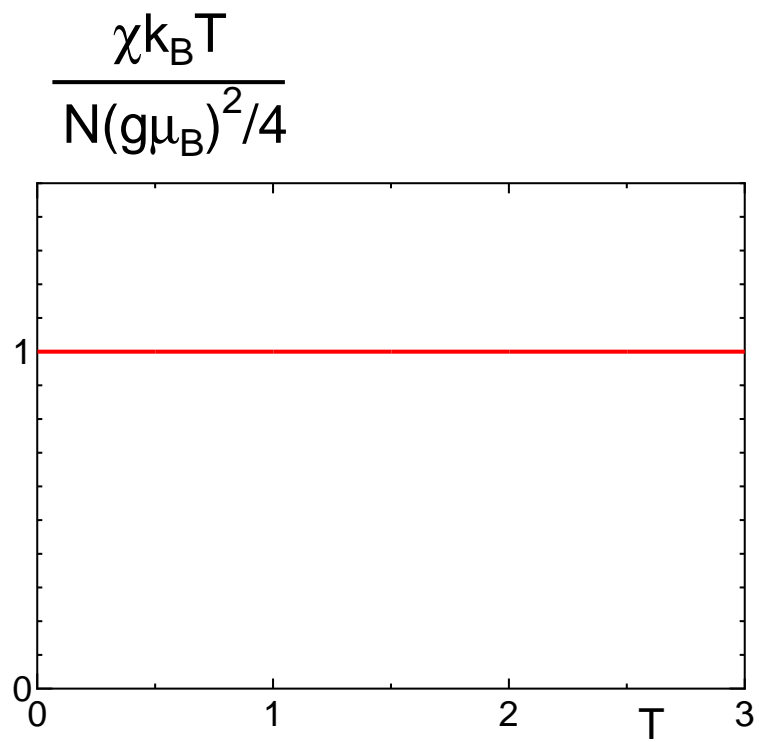
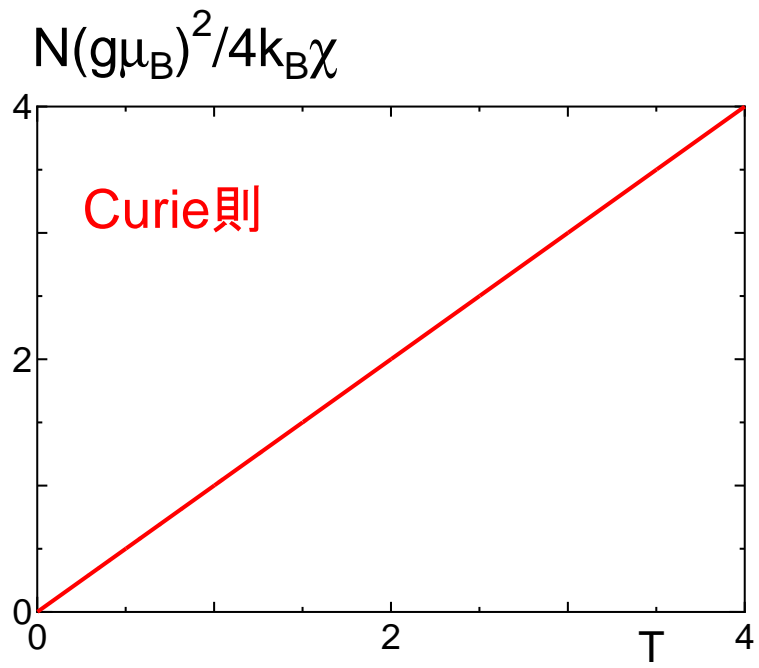
$$\begin{aligned}\chi &= \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} \\ &= \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial H} \frac{N g \mu_B}{2} \tanh \frac{g \mu_B H}{2 k_B T}\end{aligned}$$

$$\tanh \simeq x \quad (|x| \ll 1)$$

$$= \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial}{\partial H} \frac{N g \mu_B}{2} \frac{g \mu_B H}{2 k_B T} = \frac{N (g \mu_B)^2}{4 k_B T}$$

$$\chi = \frac{N (g \mu_B)^2}{4 k_B T} \quad \text{Curieの法則}$$





[一般の磁性体における熱力学的関係式]

- 磁性体自身のハミルトニアン： \mathcal{H}_0
固有値 E_i 、固有状態 $|i\rangle$
- 磁性体と磁場の相互作用エネルギー： $-H\hat{M}$
- 状態 $|i\rangle$ における磁化： M_i
(\mathcal{H}_0 と磁化の演算子 \hat{M} は可換とする)

磁場中での分配関数

$$Z(H) = \sum_i \exp(-\beta(E_i - HM_i))$$
$$\frac{1}{\beta Z(H)} \frac{\partial Z(H)}{\partial H} = \frac{1}{\beta Z(H)} \sum_i \beta M_i \exp(-\beta(E_i - HM_i))$$
$$= \frac{1}{Z(H)} \sum_i M_i \exp(-\beta(E_i - HM_i)) = \langle M \rangle$$
$$k_B T \frac{\partial \ln Z(H)}{\partial H} = \langle M \rangle, \quad F(H) = -k_B T \ln Z(H)$$

$$M = \langle M \rangle = -\frac{\partial F(H)}{\partial H}$$

別の書き方

$$Z(H) = \sum_M \sum_{i_M} \exp(-\beta(E_{i_M} - HM))$$

i_M : 磁化が M の状態の番号

$$= \sum_M \left[\sum_{i_M} \exp(-\beta E_{i_M}) \right] \exp(\beta HM)$$

$$Z^*(M) = \sum_{i_M} \exp(-\beta(E_{i_M}))$$

: 磁化を固定したときの分配関数

$$F^*(M) = -k_B T \ln Z^*(M)$$

: 磁化を固定したときの自由エネルギー

$$Z(H) = \exp(-\beta F(H))$$

$$= \sum_M Z^*(M) \exp \beta H M$$

$$= \sum_M \exp(-\beta(F^*(M) - HM))$$

$$\simeq Z^*(M_{max}) \exp \beta H M_{max} \quad (\text{最大項をとる})$$

$$= \exp(-\beta(F^*(M_{max}) - HM_{max}))$$

$$F(H) = F^*(M_{max}) - HM_{max}$$

$$\frac{\partial}{\partial M}(F^*(M) - HM) = 0 : M_{max} \text{ を決める条件}$$

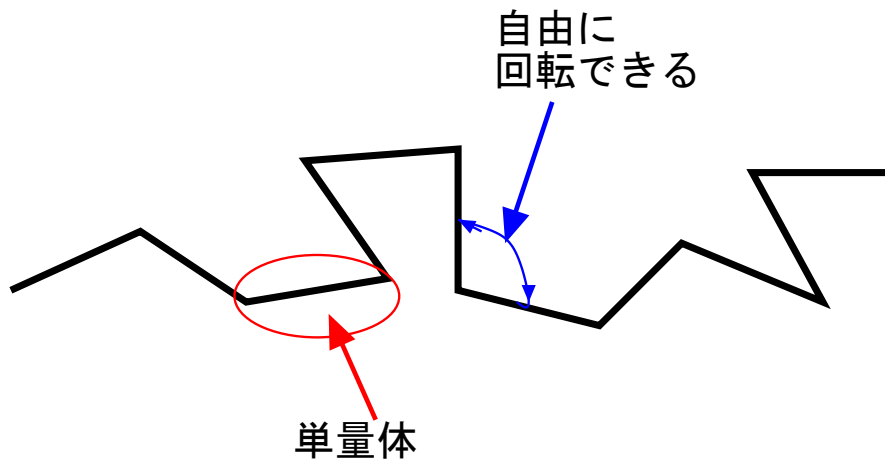
$$H = \frac{\partial F^*(M)}{\partial M}$$

$$F(H) = F^*(M) - HM \quad \text{ルジャンドル変換}$$

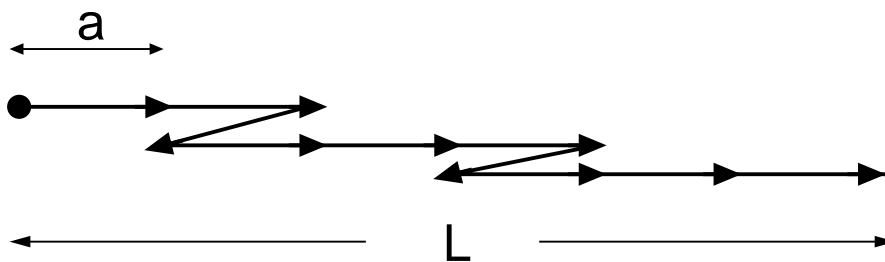
ここでは $M = M_{max}$ = 実際に観測される磁化

3.4 ゴム弾性

ゴム：ポリマー（多量体）＝モノマー（単量体）の集まり



簡単なモデル化



- 1つの単量体は2通りの方向しか向けない：
長さ a の矢印で表す $\rightarrow \leftarrow$
- エネルギーはどちらも同じ=0とする

3.4.1 ミクロカノニカル

エントロピーを計算

右向き単量体の数 N_R

左向き単量体の数 $N_L = N - N_R$

全長 $L = N_R a - N_L a = (2N_R - N)a$

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W = k_B \ln \frac{N!}{N_R!(N - N_R)!} \\ &= k_B (N \ln N - N - N_R \ln N_R + N_R \\ &\quad - (N - N_R) \ln(N - N_R) + (N - N_R)) \\ &= k_B (N \ln N - N_R \ln N_R - (N - N_R) \ln(N - N_R)) \end{aligned}$$

熱力学の第1法則

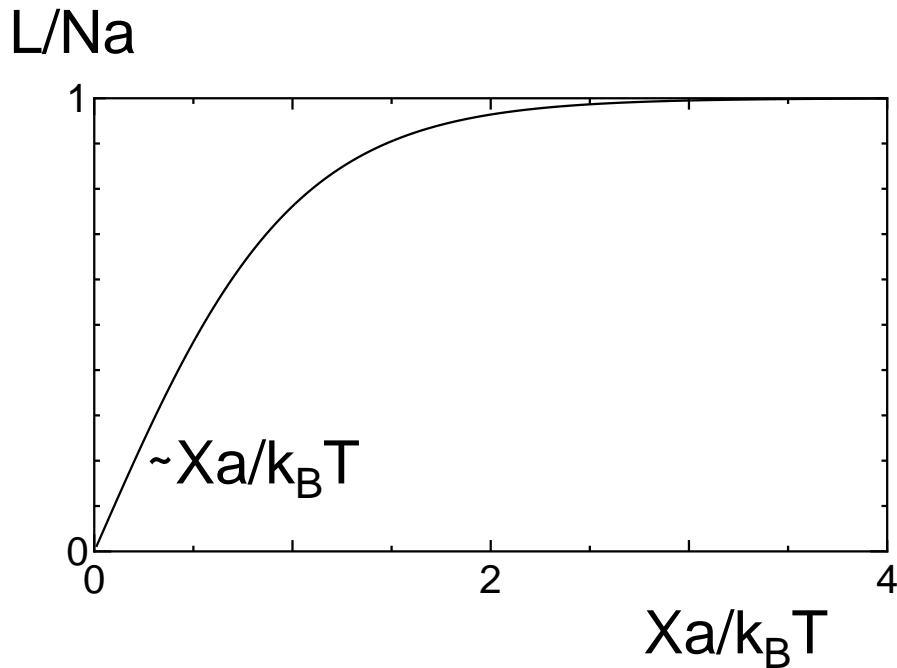
$$dU = -pdV + TdS : \text{気体 } p : \text{圧力}$$

$$dU = XdL + TdS : \text{ゴム } X : \text{張力}$$

このモデルでは $U = 0 \Rightarrow dU = XdL + TdS = 0$

$$\begin{aligned} X &= -T \frac{\partial S}{\partial L} = -\frac{T}{2a} \frac{\partial S}{\partial N_R} \\ &= -\frac{k_B T}{2a} \frac{\partial}{\partial N_R} (N \ln N - N_R \ln N_R - (N - N_R) \ln(N - N_R)) \\ &= -\frac{k_B T}{2a} (-\ln N_R + \ln(N - N_R)) = \frac{k_B T}{2a} \ln \frac{N_R}{(N - N_R)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{2aX}{k_B T} &= \ln \frac{N_R}{(N - N_R)} \\ \exp \frac{2aX}{k_B T} &= \frac{N_R}{(N - N_R)} \\ (N - N_R) \exp \frac{2aX}{k_B T} &= N_R \\ N \exp \frac{2aX}{k_B T} &= N_R (1 + \exp \frac{2aX}{k_B T}) \\ N_R &= N \frac{\exp \frac{2aX}{k_B T}}{1 + \exp \frac{2aX}{k_B T}} = N \frac{1}{1 + \exp \left(-\frac{2aX}{k_B T} \right)} \\ L &= (2N_R - N)a = \frac{2Na}{1 + \exp \left(-\frac{2aX}{k_B T} \right)} - Na \\ &= Na \frac{1 - \exp \left(-\frac{2aX}{k_B T} \right)}{1 + \exp \left(-\frac{2aX}{k_B T} \right)} \\ &= Na \frac{\exp \frac{aX}{k_B T} - \exp \left(-\frac{aX}{k_B T} \right)}{\exp \frac{aX}{k_B T} + \exp \left(-\frac{aX}{k_B T} \right)} \\ &= Na \tanh \frac{aX}{k_B T} \end{aligned}$$



$F \rightarrow 0$

$$L = Na \tanh \frac{aX}{k_B T} \simeq Na \frac{aX}{k_B T} = \frac{Na^2}{k_B T} X$$

$$X \simeq \frac{k_B T}{Na^2} L$$

フックの法則 (ただし、自然長が0になってしまう)

- 同じ長さにのばすのに温度が高い方が大きな力がある：ゴムは高温で硬くなる

<http://www.cmt.phys.kyushu-u.ac.jp/>

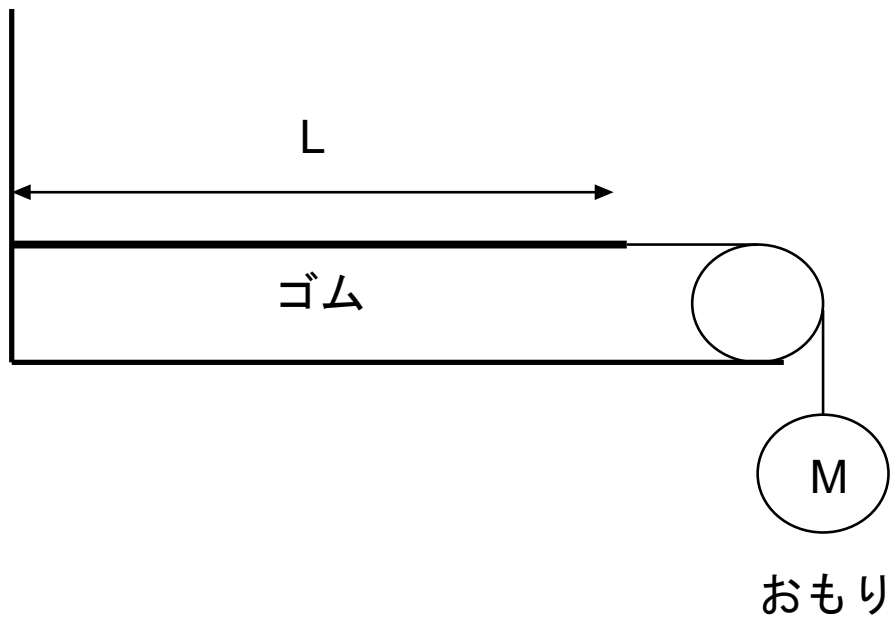
~ M.Sakurai/phys/statphys/ の12を参照

- エネルギーの効果がなくとも弾性が生じる：

エントロピー弾性

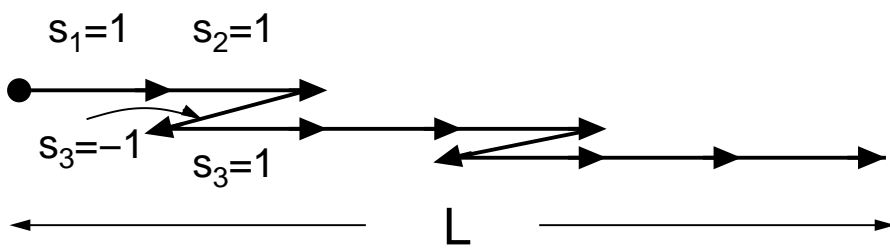
3.4.2 カノニカル分布

張力 X 一定の条件で考える



$$E = -MgL = -XL$$

i 番目の単量体が右向きか左向きかを区別する量 s_i を考える



右向き $s_i = 1$

左向き $s_i = -1$

全長 $L = \sum_{i=1}^N s_i a$

$$E = -X \sum_{i=1}^N s_i a$$

1. 分配関数

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \dots \sum_{s_N=\pm 1} \exp \left\{ \beta X \sum_{i=1}^N a s_i \right\} \\ &= \{ \exp(-\beta X a) + \exp(\beta X a) \}^N \end{aligned}$$

2. 長さ (の期待値)

$$\begin{aligned} L &= \left\langle \sum_{i=1}^N a s_i \right\rangle = \frac{1}{\beta Z} \frac{\partial Z}{\partial X} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial X} \\ &= N k_B T \frac{\partial}{\partial X} \ln \left\{ e^{(-\beta X a)} + e^{(\beta X a)} \right\} \\ &= N a \operatorname{tanh} \frac{X a}{k_B T} \end{aligned}$$

外力一定でのカノニカル分布

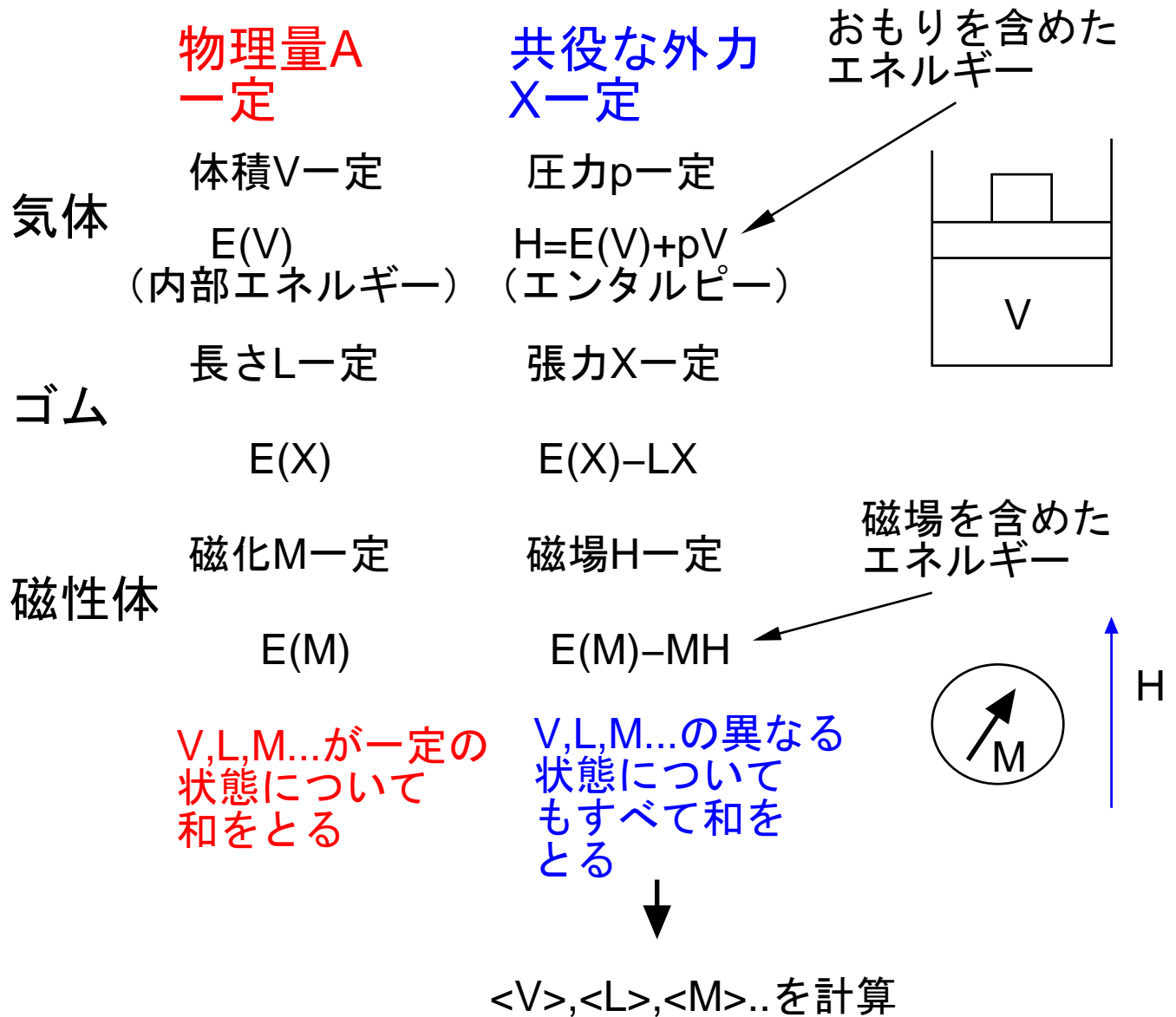
↓

外力の源 (今の場合はおもり) のエネルギーも一緒

にしてカノニカル分布を適用

||

ルジャンドル変換の物理的意味



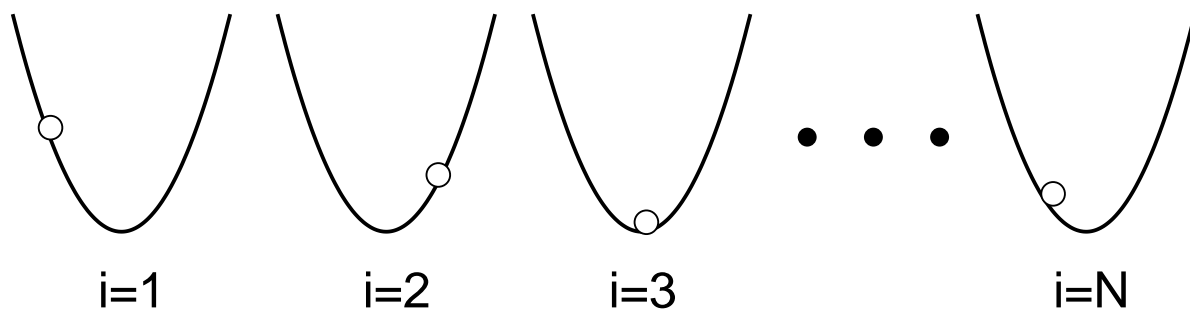
A : 物理量 (示量性) 体積、長さ、電気分極・磁化
など

X : Aに共役な外力 (示強性) 圧力、張力、電場・磁
場など

3.5 調和振動子

N 個の調和振動子の集団

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i \omega_i^2 q_i^2}{2} \right]$$



3.5.1 古典的取り扱い

1. 分配関数

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^N} \int_{-\infty}^{\infty} dq_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dq_N \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} dp_N \\ &\times \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i \omega_i^2 q_i^2}{2} \right\} \right) \\ &= \frac{1}{h^N} \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \exp \left(-\frac{\beta p_1^2}{2m_1} \right) \dots \int_{-\infty}^{\infty} dp_N \exp \left(-\frac{\beta p_N^2}{2m_N} \right) \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} dq_1 \exp \left(-\frac{\beta \omega_1^2 m_1 q_1^2}{2} \right) \\ &\dots \int_{-\infty}^{\infty} dq_N \exp \left(-\frac{\beta \omega_N^2 m_N q_N^2}{2} \right) \end{aligned}$$

$$\text{ガウス積分} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}},$$

$q_1 \dots q_N, p_1 \dots p_N$ について積分を実行すると

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^N} \prod_{i=1}^N \left(\sqrt{\frac{2\pi m_i}{\beta}} \sqrt{\frac{2\pi}{\beta m_i \omega_i^2}} \right) \\ &= \prod_{i=1}^N \left(\frac{2\pi}{\beta h} \right) \left(\frac{1}{\omega_i} \right) \\ &= \prod_{i=1}^N \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_i} \right) = (k_B T)^N \prod_{i=1}^N \left(\frac{1}{\hbar \omega_i} \right) \end{aligned}$$

$\omega_i = \omega$ の場合 (すべての振動子が同じ固有振動数)

$$Z = \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^N$$

注：なぜ $N!$ で割らなくていいか

それぞれの粒子はポテンシャルの中に閉じこめられている。



粒子は互いに入れ替わることができない。



どのポテンシャルの中にいる粒子かということで
区別できる。

2. 自由エネルギー

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \prod_{i=1}^N \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_i} \right) \\ &= -N k_B T \sum_{i=1}^N \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_i} \right) \end{aligned}$$

$\omega_i = \omega$ の場合

$$F = -N k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)$$

3. 内部エネルギー

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{\beta^N} \prod_{i=1}^N \left(\frac{1}{\hbar \omega_i} \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-N \ln \beta + \sum_{i=1}^N \ln \left(\frac{1}{\hbar \omega_i} \right) \right) = \left(\frac{N}{\beta} \right) = N k_B T \end{aligned}$$

1 振動子あたり $k_B T$ が分配されている: 等分配則

p に $k_B T/2$ 、 q に $k_B T/2$

4. 熱容量

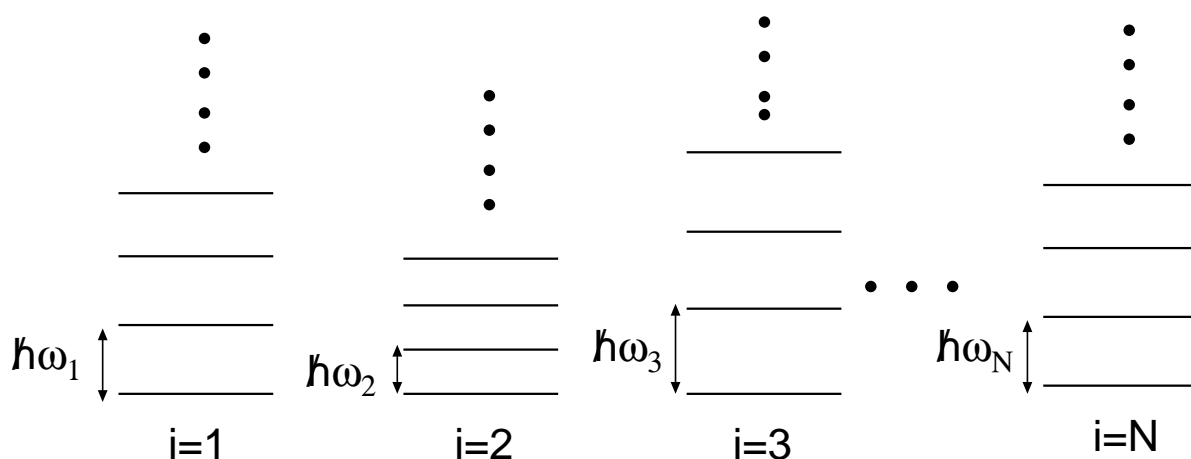
$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = N k_B$$

3.5.2 量子力学的取り扱い

一つ一つの調和振動子のエネルギーが量子化される

i 番目の調和振動子のエネルギー ($i = 1, \dots, N$)

$$E_i = \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right), \quad n_i = 0, 1, 2, \dots, \infty$$



全エネルギー

$$E(n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N E_i = \sum_{i=1}^N \hbar\omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$$

1. 分配関数

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} \exp \left(-\beta \sum_{i=1}^N \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right) \\
 &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} \prod_{i=1}^N \exp \left(-\beta \hbar \omega_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \right) \\
 &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \exp \left(-\beta \hbar \omega_1 \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) \right) \\
 &\times \sum_{n_2=0}^{\infty} \exp \left(-\beta \hbar \omega_2 \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) \right) \\
 &\dots \sum_{n_N=0}^{\infty} \exp \left(-\beta \hbar \omega_N \left(n_N + \frac{1}{2} \right) \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left(-\beta \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \right) &= e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega})^n \\
 &= \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{e^{\frac{\beta \hbar \omega}{2}} - e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}} = \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega}{2}}
 \end{aligned}$$

$$Z = \prod_{i=1}^N \frac{1}{2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega_i}{2}}$$

$\omega_i = \omega$ の場合 (すべての振動子が同じ固有振動数)

$$Z = \left(\frac{1}{2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega}{2}} \right)^N$$

2. 自由エネルギー

$$F = -k_B T \ln Z = k_B T \sum_{i=1}^N \ln \left(2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega_i}{2} \right)$$

$\omega_i = \omega$ の場合

$$= N k_B T \ln \left(2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)$$

3. 内部エネルギー

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{i=1}^N \ln \left(2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega_i}{2} \right) \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{\hbar \omega_i \cosh \frac{\beta \hbar \omega_i}{2}}{2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega_i}{2}} = \sum_{i=1}^N \frac{\hbar \omega_i}{2} \coth \frac{\beta \hbar \omega_i}{2} \\ &= \sum_{i=1}^N \hbar \omega_i \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_i} - 1} + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

$\omega_i = \omega$ の場合

$$= N \hbar \omega \left(\frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

$$\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1} = \langle n_i \rangle$$

: 熱的に励起されたエネルギー量子の数

$$\frac{1}{2} : \text{零点振動}$$

4. 熱容量

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial U}{\partial T} = \sum_{i=1}^N \hbar\omega_i \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_i} - 1} + \frac{1}{2} \right) \\ &= \sum_{i=1}^N \hbar\omega_i \frac{-1}{k_B T^2} \left(-\frac{\hbar\omega_i e^{\beta\hbar\omega_i}}{(e^{\beta\hbar\omega_i} - 1)^2} \right), \quad \left(\frac{d\beta}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2} \right) \\ &= \sum_{i=1}^N \frac{(\hbar\omega_i)^2}{k_B T^2} \frac{1}{\left(e^{\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega_i}{2}} \right)^2} = \sum_{i=1}^N \frac{(\hbar\omega_i)^2}{k_B T^2} \frac{1}{4 \sinh^2 \frac{\beta\hbar\omega_i}{2}} \end{aligned}$$

$\omega_i = \omega$ の場合

$$= \frac{N(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \frac{1}{\left(e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \right)^2} = \frac{N(\hbar\omega)^2}{4k_B T^2} \frac{1}{\sinh^2 \frac{\beta\hbar\omega}{2}}$$

[温度依存性の概略 ($\omega_i = \omega$ の場合)]

(a) 低温極限 ($k_B T \ll \hbar\omega$, $\beta\hbar\omega \gg 1$)

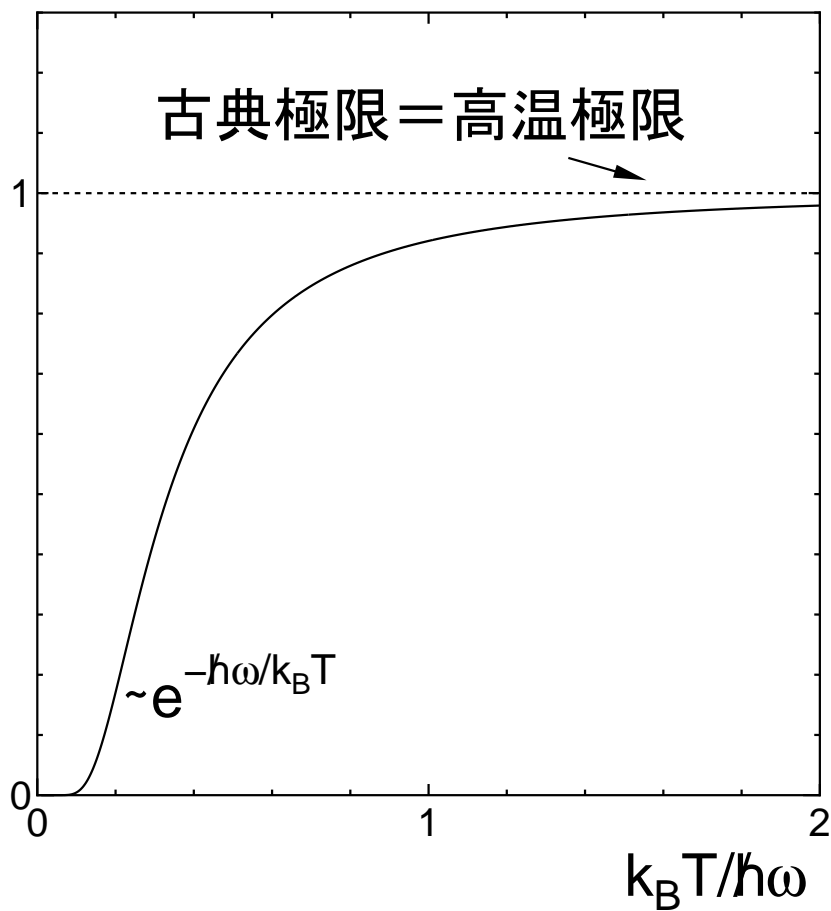
$$C \simeq \frac{N(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \frac{1}{\left(e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \right)^2} = \frac{N(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$$

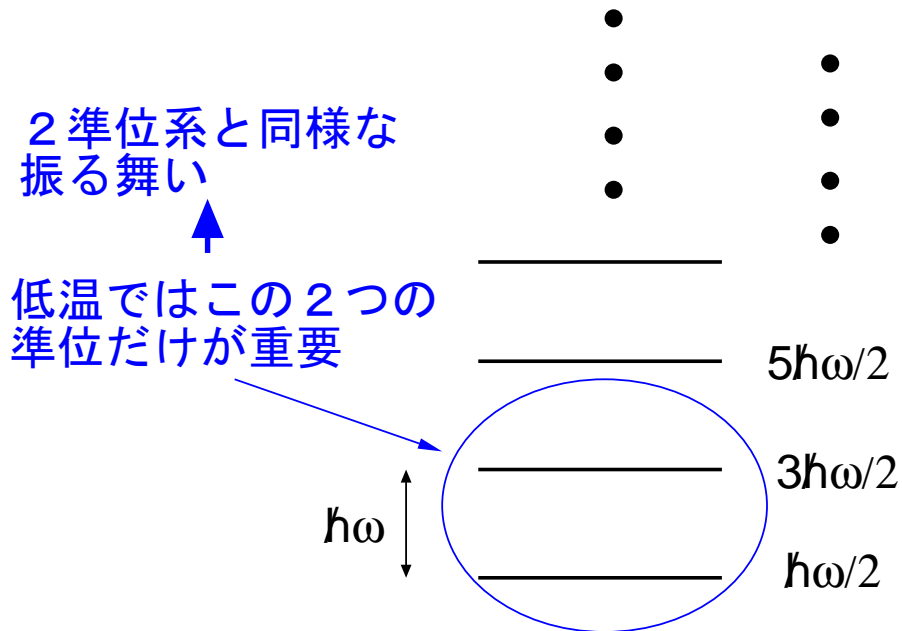
(b) 高温極限 ($k_B T \gg \hbar\omega$, $\beta\hbar\omega \ll 1$)

$$C \simeq \frac{N(\hbar\omega)^2}{4k_B T^2} \frac{1}{\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)^2} = Nk_B$$

($\sinh x \simeq x$ ($|x| \ll 1$))

C/Nk_B





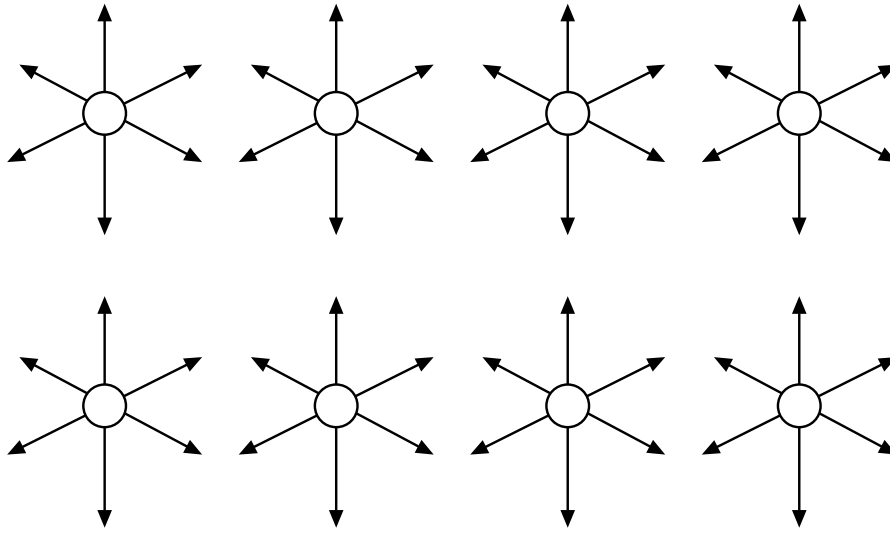
3.6 固体の格子比熱

固体の比熱

- 格子比熱 $\propto T^3$
- 電子比熱 $\propto T$ (金属)

3.6.1 アインシュタインモデル

各格子点の周りで原子が単振動 $\Rightarrow 3N$ 個の調和振動子



1. 古典的取り扱い

$$C = 3Nk_B = \text{一定} : \text{Dulong-Petit の法則}$$

高温では実験と一致

2. 量子的取り扱い

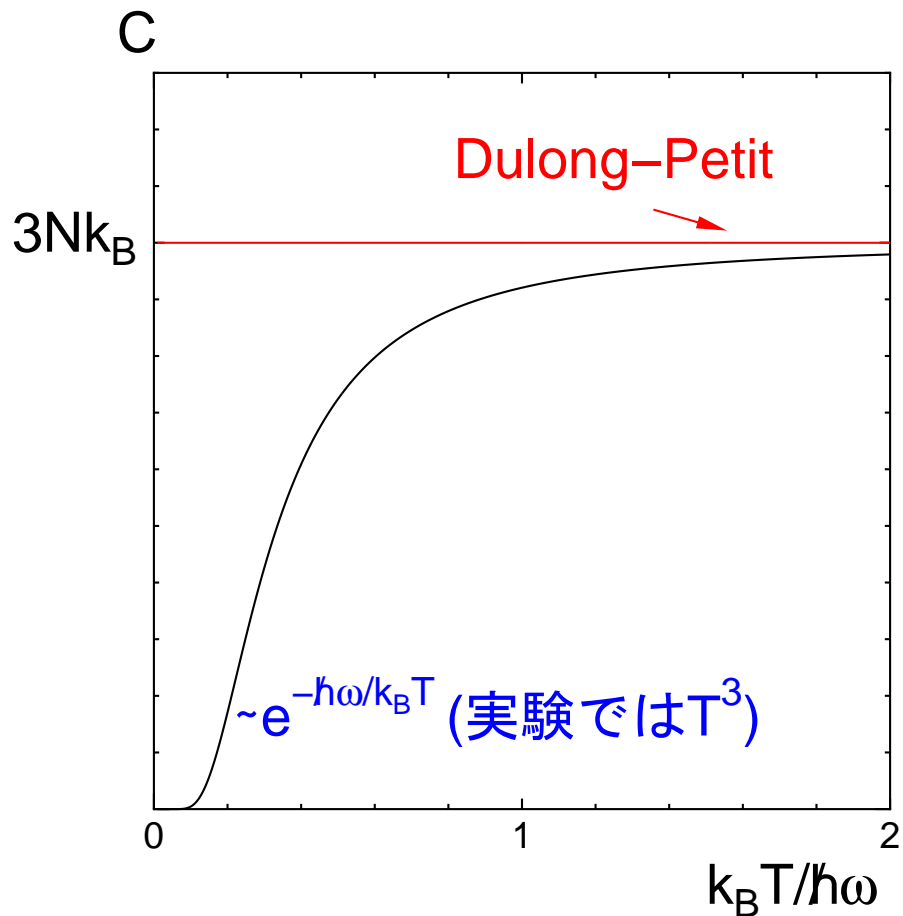
$$C = \frac{3N(\hbar\omega)^2}{4k_B T^2} \frac{1}{\sinh^2 \frac{\beta\hbar\omega}{2}}$$

(a) 低温極限 ($k_B T \ll \hbar\omega$, $\beta\hbar\omega \gg 1$)

$$C \simeq \frac{3N(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$$

(b) 高温極限 ($k_B T \gg \hbar\omega$, $\beta\hbar\omega \ll 1$)

$$C \simeq 3Nk_B$$



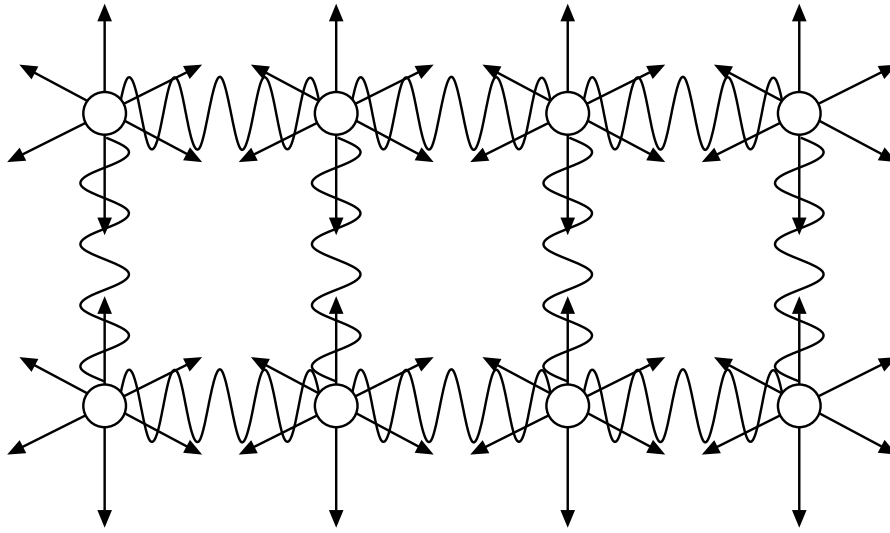
3.6.2 デバイモデル

原子は互いに力を及ぼし合っている \Rightarrow 独立な調和振動子ではない

連成振動 = $3N$ 個の振動モード

$$3N \rightarrow \infty$$

波動

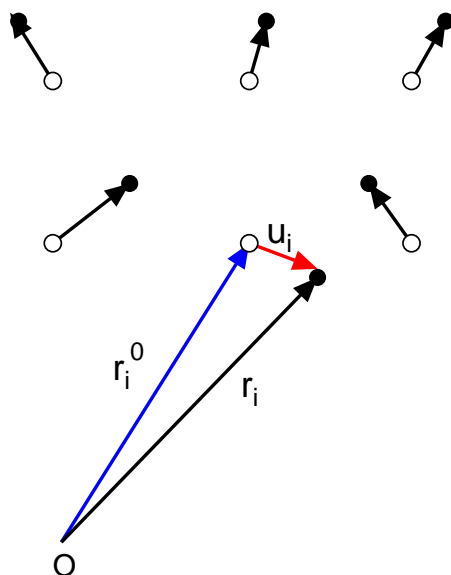


固体中の原子の振動＝音波

(ほとんど) 連続的な媒質の中を伝わる波を考える

1. 格子変位の記述

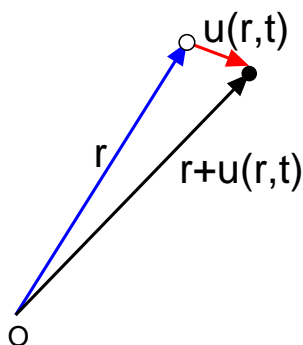
- i 番目の原子の位置 : $\mathbf{r}_i(t) = \mathbf{r}_i^0 + \mathbf{u}_i(t)$
- i 番目の原子の釣り合いの位置 : \mathbf{r}_i^0 (格子点)
- i 番目の原子の変位 : \mathbf{u}_i



連続体近似 : $\mathbf{r}_i^0 \Rightarrow \mathbf{r}, \mathbf{u}_i(t) \Rightarrow \mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$



釣り合いの状態で位置 \mathbf{r} にある原子の変位 : $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$



2. フーリエ展開

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) : \text{実数} \Leftrightarrow \mathbf{u}_{-\mathbf{k}} = \mathbf{u}_{\mathbf{k}}^*$$

3. 周期的境界条件

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(x, y, z, t) &= \mathbf{u}(x + L, y, z, t) \\ &= \mathbf{u}(x, y + L, z, t) = \mathbf{u}(x, y, z + L, t) \end{aligned}$$

各フーリエ成分がこれを満たすには

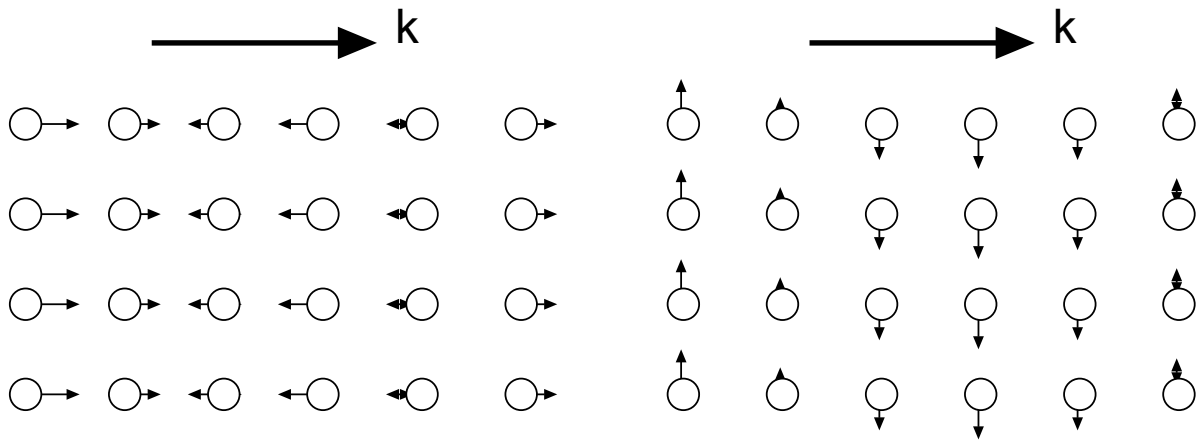
$$\begin{aligned} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} &= e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = e^{i(k_x(x+L) + k_y y + k_z z)} \\ &= e^{i(k_x x + k_y(y+L) + k_z z)} = e^{i(k_x x + k_y y + k_z(z+L))} \end{aligned}$$

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1 \text{ でなくてはならない}$$

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, k_z = \frac{2\pi n_z}{L}, n_x, n_y, n_z : \text{整数}$$

異なる n_x, n_y, n_z は異なる自由度 (モード)

4. 縦波 ($\parallel \mathbf{k}$) と横波 ($\perp \mathbf{k}$) に分解



縦波

$k//u$

圧縮がある
復元力が大きい
振動数が高い
速度が速い

横波

$k \perp u$

ずれがあるだけ
復元力が小さい
振動数が低い
速度が遅い

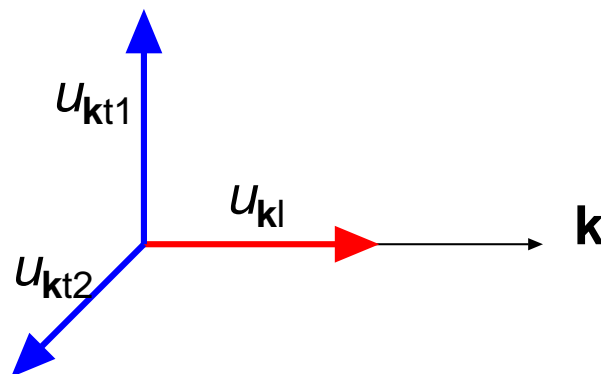
$$u_{\mathbf{k}}(t) = u_{\mathbf{k},l}(t)\hat{\mathbf{k}} + u_{\mathbf{k},t}(t) \quad \text{ただし } u_{\mathbf{k},t}(t) \perp \mathbf{k}$$

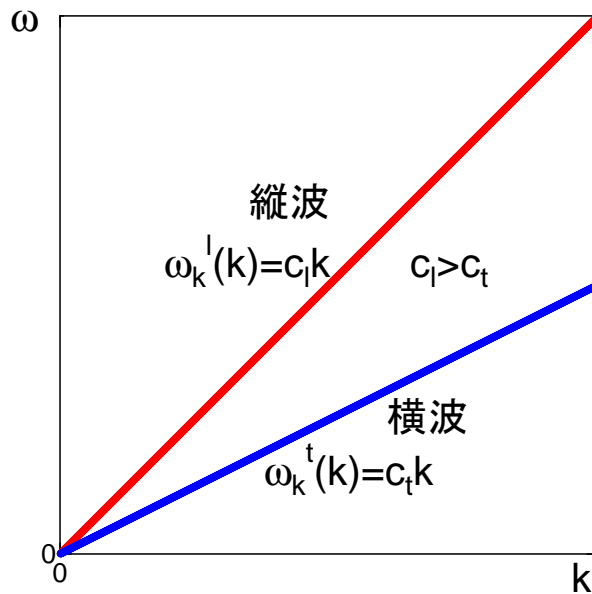
$$u_{\mathbf{k},l}(t) : \quad \text{縦波} : \text{振動数 } \omega_{\mathbf{k},l} = c_l k$$

$$u_{\mathbf{k},t}(t) : \quad \text{横波} : \text{振動数 } \omega_{\mathbf{k},t} = c_t k$$

2成分 $u_{\mathbf{k},t1}(t), u_{\mathbf{k},t2}(t)$

$\hat{\mathbf{k}}$: k 方向の単位ベクトル





$$\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(t) = u_{\mathbf{k},l}(t) \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}} + \hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k},t}(t) = u_{\mathbf{k},l}(t)$$

$$u_{\mathbf{k},l}(t) = \hat{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(t)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_{\mathbf{k},t}(t) &= \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(t) - u_{\mathbf{k},l}(t) \hat{\mathbf{k}} \\ &= \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(t) - (\hat{\mathbf{k}} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}}(t)) \hat{\mathbf{k}} \end{aligned}$$

5. 運動方程式

$$\ddot{u}_{\mathbf{k},l}(t) = -\omega_{\mathbf{k},l}^2 u_{\mathbf{k},l}(t)$$

$$\ddot{\mathbf{u}}_{\mathbf{k},t}(t) = -\omega_{\mathbf{k},t}^2 \mathbf{u}_{\mathbf{k},t}(t) \quad \text{2成分}$$

各モードが振動数 $\omega_{\mathbf{k},l}$, $\omega_{\mathbf{k},t}$ の調和振動子になっている。

1. 古典的取り扱い

自由度の数だけで決まる

振動モードの総数は $3N$



$C = 3Nk_B$: Dulong-Petit の法則

2. 量子的取り扱い

全エネルギー

$$E = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar \omega_{\mathbf{k}, \alpha} \left(n_{\mathbf{k}, \alpha} + \frac{1}{2} \right), \quad \alpha = l, t1, t2$$

$$n_{\mathbf{k}, \alpha} = 0, 1, 2, \dots$$

$\omega_{\mathbf{k}, l}$: 縦波の振動数

$\omega_{\mathbf{k}, t1} = \omega_{\mathbf{k}, t2} = \omega_{\mathbf{k}, t}$: 横波の振動数

波数 k の「フォノン (phonon)」が $n_{\mathbf{k}, \alpha}$ 個づつと考える事ができる = 格子振動の量子化

[熱力学的量]

1. 内部エネルギー

$$\begin{aligned} U &= \sum_{\mathbf{k},\alpha} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k},\alpha}}{2} \coth \frac{\beta\hbar\omega_{\mathbf{k},\alpha}}{2} \\ &= \sum_{\mathbf{k},\alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k},\alpha} \left\{ \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega_{\mathbf{k},\alpha}) - 1} + \frac{1}{2} \right\} \\ &\quad \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k},\alpha}}{\exp(\beta\hbar\omega_{\mathbf{k},\alpha}) - 1} + \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k},\alpha}}{2} \end{aligned}$$

: 波数 \mathbf{k} 、 α のモードのエネルギーの期待値

$\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k},\alpha}}{2}$: 零点エネルギー

2. 熱容量

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial U}{\partial T} = \sum_{\mathbf{k},\alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k},\alpha} \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega_{\mathbf{k},\alpha}) - 1} \right\} \\ &= \sum_{\mathbf{k},\alpha} \frac{(\hbar\omega_{\mathbf{k},\alpha})^2}{k_B T^2} \frac{\exp(\beta\hbar\omega_{\mathbf{k},\alpha})}{(\exp(\beta\hbar\omega_{\mathbf{k},\alpha}) - 1)^2} \end{aligned}$$

$[\sum_{\mathbf{k},\alpha} f(\omega_{\mathbf{k},\alpha}) \text{ のタイプの和} \Rightarrow \text{積分}]$

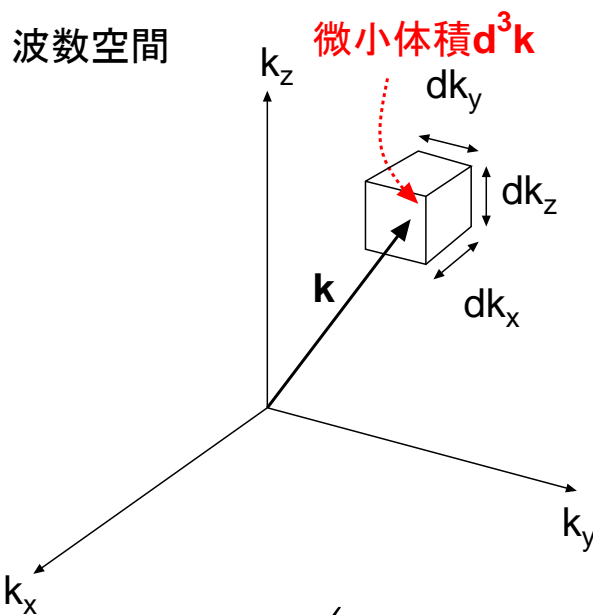
許される k の値 $k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, k_z = \frac{2\pi n_z}{L}$
 (n_x, n_y, n_z : 整数)

$k : L \rightarrow \infty$ でほとんど連続的な変数になる



和を積分に直せる。

波数空間を微小体積 d^3k に分割



$$\sum_{\mathbf{k},\alpha} f(\omega_{\mathbf{k},\alpha}) = \sum_{\alpha} \sum_{d^3\mathbf{k}} \left(\sum_{\mathbf{k} \in d^3\mathbf{k}} f(\omega_{\mathbf{k},\alpha}) \right)$$

$\sum_{d^3\mathbf{k}}$: すべての微小体積についての和

$\sum_{\mathbf{k} \in d^3\mathbf{k}}$: 微小体積の中の k についての和

波数空間の微小体積 $d^3\mathbf{k}$ 中の波数の状態をひとまとめ。

微小体積中では $f(\omega_{\mathbf{k},\alpha})$ は一定と見なしてよい

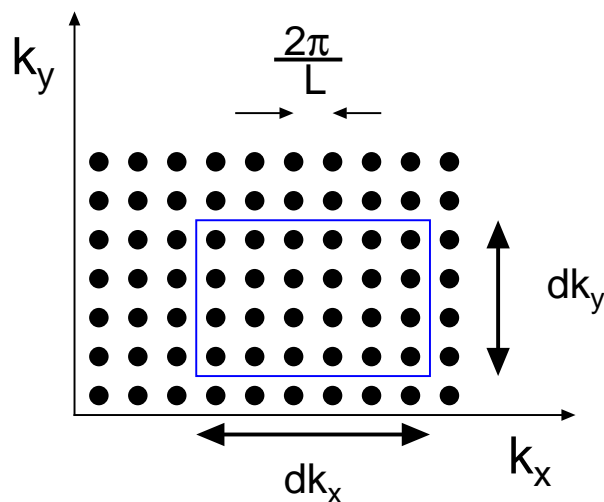
$$\sum_{\mathbf{k},\alpha} f(\omega_{\mathbf{k},\alpha})$$

$$= \sum_{\alpha} \sum_{d^3\mathbf{k}} f(\omega_{\mathbf{k},\alpha}) \times \text{微小体積 } d^3\mathbf{k} \text{ 中の許される } \mathbf{k} \text{ の数}$$

波数空間の体積 $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ あたり 1 つの \mathbf{k} が許される

⇓

$$\text{微小体積 } d^3\mathbf{k} \text{ 中の許される } \mathbf{k} \text{ の数} : \frac{d^3\mathbf{k}}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = L^3 \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$$



$$\begin{aligned}
\sum_{\mathbf{k}, \alpha} f(\omega_{\mathbf{k}, \alpha}) &= \sum_{\alpha} \sum_{d^3 \mathbf{k}} f(\omega_{\mathbf{k}, \alpha}) L^3 \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \quad \left(\sum_{d^3 \mathbf{k}} \Rightarrow \int \right) \\
&= L^3 \sum_{\alpha} \int \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} f(\omega_{\mathbf{k}, \alpha}) \\
&= L^3 \sum_{\alpha} \int \frac{4\pi k^2 dk}{(2\pi)^3} f(\omega_{\mathbf{k}, \alpha}) \\
&= L^3 \int \frac{4\pi \omega^2 d\omega}{c_l^3 (2\pi)^3} f(\omega) \quad (\alpha = l \text{ 縦波}) \quad \omega = c_l k \\
&+ 2L^3 \int \frac{4\pi \omega^2 d\omega}{c_t^3 (2\pi)^3} f(\omega) \quad (\alpha = t_1, t_2 \text{ 横波}) \quad \omega = c_t k \\
&= L^3 \int \frac{\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) f(\omega) d\omega \\
&= L^3 \int D(\omega) f(\omega) d\omega
\end{aligned}$$

$$D(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \equiv \frac{3\omega^2}{2\pi^2 \bar{c}^3} \quad \left(\frac{3}{\bar{c}^3} = \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \right)$$

単位体積あたりの状態密度

[積分の上限・下限]

モードの総数 = 自由度の総数 = $3N$ 個

$$3N = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} 1 = L^3 \int D(\omega) d\omega$$

- 積分の下限 : $\omega = 0 \Leftrightarrow k = 0 \Leftrightarrow \lambda = \infty$

いくらでも長い波長が可能

- 積分の上限: $\omega = \infty$ まで積分したら発散してしまう。

↓

許される振動数には上限がある ω_D : デバイ振動数

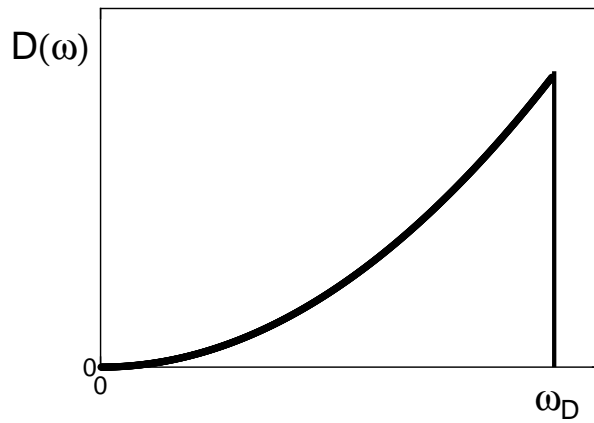
$$\begin{aligned} 3N &= L^3 \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega \\ &= L^3 \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3\omega^2}{2\pi^2 \bar{c}^3} = L^3 \frac{3\omega_D^3}{6\pi^2 \bar{c}^3} \end{aligned}$$

$$\omega_D = \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \bar{c} = \bar{c} k_D : k_D : \text{デバイ波数} \sim 1/(\text{格子間隔})$$

格子間隔より細かい波長は意味がない

$$\Theta_D = \omega_D / k_B : \text{デバイ温度} \sim 10^2 K$$

$$\sum_{\mathbf{k}, \alpha} f(\omega_{\mathbf{k}, \alpha}) = L^3 \int_0^{\omega_D} D(\omega) f(\omega) d\omega$$



具体的な物質の状態密度は

- 低振動数領域の ω 依存性の巾 $D(\omega) \propto \omega^2$
- 振動数に上限 ω_D がある

ことをのぞけば、全体的にはこの図とはかなり異なるものも多いが、熱容量の全体的な振る舞いはおおよそ一致することが多い。種々の固体物理の教科書などを見て見よ。

[熱容量の計算]

$$\begin{aligned}
 C &= L^3 \int_0^{\omega_D} d\omega D(\omega) \frac{(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \frac{\exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} \\
 D(\omega) &= \frac{3\omega^2}{2\pi^2 \bar{c}^3} \quad \text{を代入} (L^3 = V) \\
 &= V \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3\omega^2}{2\pi^2 \bar{c}^3} \frac{(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \frac{\exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} \\
 &= V \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{3\hbar^2 \omega^4}{2\pi^2 \bar{c}^3 k_B T^2} \frac{\exp(\beta\hbar\omega)}{(\exp(\beta\hbar\omega) - 1)^2} \\
 &\quad \beta\hbar\omega = x \text{ とおく} (\omega = x/\beta\hbar, d\omega = dx/\beta\hbar) \\
 &= V \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{dx}{\beta\hbar} \frac{3\hbar^2}{2\pi^2 \bar{c}^3 k_B T^2} \left(\frac{x}{\beta\hbar}\right)^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \\
 &= V \frac{3\hbar^2}{2\pi^2 \bar{c}^3 k_B T^2 (\hbar\beta)^5} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \\
 &= V \frac{3k_B^5 T^5}{2\pi^2 \hbar^3 \bar{c}^3 k_B T^2} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \\
 &= V \frac{3k_B^4 T^3}{2\pi^2 \hbar^3 \bar{c}^3} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \\
 &= V k_B \frac{3}{2\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar \bar{c}}\right)^3 \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \\
 \omega_D &= \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \bar{c} \Rightarrow \frac{1}{\bar{c}^3} = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right) \frac{1}{\omega_D^3}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= V k_B \frac{3}{2\pi^2} \frac{6\pi^2 N}{V} \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3 \int_0^{\beta \hbar \omega_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \\
&= 9N k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3 \int_0^{\beta \hbar \omega_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}
\end{aligned}$$

1. 高温極限 ($k_B T \gg \hbar \omega_D$, $\beta \hbar \omega_D \ll 1$)

積分範囲では $x \ll 1$

$$\frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \simeq \frac{x^4}{x^2} = x^2 \text{ と近似してよい}$$

$$\begin{aligned}
C &= 9N k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3 \int_0^{\beta \hbar \omega_D} x^2 dx \\
&= 9N k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3 \frac{1}{3} (\beta \hbar \omega_D)^3 \\
&= 3N k_B : \text{古典的取り扱いと一致}
\end{aligned}$$

高温ではエネルギー量子の大きさに比べて熱エネルギーの寄与 $k_B T$ が大きい = 古典近似がよい

⇓

高温極限 ⇔ 古典極限

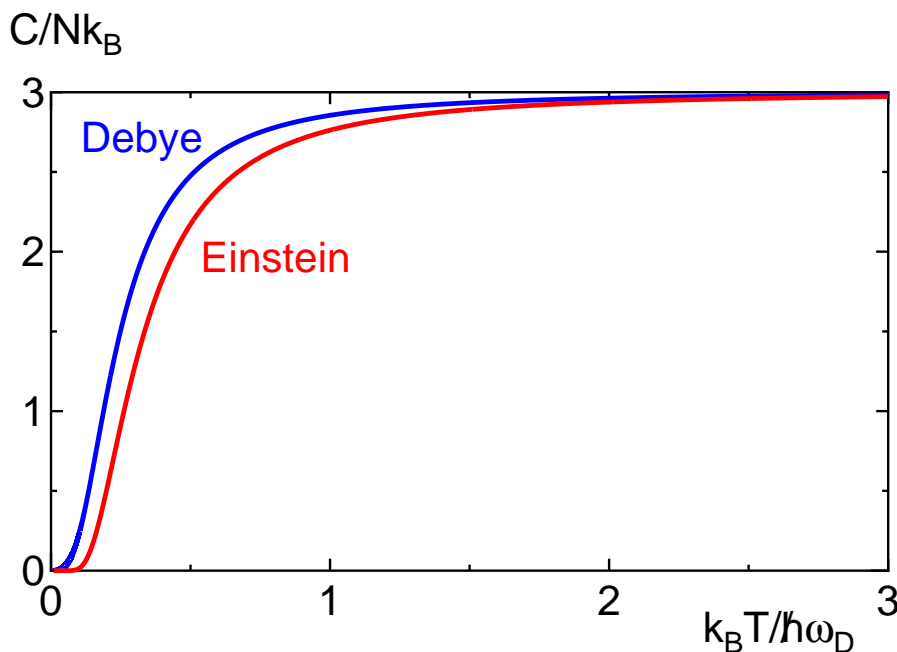
2. 低温極限 ($k_B T \ll \hbar \omega_D$, $\beta \hbar \omega_D \gg 1$)

$$C \simeq 9Nk_B \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \propto T^3$$

積分はただの数 (Riemann の ζ 関数で表せる)

$$= 9Nk_B \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3 4! \zeta(4) = 9Nk_B \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3 4! \frac{\pi^4}{90}$$

$$= Nk_B \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3 \frac{12\pi^4}{5}$$



Riemann の ζ 関数

$$\zeta(n) = \frac{1}{(n-1)!} \int_0^\infty \frac{t^{n-1}}{e^t - 1} dt,$$

$$= \frac{1}{n!} \int_0^\infty \frac{t^n e^t}{(e^t - 1)^2} dt$$

$$\zeta(4) = \frac{1}{4!} \int_0^\infty \frac{t^4 e^t}{(e^t - 1)^2} dt = \frac{\pi^4}{90}$$

[物理的解釈]

- $\hbar\omega \lesssim k_B T$ のモード = ほぼ古典的に扱ってよい

⇒ 等分配則が成り立つ

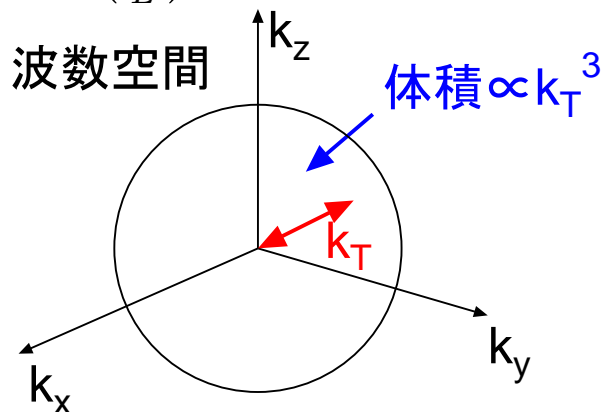
- $\hbar\omega \gtrsim k_B T$ のモード = ほぼ励起されない (確率 $\propto e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$)

$$\hbar\omega (= \bar{c}k) < k_B T \text{ のモードの数}$$

||

$$\text{波数 } k < k_B T / \bar{c} (\equiv k_T) \text{ のモードの数}$$

$$\propto \frac{k_T^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \propto k_T^3 \propto (k_B T)^3$$



1モードあたり $k_B T$ ずつのエネルギーが配分される

⇓

$$\text{内部エネルギー : } U \propto (k_B T)^3 k_B T \propto T^4$$

$$\text{熱容量 : } C \propto T^3$$

もう少し丁寧にやれば $C \propto N k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega_D}\right)^3$ までは出る

(係数までは正確には出ない)

3.7 Riemannの ζ -関数についてのまとめ

3.7.1 定義

$$\zeta(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z} \quad (\operatorname{Re} z > 1) \quad (1)$$

3.7.2 積分表示

1.

$$\zeta(z) = \frac{1}{\Gamma(z)} \int_0^{\infty} \frac{t^{z-1}}{e^t - 1} dt \quad (2)$$

$$= \frac{1}{\Gamma(z+1)} \int_0^{\infty} \frac{t^z e^t}{(e^t - 1)^2} dt \quad (3)$$

証明)

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{t^{z-1}}{e^t - 1} dx &= \int_0^{\infty} \frac{t^{z-1} e^{-t}}{1 - e^{-t}} dt \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} e^{-nt} dt, \\ &\quad (\text{被積分関数をテラー展開}) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-(n+1)t} dt \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^z} \int_0^{\infty} u^{z-1} e^{-u} du, \\ &\quad ((n+1)t = u \text{とおいた}) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(n+1)^z} \Gamma(z) = \Gamma(z) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z}, \end{aligned}$$

(3) は部分積分し $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$ を使う。

2.

$$\zeta(z) = \frac{1}{(1 - 2^{1-z})\Gamma(z)} \int_0^{\infty} \frac{t^{z-1}}{e^t + 1} dt \quad (4)$$

$$= \frac{1}{(1 - 2^{1-z})\Gamma(z+1)} \int_0^{\infty} \frac{t^z e^t}{(e^t + 1)^2} dt \quad (5)$$

証明)

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \frac{t^{z-1}}{e^t + 1} dx &= \int_0^{\infty} \frac{t^{z-1} e^{-t}}{1 + e^{-t}} dt \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \int_0^{\infty} (-1)^n t^{z-1} e^{-t} e^{-nt} dt, \\ &\quad \text{(被積分関数をテラー展開)} \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{n^z} \Gamma(z) \\ &= \left(- \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)^z} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^z} \right) \Gamma(z), \\ &= \left(-2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)^z} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)^z} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^z} \right) \Gamma(z), \\ &= \left(-2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n)^z} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z} \right) \Gamma(z), \\ &= \left(-2^{1-z} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z} \right) \Gamma(z) \\ &= (1 - 2^{1-z}) \Gamma(z) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z}, \end{aligned}$$

(5) は部分積分し $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$ を使う

3.7.3 統計力学でよく使う表式

1. $z = n$ (整数) の場合

$$\zeta(n) = \frac{1}{(n-1)!} \int_0^\infty \frac{t^{n-1}}{e^t - 1} dt,$$

(例 : $n = 4$ 空洞輻射の内部エネルギー、

3次元デバイモデルの低温での内部エネルギー)

$$= \frac{1}{n!} \int_0^\infty \frac{t^n e^t}{(e^t - 1)^2} dt,$$

(例 : $n = 4$: 空洞輻射の比熱、

3次元デバイモデルの低温比熱)

$$= \frac{1}{(1 - 2^{1-n})(n-1)!} \int_0^\infty \frac{t^{n-1}}{e^t + 1} dt$$

$$= \frac{1}{(1 - 2^{1-n})n!} \int_0^\infty \frac{t^n e^t}{(e^t + 1)^2} dt$$

(例 : フェルミ気体の比熱など : $n = 2$)

証明 : $\Gamma(n) = (n-1)!$ より明らか。

2. $z = n + 1/2$ (半奇数) の場合

$$\begin{aligned}\zeta(n + 1/2) &= \frac{2^n}{(2n - 1)!!\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{t^{n-1/2}}{e^t - 1} dt \\ &= \frac{2^{n+1}}{(2n + 1)!!\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{t^{n+1/2} e^t}{(e^t - 1)^2} dt,\end{aligned}$$

(例 : $n = 3/2$: 3次元ボーズ気体の粒子数、

$n = 5/2$: 3次ボーズ気体の比熱)

$$\begin{aligned}&= \frac{1}{(1 - 2^{1/2-n})} \frac{2^n}{(2n - 1)!!\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{t^{n-1/2}}{e^t + 1} dt \\ &= \frac{1}{(1 - 2^{1/2-n})} \frac{2^{n+1}}{(2n + 1)!!\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{t^{n+1/2} e^t}{(e^t + 1)^2} dt\end{aligned}$$

次元や励起の分散関係が異なると n の異なる ζ 関数が出てくる。

証明は次のようにすればよい

(a) $\Gamma(n + 1/2) = (2n - 1)!! \cdot 2^{-n} \Gamma(1/2)$ を示す。

(b) $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ を示す

3.7.4 よく使う点での値

1.

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$$

証明法

(a) まず

$$f(0) + \sum_{n=1}^{\infty} (f(n) + f(-n)) = -\pi \sum_k A_k \cot \pi \alpha_k$$

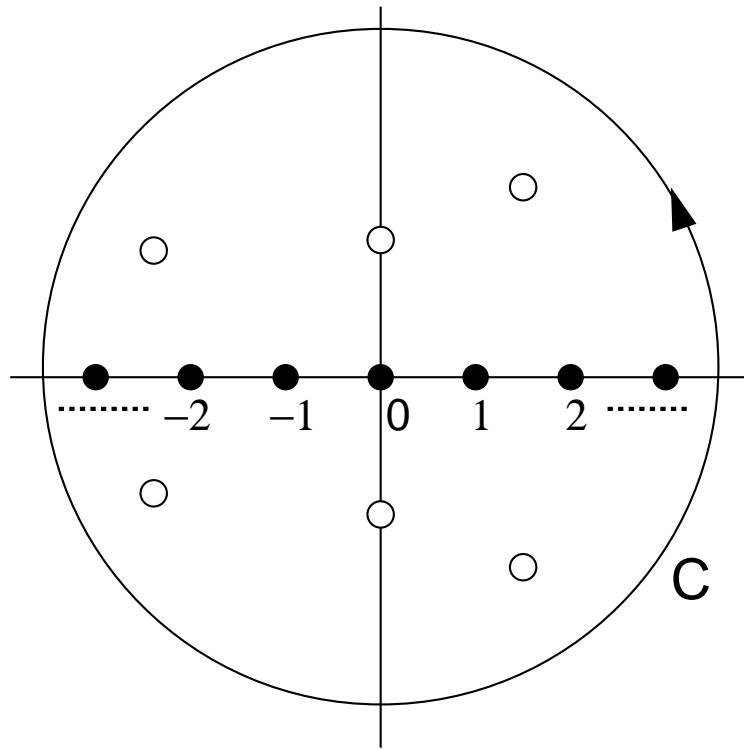
が成り立つことを示す。

ただし

- α_k : $f(z)$ の 1 位の極
- A_k : α_k での $f(z)$ の留数
- $f(z)$: 極 α_k をのぞいて解析的
- $\lim_{z \rightarrow \infty} |z f(z)| \rightarrow 0$

とする

証明 : $\cot z f(z)$ を複素平面の十分大きな半径の円周上 C で積分すればよい。



● $\cot \pi z$ の極 ○ $f(z)$ の極

(b) $f(z) = \frac{1}{z^2 + a^2}$ ととって、 $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{a^2 + n^2}$ を求める。

(c) $a \rightarrow 0$ の極限をとることにより $\zeta(2)$ を求める。

(d) 同様にして $\zeta(4)$ を求めてみよ。

2. 他にも

$$\zeta(3) \simeq 1.202$$

$$\zeta(3/2) \simeq 2.612$$

$$\zeta(5/2) \simeq 1.3415$$

などが必要になる = 解析的に値を求めることはできない。



数値計算が必要

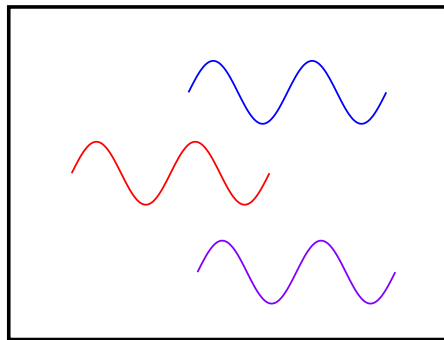
考察すべき点

- どの公式を使うのが効率がいいか、
- z の値によって収束の速さはどう変わるか
- 信頼性をチェックする工夫

など

3.8 空洞輻射（黒体輻射）

真空中には何も無いわけではない：電磁場が存在



真空中の電磁波の熱平衡状態 = 空洞輻射（黒体輻射）

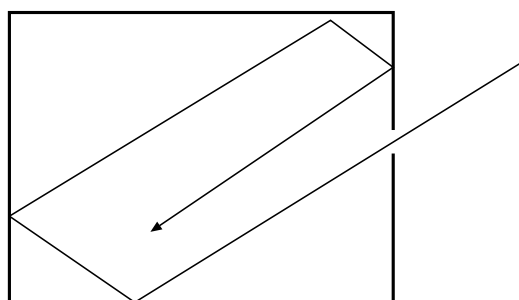
黒体：発光しない物体

||

すべての電磁波を吸収する物体

||

真空の箱



空洞 = 黒体

歴史的背景：ドイツ鉄工業：溶鉱炉から出てくる光のスペクトルから温度を知りたい

[真空中の電磁波]

1. Maxwell の方程式

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 \mathbf{E}, \quad \text{div} \mathbf{E} = 0$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{H}}{\partial t^2} = c^2 \nabla^2 \mathbf{H}, \quad \text{div} \mathbf{H} = 0$$

2. フーリエ展開

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{E}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{H}_{\mathbf{k}}(t) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) : \text{実数} \Leftrightarrow \mathbf{E}_{-\mathbf{k}} = \mathbf{E}_{\mathbf{k}}^*, \mathbf{H}_{-\mathbf{k}} = \mathbf{H}_{\mathbf{k}}^*$$

3. 各モードの運動方程式

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}_{\mathbf{k}}}{\partial t^2} = -c^2 k^2 \mathbf{E}_{\mathbf{k}}, \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_{\mathbf{k}} = 0$$

$$\frac{\partial^2 \mathbf{H}_{\mathbf{k}}}{\partial t^2} = -c^2 k^2 \mathbf{H}_{\mathbf{k}}, \quad \mathbf{k} \cdot \mathbf{H}_{\mathbf{k}} = 0$$

各モードは振動数 $\omega_{\mathbf{k}} = ck$ の調和振動子

4. 周期的境界条件

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(x, y, z, t) &= \mathbf{E}(x + L, y, z, t) = \mathbf{E}(x, y + L, z, t) \\ &= \mathbf{E}(x, y, z + L, t) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}(x, y, z, t) &= \mathbf{H}(x + L, y, z, t) = \mathbf{H}(x, y + L, z, t) \\ &= \mathbf{H}(x, y, z + L, t) \end{aligned}$$

各フーリエ成分がこれを満たすには

$$\begin{aligned} e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} &= e^{i(k_x(x+L) + k_y y + k_z z)} = e^{i(k_x x + k_y(y+L) + k_z z)} \\ &= e^{i(k_x x + k_y y + k_z(z+L))} \end{aligned}$$

従って

$$\begin{aligned} e^{ik_x L} &= e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1 \\ k_x &= \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}, \\ &(n_x, n_y, n_z : \text{整数}) \end{aligned}$$

異なる n_x, n_y, n_z は異なる自由度 (モード)

$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}_{\mathbf{k}} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{H}_{\mathbf{k}} = 0 \Rightarrow$ 横波 ($\perp \mathbf{k}$) しか存在しない

5. 全エネルギー

$$E = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar \omega_{\mathbf{k}} \left(n_{\mathbf{k}, \alpha} + \frac{1}{2} \right), \quad \omega_{\mathbf{k}} = ck, \quad \alpha = 1, 2 (\text{偏光})$$

波数 k 、偏光 α の「光子 (photon)」が $n_{\mathbf{k}, \alpha}$ 個

||

電磁場の量子化

モードの総数 = 自由度の総数 = **無限大**

$$\text{零点エネルギー} : E_0 = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2} \rightarrow \infty!$$

どうせ、零点エネルギーは観測にかからないので発散してもかまわない

↓

エネルギーの原点を零点エネルギーからはかることにする：**無限大の「繰り込み」**

$$E = \sum_{\mathbf{k}, \alpha} \hbar \omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}, \alpha}, \quad \omega_{\mathbf{k}} = ck, \quad \alpha = 1, 2 (\text{偏光})$$

6. エネルギースペクトル

● プランクの輻射公式

[復習：調和振動子 1 個あたりの内部エネルギー]

$$u = \hbar\omega \left(\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \right)$$

零点エネルギーを除くと

$$u = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

– 波数 k 、偏光 α のモードの内部エネルギー $u_{\mathbf{k}\alpha}$

$$u_{\mathbf{k}\alpha} = \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k},\alpha}}{\exp(\beta\hbar\omega_{\mathbf{k},\alpha}) - 1}$$

– $\omega \sim \omega + d\omega$ の間の振動数のモードの数：

$$D(\omega)d\omega = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} d\omega \quad (\text{単位体積あたり})$$

[デバイモデルの間違い]

* 縦波はない (3 → 2)

* c = 真空中の光速

– $\omega \sim \omega + d\omega$ の間の振動数のモードの内部エネ

ルギー密度 (単位体積あたり) :

$$\begin{aligned} u(\omega)d\omega &= D(\omega)d\omega \frac{\hbar\omega}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \\ &= \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} d\omega \end{aligned}$$

$$u(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

Planck の輻射公式

- 低振動数極限

$$u(\omega)d\omega \simeq V \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \frac{1}{\beta\hbar\omega} d\omega = V k_B T \frac{\omega^2}{\pi^2c^3} d\omega$$

Rayleigh-Jeans の輻射公式



古典電磁気学 + 統計力学 (\hbar を含まない)

- 高振動数極限

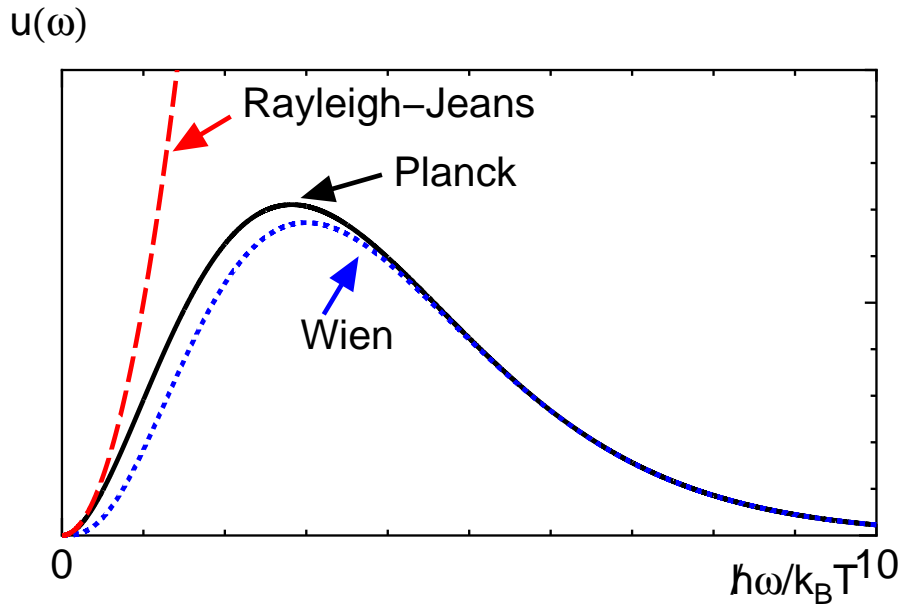
$$u(\omega)d\omega \simeq V \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \exp(-\beta\hbar\omega) d\omega$$

Wien の輻射公式



Maxwell-Boltzmann 分布で

$$\frac{mv^2}{2} \rightarrow \hbar\omega \text{ (粒子的描像)}$$



$u(\omega) \propto$ 黒体の表面から放射される電磁波のエネルギー
 スペクトル = 観測可能

$$\begin{aligned}
 u(\omega) &= \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2c^3} \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}, & x &= \beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \\
 &= \frac{\hbar}{\pi^2c^3} \frac{x^3}{\beta^3\hbar^3} \frac{1}{\exp(x) - 1} \\
 &= \frac{(k_B T)^3}{\pi^2c^3\hbar^2} \frac{x^3}{\exp(x) - 1}
 \end{aligned}$$

振動数を $k_B T/\hbar$ で規格化すると温度によらず同じ形の曲線になる (絶対値 $\propto T^3$)

[波長での表示]

$I(\lambda)d\lambda$: $\lambda \sim \lambda + d\lambda$ の波長の単位体積あたり内部エネルギー密度

$$\lambda \sim \lambda + d\lambda \Leftrightarrow \omega \sim \omega + d\omega$$

$$\frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \frac{d\omega}{c} = \left| -\frac{2\pi}{\lambda^2} d\lambda \right| = \frac{2\pi}{\lambda^2} d\lambda$$

$$\begin{aligned} I(\lambda)d\lambda &= u(\omega)d\omega \\ &= V \frac{\hbar(2\pi)^3}{\pi^2 \lambda^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{2\pi c\beta\hbar}{\lambda}\right) - 1} \frac{2\pi c}{\lambda^2} d\lambda \\ &= V \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{c\beta h}{\lambda}\right) - 1} d\lambda \end{aligned}$$

$$I(\lambda)d\lambda = V \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{ch}{\lambda k_B T}\right) - 1} d\lambda$$

Planck の輻射公式

- 長波長極限

$$I(\lambda)d\lambda \simeq V \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{1}{\frac{c\beta h}{\lambda}} d\lambda$$

$$= V \frac{8\pi k_B T}{\lambda^4} d\lambda$$

Rayleigh-Jeans の輻射公式

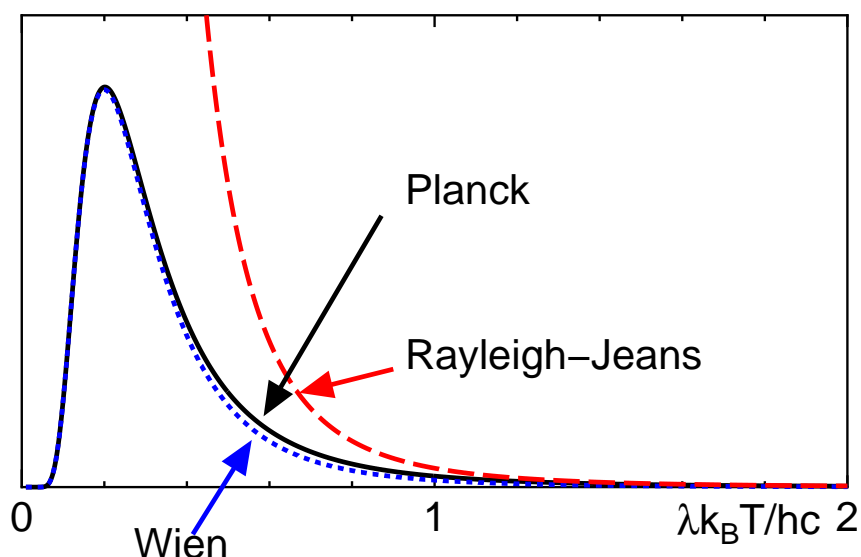
- 短波長極限

$$I(\lambda)d\lambda \simeq V \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{c\beta h}{\lambda}\right)} d\lambda$$

$$= V \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{c\beta h}{\lambda}\right) d\lambda$$

Wien の輻射公式

$I(\lambda)$



波長を $ch/k_B T$ で規格化すると温度によらず同じ形の曲線になる（絶対値は変わる）

- 最大強度を与える波長

$$I(\lambda) = V \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{c\beta h}{\lambda}\right) - 1}$$

$$= V \frac{8\pi ch(k_B T)^5}{(ch)^5} x^5 \frac{1}{\exp x - 1}, \quad \left(x = \frac{c\beta h}{\lambda}\right)$$

$$0 = \frac{\partial I(\lambda)}{\partial \lambda} = V \frac{8\pi(k_B T)^5}{(ch)^4} \frac{\partial x}{\partial \lambda} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{x^5}{\exp x - 1} \right\}$$

$$= -V \frac{8\pi(k_B T)^5 c\beta h}{(ch)^4 \lambda^2} \left\{ \frac{5x^4}{e^x - 1} - \frac{x^5 e^x}{(e^x - 1)^2} \right\}$$

$$e^x - 1 = \frac{x}{5} e^x$$

$$x = 5(1 - e^{-x}) \Rightarrow x \simeq 4.9651$$

$$\lambda_{max} T = \frac{hc}{4.9651 k_B} = 2.984 \times 10^{-3} \text{m} \cdot \text{K}$$

Wienの変位則

温度の測定に使える

- 熔鉱炉の中の温度
- 星の表面温度
- 宇宙背景輻射 ($T = 2.7\text{K}$) : ビッグバンの名残

http://aether.lbl.gov/www/projects/cobe/CMB_intensity.gif

7. 内部エネルギー密度

$$\begin{aligned}u &= U/V = \int_0^\infty d\omega D(\omega) \hbar\omega \left\{ \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \right\} \\&= \int_0^\infty d\omega \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \left\{ \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1} \right\} d\omega, (\beta\hbar\omega = x) \\&= \int_0^\infty \frac{\hbar x^3}{(\beta\hbar)^3 \pi^2 c^3} \frac{1}{e^x - 1} d\frac{x}{\beta\hbar} \\&= \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3 \pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3 \pi^2 c^3} 3! \zeta(4) = \frac{(k_B T)^4 \pi^4}{15 \hbar^3 \pi^2 c^3} \\&= \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} T^4 = \frac{4\sigma}{c} T^4 = 7.56 \times 10^{-16} T^4 [\text{J/m}^3] \propto T^4\end{aligned}$$

$\sigma = 5.67 \times 10^{-8} [\text{J/m}^2\text{s}]$: **Stephan-Boltzmann 定数**

輻射のエネルギー密度 u

$$u = \frac{4\sigma}{c} T^4$$

Stephan-Boltzmann の法則

[次元解析]

自然単位 ($\hbar = c = 1$) では

エネルギー $\sim \hbar \times$ 角振動数 $\sim [\text{T}^{-1}]$

体積 \sim 長さ³ \sim (時間 $\times c$)³ $\sim [\text{T}^{-3}]$

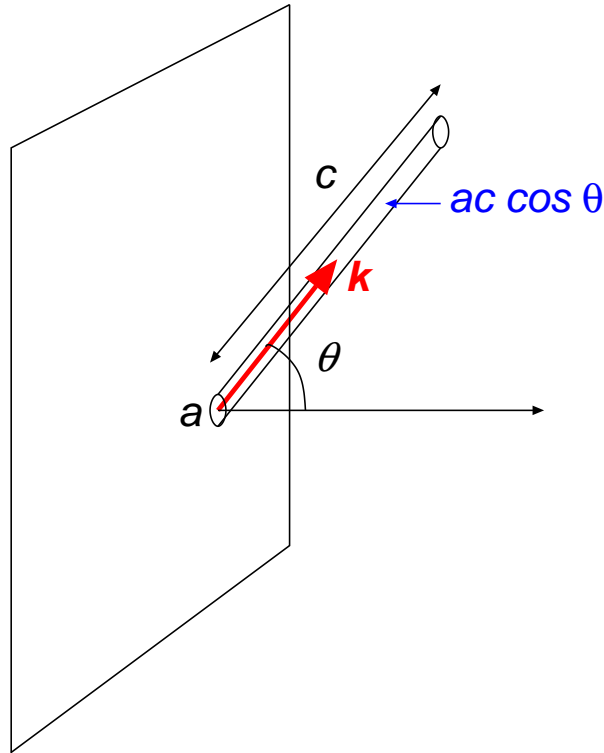
$[U] = [k_B T] = [\text{T}^{-1}]$

$[u] = [U/V] = [\text{T}^{-1} \text{T}^{-3}] = [\text{T}^{-4}] = [(k_B T)^4]$

温度以外に特徴的なエネルギーが存在しない

[黒体の表面から放射されるエネルギー流]

黒体の表面の微小面積 dS から単位時間に放射される波数ベクトル \mathbf{k} の光が占める体積: $dV = c \cos \theta \mathbf{k} dS$



その中にあるエネルギー dU :

$$dU = 2 \times \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{\exp(\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}) - 1} \frac{c \cos \theta_{\mathbf{k}} dS}{L^3}, \quad \omega_{\mathbf{k}} = ck$$

$\mathbf{k} \sim \mathbf{k} + d\mathbf{k}$ の方向に放射されるエネルギー dj

$$\begin{aligned} dj &= dU \times L^3 \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{2\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{\exp(\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}) - 1} \frac{c \cos \theta_{\mathbf{k}} dS}{L^3} L^3 \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{2\hbar \omega_{\mathbf{k}} c \cos \theta_{\mathbf{k}} dS}{\exp(\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}) - 1} \frac{d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \end{aligned}$$

単位表面積あたりにすると

$$\frac{dj}{dS} = \frac{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}c \cos \theta_{\mathbf{k}}}{\exp(\beta\hbar\omega_{\mathbf{k}}) - 1} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$$

これをすべての波数について積分 ($\omega_{\mathbf{k}} = ck$)

$$\begin{aligned} j &= \int_0^\infty k^2 \frac{dk}{(2\pi)^3} \int_0^1 d \cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{2\hbar ck c \cos \theta}{\exp(\beta\hbar ck) - 1} \\ &= \int_0^\infty k^2 \frac{dk}{(2\pi)^3} \frac{1}{2} 2\pi \frac{2\hbar c^2 k}{\exp(\beta\hbar ck) - 1} \\ &= \int_0^\infty k^2 \frac{dk}{4\pi^2} \frac{\hbar c^2 k}{\exp(\beta\hbar ck) - 1} \\ &= \int_0^\infty \omega^2 \frac{d\omega}{4\pi^2 c^3} \frac{\hbar c \omega}{\exp(\beta\hbar \omega) - 1} \\ &= \frac{c}{4} \int_0^\infty D(\omega) d\omega \frac{\hbar \omega}{\exp(\beta\hbar \omega) - 1} \\ &= \frac{cu}{4} = \frac{\pi^2 k_B^4}{60\hbar^3 c^2} T^4 = \sigma T^4 = 5.67 \times 10^{-8} T^4 [\text{J}/\text{m}^2\text{s}] \end{aligned}$$

**黒体の単位表面積から単位時間あたり
放射されるエネルギー**

$$j = \sigma T^4 = 5.67 \times 10^{-8} T^4 [\text{J}/\text{m}^2\text{s}]$$

8. 自由エネルギーと圧力

$$F = -k_B T \ln Z \quad \text{零点エネルギーを引く}$$

$$= 2 \times \left[k_B T \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \ln \left(2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2} \right) \right\} - \sum_{\mathbf{k}} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2} \right]$$

$$= 2 \times k_B T \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \ln \left(2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2} \right) - \frac{\beta \hbar \omega_{\mathbf{k}}}{2} \right\}$$

$$= V k_B T \int_0^\infty d\omega D(\omega) \ln \left[2 \sinh \frac{\beta \hbar \omega}{2} \exp \left(-\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right]$$

$$= V k_B T \int_0^\infty d\omega D(\omega) \ln [1 - \exp(-\beta \hbar \omega)]$$

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V}$$

$$= -k_B T \int_0^\infty d\omega D(\omega) \ln [1 - \exp(-\beta \hbar \omega)]$$

$$= -k_B T \int_0^\infty d\omega \frac{\hbar \omega^2}{\pi^2 c^3} \ln [1 - \exp(-\beta \hbar \omega)]$$

$$= k_B T \int_0^\infty d\omega \frac{\hbar \omega^3}{3\pi^2 c^3} \frac{\beta \hbar \exp(-\beta \hbar \omega)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)}$$

$$= \int_0^\infty d\omega \frac{\hbar^2 \omega^3}{3\pi^2 c^3} \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} = \frac{1}{3} u$$

$$p = \frac{1}{3} u = \frac{4\sigma}{3c} T^4 \quad \text{輻射圧} \Leftrightarrow \text{光子気体の圧力}$$

[輻射圧の例]

- 彗星の尾：太陽による輻射圧
- 恒星を支える力 重力崩壊 \Leftrightarrow 有限の圧力

主系列星： $4\text{H} \rightarrow \text{He}$ 核融合反応

成分：

– 原子核、He原子核、電子 ~ 古典理想気体

$$\text{ガス圧} : p_g = \frac{k_B T}{V} (N_H + N_{He} + N_e),$$

$$\begin{aligned} N_e &= N_H + 2N_{He} \text{電気的中性} \\ &= \frac{k_B T}{V} (2N_H + 3N_{He}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_N : \text{全核子数、} X : \text{水素状態の核子の割合} \\ &= \frac{k_B T}{V} (2X N_N + 3 \frac{(1-X) N_N}{4}) \\ &= \frac{(5X + 3) N_N k_B T}{4V} \\ &= \frac{3(5X + 3) M k_B T}{16\pi R^3 m_N} \\ &= \left(\frac{R_\odot}{R} \right)^3 \frac{M}{M_\odot} \frac{3(5X + 3) M_\odot}{16\pi R_\odot^3 m_N} k_B T \end{aligned}$$

$$R_\odot : \text{太陽の半径} = 7 \times 10^8 [\text{m}] \quad M_\odot : \text{太陽の質量} = 2 \times 10^{30} [\text{kg}]$$

$$\sim 3 \times 10^6 (5X + 3) \left(\frac{R_\odot}{R} \right)^3 \frac{M}{M_\odot} T [\text{J/m}^3]$$

– 光子 (電磁波) \Rightarrow 黒体輻射

$$\text{輻射圧} : p_r = \frac{\pi^2}{45\hbar^3 c^3} (k_B T)^4 = 2.52 \times 10^{-16} T^4 [\text{J/m}^3]$$

$$(a) M = M_{\odot}, R = R_{\odot}, X = 0.9, T = 1.4 \times 10^7 [\text{K}]$$

$$p_g \sim 3 \times 10^6 \times 7.5 \times 1.4 \times 10^7 [\text{J/m}^3]$$

$$\sim 3 \times 10^{14} [\text{Pa}] = 3 \times 10^5 [\text{GPa}]$$

$$p_r = 2.52 \times 10^{-16} \times (1.4 \times 10^7)^4 [\text{Pa}]$$

$$= 9.7 \times 10^{12} [\text{Pa}] = 9.7 \times 10^3 [\text{GPa}] \ll p_g$$

$$(b) M = 10M_{\odot}, R = 3.8R_{\odot}, X = 0.9, T = 3.1 \times 10^7 [\text{K}]$$

$$p_g \sim \frac{10}{3.8^3} 3 \times 10^6 \times 7.5 \times 3.1 \times 10^7 [\text{J/m}^3]$$

$$\sim 1.2 \times 10^{14} [\text{Pa}] = 1.2 \times 10^5 [\text{GPa}]$$

$$p_r = 2.52 \times 10^{-16} \times (3.1 \times 10^7)^4 [\text{Pa}]$$

$$= 2.3 \times 10^{14} [\text{Pa}] = 2.3 \times 10^5 [\text{GPa}] \sim p_g$$

4 揺らぎ

4.1 揺らぎと感受率

弱い外場 X に対する物理量 A の応答 $\propto X =$ **線形応答**

$$\langle A \rangle = \chi X$$

χ : 感受率

系に、物理量 A に共役な外場 X をかけた時の線形応答

- 外場のないときのハミルトニアン : \mathcal{H}_0
- 外場を含めたハミルトニアン : $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - XA,$

($[\mathcal{H}_0, A] = 0$ (同時対角化可能) とする)

$\mathcal{H}_0 |i\rangle = E_i |i\rangle$ \mathcal{H}_0 の固有値、固有状態

$$A |i\rangle = A_i |i\rangle$$

$$\mathcal{H} |i\rangle = (\mathcal{H}_0 - XA) |i\rangle$$

$$= (E_i - XA_i) |i\rangle \quad \mathcal{H} \text{ の固有値、固有状態}$$

[Aの期待値]

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i e^{-\beta(E_i - X A_i)}}{\sum_i e^{-\beta(E_i - X A_i)}}$$

外場 X が弱いとき

$$e^{-\beta(E_i - X A_i)} = e^{-\beta E_i} e^{\beta X A_i} \simeq e^{-\beta E_i} (1 + \beta X A_i)$$

$$\simeq \frac{\sum_i A_i e^{-\beta E_i} (1 + \beta X A_i)}{\sum_i e^{-\beta E_i} (1 + \beta X A_i)}$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}, \quad \text{外場のない時 } (\mathcal{H}_0) \text{ の分配関数}$$

$$\langle O \rangle_0 = \frac{1}{Z} \sum_i O_i e^{-\beta E_i}$$

外場のない時の物理量 O の期待値

$$\sum_i O_i e^{-\beta E_i} = Z \langle O \rangle_0$$

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i e^{-\beta E_i} + X \beta \sum_i A_i^2 e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i} + X \beta \sum_i A_i e^{-\beta E_i}}$$

$$= \frac{Z \langle A \rangle_0 + \beta X Z \langle A^2 \rangle_0}{Z + \beta X Z \langle A \rangle_0}$$

$$= \frac{\langle A \rangle_0 + \beta X \langle A^2 \rangle_0}{1 + \beta X \langle A \rangle_0} \quad 128$$

$$\simeq (\langle A \rangle_0 + \beta X \langle A^2 \rangle_0) (1 - \beta X \langle A \rangle_0)$$

$$\text{感受率} : \chi = \frac{\delta\langle A \rangle}{X} = \beta(\langle A^2 \rangle_0 - \langle A \rangle_0^2)$$

$$\langle A^2 \rangle_0 - \langle A \rangle_0^2 = \langle (A - \langle A \rangle_0)^2 \rangle_0 = k_B T \chi$$

外場がないときの物理量 A のゆらぎ \propto 感受率

- 揺らぎが感受率を決めている
- 揺らぎの振幅が大きい \Leftrightarrow 外場に応答しやすい

揺動散逸定理、線形応答理論

- 外場のない時の計算（易しい）で外場がちょっとかかったときの値が分かる（有限の外場 = 難しい）
- 感受率の測定 \Leftrightarrow 揺らぎの測定。

相転移、臨界現象に伴う感受率の発散 = 臨界揺動

1. 磁化の揺らぎ

常磁性体

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - XA, \quad H_0 = 0,$$

$$A = -g\mu_B \sum_i S_i^z, \quad X = H$$

$$\langle M \rangle_0 = 0$$

$$\langle M^2 \rangle_0 = (g\mu_B)^2 \left\langle \sum_{i=1}^N S_i^z \sum_{j=1}^N S_j^z \right\rangle_0$$

$$= (g\mu_B)^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle S_i^z S_j^z \rangle_0$$

$$\langle S_i^z S_j^z \rangle_0 = 0 \quad (i \neq j)$$

$$\langle S_i^z S_i^z \rangle_0 = \left\langle \frac{1}{4} \right\rangle_0 = \frac{1}{4}$$

$$= (g\mu_B)^2 \sum_{i=1}^N \frac{1}{4} = \frac{N(g\mu_B)^2}{4}$$

$$\chi = \frac{\langle M^2 \rangle_0}{k_B T} = \frac{N(g\mu_B)^2}{4k_B T} : \text{Curie の法則}$$

2. エネルギーの揺らぎ

$$\begin{aligned}\langle E_i^2 \rangle &= \frac{\sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = -\frac{\frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} (Z \langle E_i \rangle) \\ &= -\frac{1}{Z} \left(\langle E_i \rangle \frac{\partial Z}{\partial \beta} + Z \frac{\partial \langle E_i \rangle}{\partial \beta} \right) \\ &= -\frac{1}{Z} \left(-\langle E_i \rangle \langle E_i \rangle Z + Z \frac{\partial \langle E_i \rangle}{\partial \beta} \right) \\ &= \langle E_i \rangle^2 - \frac{\partial \langle E_i \rangle}{\partial \beta}\end{aligned}$$

$$\langle E_i^2 \rangle - \langle E_i \rangle^2 = -\frac{\partial \langle E_i \rangle}{\partial \beta}$$

$$= k_B T^2 \frac{\partial \langle E_i \rangle}{\partial T} = k_B T^2 C, \quad C: \text{熱容量}$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}, \quad \langle E_i \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

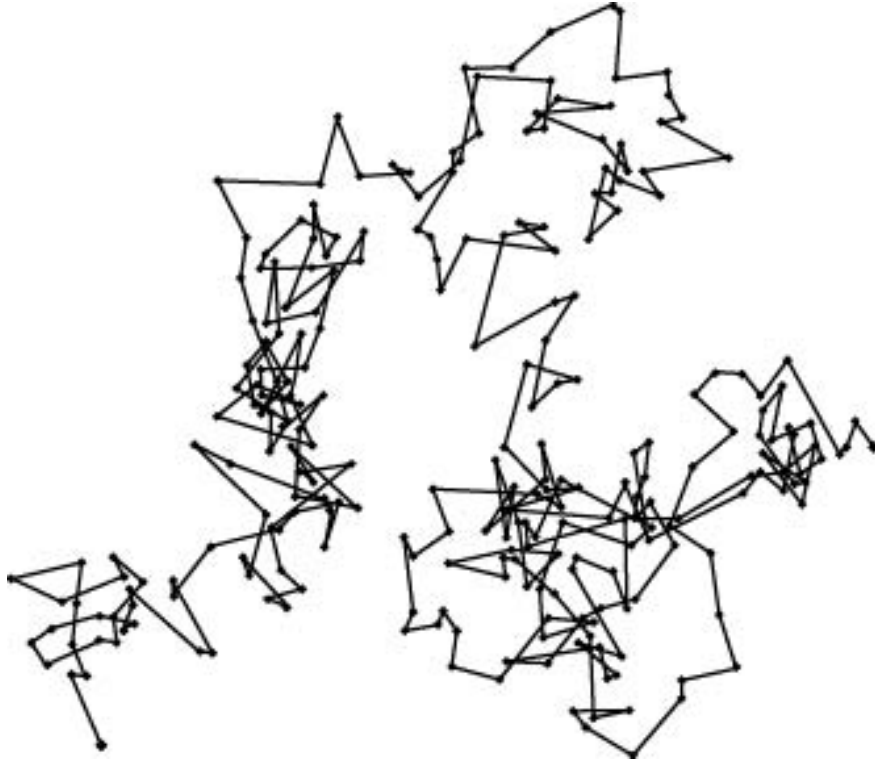
$$C = \frac{1}{k_B T^2} (\langle E_i^2 \rangle - \langle E_i \rangle^2)$$

比熱はエネルギーの揺らぎで与えられる。
シミュレーションでの比熱の評価などに有用

4.2 ブラウン運動の理論 (Einstein 1905)

ブラウン粒子：セミマクロな大きさの粒子

例：水の中の花粉やコロイド粒子

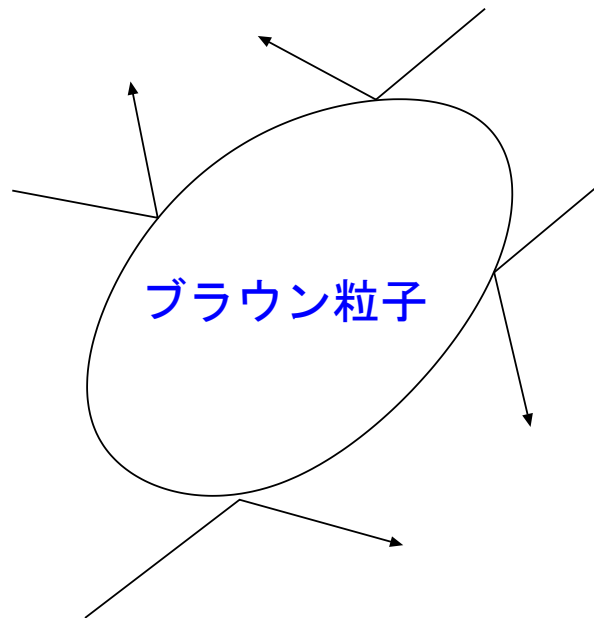


ペランが観測したブラウン運動

ビデオ：http://openlob.fc2web.com/broun_v.htm

- ミクロ：たくさんの水分子と衝突し、それらと熱平衡状態にある
- マクロ：分子に比べ非常に大きい(顕微鏡で見える)

ミクロとマクロをつなぐ：元祖「ナノスケールの物理」



運動方程式 (Langevin equation)

$$M \frac{d^2 X}{dt^2} + \gamma \frac{dX}{dt} = \xi(t) \quad \xi(t) : \text{揺動力、random force}$$

$\xi(t)$: たくさんの分子による力の和 \Rightarrow ガウス分布

[揺動力の期待値と相関]

$$\langle \xi(t) \rangle = 0$$

$$\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = I \delta(t - t')$$

- 期待値は0
- 異なる時刻で相関がない。(マルコフ的)

$$M \frac{dV}{dt} + \gamma V = \xi(t), \quad V = \frac{dX}{dt}$$

[フーリエ変換]

$$V(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} V_{\omega} e^{i\omega t} \quad V_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} dt V(t) e^{-i\omega t}$$
$$\xi(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \xi_{\omega} e^{i\omega t} \quad \xi_{\omega} = \int_{-\infty}^{\infty} dt \xi(t) e^{-i\omega t}$$

[フーリエ成分の期待値と相関]

$$\langle \xi_{\omega} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt \langle \xi(t) \rangle e^{-i\omega t} = 0$$
$$\langle \xi_{\omega} \xi_{\omega'} \rangle = \left\langle \int_{-\infty}^{\infty} dt \xi(t) e^{-i\omega t} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dt' \xi(t') e^{-i\omega' t'} \right\rangle$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} dt' \langle \xi(t) \xi(t') \rangle e^{-i(\omega t + \omega' t')}$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} dt \int_{-\infty}^{\infty} dt' I \delta(t - t') e^{-i(\omega t + \omega' t')}$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} dt I e^{-i(\omega + \omega')t} = 2\pi I \delta(\omega + \omega'),$$

I : 揺動力のスペクトル強度

- 期待値は0
- 異なる振動数の成分は相関がない。
- 強度は振動数に依存しない(白色雑音)

$$Mi\omega V_\omega + \gamma V_\omega = \xi_\omega \Rightarrow V_\omega = \frac{\xi_\omega}{iM\omega + \gamma}$$

$$V(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{\xi_\omega}{iM\omega + \gamma} e^{i\omega t}$$

[速度の期待値と速度相関関数]

$$\langle V(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{\langle \xi_\omega \rangle}{iM\omega + \gamma} e^{i\omega t} = 0$$

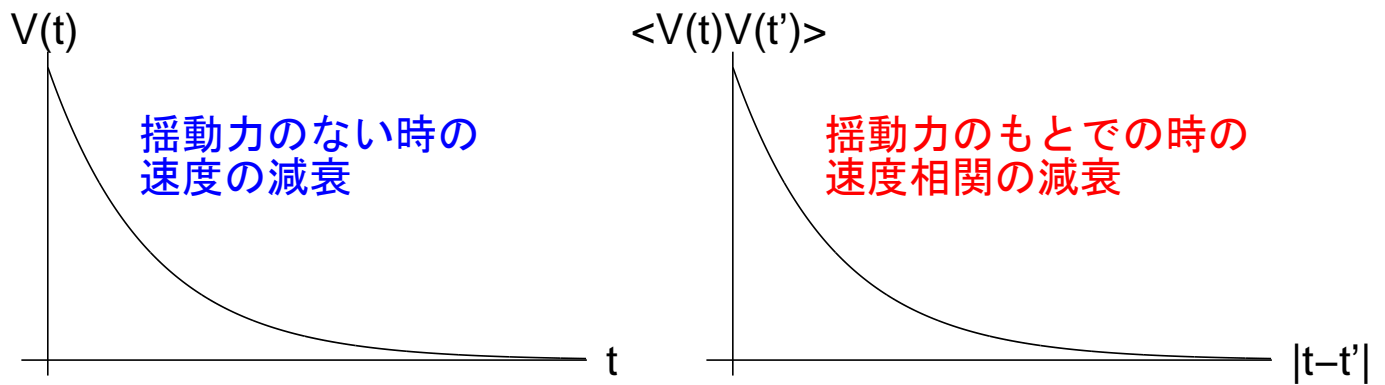
$\phi(t - t') \equiv \langle V(t)V(t') \rangle$: 速度相関関数

$$\begin{aligned} &= \left\langle \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{\xi_\omega}{iM\omega + \gamma} e^{i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{\xi_{\omega'}}{iM\omega' + \gamma} e^{i\omega' t'} \right\rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{\langle \xi_\omega \xi_{\omega'} \rangle}{(iM\omega + \gamma)(iM\omega' + \gamma)} e^{i\omega t} e^{i\omega' t'} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \frac{2\pi I \delta(\omega + \omega')}{(iM\omega + \gamma)(iM\omega' + \gamma)} e^{i\omega t} e^{i\omega' t'} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{I}{(iM\omega + \gamma)(-iM\omega + \gamma)} e^{i\omega(t-t')} \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \frac{I}{M^2(\omega - i\frac{\gamma}{M})(\omega + i\frac{\gamma}{M})} e^{i\omega(t-t')} \\ &= \frac{1}{2\pi} 2\pi i \frac{I}{M^2(2i\frac{\gamma}{M})} e^{-\frac{\gamma}{M}|t-t'|} = \frac{I}{2\gamma M} e^{-\frac{\gamma}{M}|t-t'|} \end{aligned}$$

cf. 揺動力のない時の運動方程式

$$M \frac{dV}{dt} + \gamma V = 0$$

$$\text{解} : V(t) = V(0) e^{-\frac{\gamma}{M}t}$$



$$\langle V(t)^2 \rangle = \frac{I}{2\gamma M}$$

$$\left\langle \frac{MV(t)^2}{2} \right\rangle = \frac{I}{4\gamma} = \frac{k_B T}{2} \quad \text{等分配則}$$

$$I = 2\gamma k_B T$$

I : 揺動力の強さ γ : エネルギー散逸

第 2 種揺動散逸定理

[ブラウン粒子の拡散]

$$\Delta X(t) = X(t) - X(0) = \int_0^t V(t) dt$$

$$\langle \Delta X(t) \rangle = \int_0^t \langle V(t) \rangle dt = 0$$

$$\langle \Delta X(t)^2 \rangle = \int_0^t \int_0^t \langle V(t_1)V(t_2) \rangle dt_1 dt_2$$

$$= \int_0^t \int_0^t \phi(t_1 - t_2) dt_1 dt_2$$

$$\phi(t_1 - t_2) = \langle V(t_1)V(t_2) \rangle \quad \text{速度相関関数}$$

$$= \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \phi(t_1 - t_2) + \int_0^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 \phi(t_2 - t_1)$$

$$= 2 \int_0^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 \phi(t_2 - t_1) = 2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t-t_1} d\tau \phi(\tau)$$

$$t \rightarrow \infty \text{ で } \int_0^\infty d\tau \phi(\tau) \text{ は収束するとする}$$

$$\rightarrow 2 \int_0^t dt_1 \int_0^\infty d\tau \phi(\tau) = 2t \int_0^\infty d\tau \phi(\tau)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \Delta X(t)^2 \rangle = 2t \int_0^\infty d\tau \phi(\tau) = 2Dt$$

$$D = \int_0^\infty d\tau \phi(\tau) : \text{拡散定数} \Leftrightarrow \text{速度相関関数の積分}$$

速度相関関数が十分速く減衰するときブラウン粒子は
拡散的な運動をする

cf. 拡散方程式

$$\frac{\partial P(X, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P(X, t)}{\partial x^2}$$

$$P(X, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{X^2}{4Dt}\right)$$

$$\langle X^2 \rangle = 2Dt$$

$P(X, t)$: 粒子が時刻 t に位置 X にいる確率密度 (濃度)

具体的な値

$$D = \int_0^\infty d\tau \phi(\tau) = \int_0^\infty d\tau \frac{I}{2\gamma M} e^{-\frac{\gamma}{M}\tau} = \frac{I}{2\gamma^2} = \frac{k_B T}{\gamma}$$

$$D = \frac{k_B T}{\gamma} \quad \text{Einstein の関係式}$$

- $D \Leftrightarrow$ 速度相関関数 = 速度の揺らぎ
- γ : エネルギー散逸

第1種揺動散逸定理

[Einsteinの関係=ミクロとマクロをつなぐ関係]

(セミ) マクロなブラウン粒子に対する測定からボルツマン定数 (ミクロな量) の直接測定ができる。

R (気体定数) が分かっているとアボガドロ数を直接測定することになる=原子論の直接証拠

4.3 一般化されたエントロピー

「孤立系の熱平衡状態ではエントロピーが最大の巨視的状态が実現する」

熱平衡でない状態との比較の必要



エントロピーの一般化

ミクロカノニカルアンサンブル

\mathcal{N} 個のコピー系 $\mathcal{N} = \sum_i n_i$

1	1	1	1	...	n_1 個
---	---	---	---	-----	---------

2	2	2	2	...	n_2 個
---	---	---	---	-----	---------

3	3	3	3	...	n_3 個
---	---	---	---	-----	---------



状態 i の観測される確率 $P_i = \frac{n_i}{\mathcal{N}}$

アンサンブル全体の可能な状態数： $W_{ens} = \frac{\mathcal{N}!}{n_1!n_2!n_3!...}$

1つの系あたりのエントロピー：

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{\mathcal{N}} k_B \ln W_{ens} = \frac{1}{\mathcal{N}} k_B \ln \frac{\mathcal{N}!}{n_1! n_2! n_2! \dots} \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}} k_B \left\{ \mathcal{N} \ln \mathcal{N} - \mathcal{N} - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) \right\} \\ &= \frac{1}{\mathcal{N}} k_B \left\{ \left(\sum_i n_i \right) \ln \mathcal{N} - \sum_i n_i \ln n_i \right\} \\ &= -k_B \sum_i \frac{n_i}{\mathcal{N}} \ln \frac{n_i}{\mathcal{N}} = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \end{aligned}$$

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

一般化されたエントロピー
情報論的エントロピー

[平衡状態の場合]

1. 孤立系 (ミクロカノニカルアンサンブル)

等重率の原理

$$\text{エネルギー } E = \text{一定} : P_i = \frac{1}{W(E)}$$

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_i P_i \ln P_i = -k_B \sum_i \frac{1}{W(E)} \ln W(E) \\ &= -k_B \ln W(E) : \text{ Boltzmann の関係式} \end{aligned}$$

2. 熱浴と接している系 (カノニカルアンサンブル)

$$P_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$$

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_i P_i \ln P_i = -k_B \sum_i \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \ln \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \\ &= -k_B \sum_i \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} (-\beta E_i + \beta F) \\ &= -\frac{1}{T} (U - F) = S \end{aligned}$$

[エントロピーを最大にする分布 = 熱平衡分布]

1. 孤立系 (エネルギーは一定)

S を最大化 (拘束条件 $\sum_i P_i = 1$)

Lagrange の未定定数法

$\Rightarrow S - \lambda k_B (\sum_i P_i - 1)$ を最大化すればよい

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial P_i} \left(S - \lambda k_B (\sum_i P_i - 1) \right) \\ &= \frac{\partial}{\partial P_i} (-k_B P_i \ln P_i - \lambda k_B P_i) \\ &= -k_B (\ln P_i - 1 + \lambda) = 0 \end{aligned}$$

$P_i = \exp(1 - \lambda) \equiv p$: i によらない

ミクロカノニカル分布 = エントロピーを最大にする分布

2. 熱浴と接して平衡にある系

S を最大化 (拘束条件 $\sum_i P_i = 1, \sum_i E_i P_i = U$)

$\Rightarrow S - \lambda k_B (\sum_i P_i - 1) - \beta k_B (\sum_i E_i P_i - U)$ を最大化すればよい

$$\frac{\partial}{\partial P_i} \left(S - \lambda k_B \left(\sum_i P_i - 1 \right) - \beta k_B \left(\sum_i E_i P_i - U \right) \right)$$

$$= \frac{\partial}{\partial P_i} \left(-k_B P_i \ln P_i - \lambda k_B P_i - \beta k_B E_i P_i \right)$$

$$= -k_B (\ln P_i - 1) - k_B \lambda - \beta k_B E_i = 0$$

$$P_i = \exp \left(1 - \frac{\lambda}{k_B} \right) e^{-\beta E_i} \propto e^{-\beta E_i} : \text{カノニカル分布}$$

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

実際に最大化したものは $S - \frac{U}{T} = -\frac{F}{T}$ に相当

カノニカル分布 = 自由エネルギーを最小にする分布

4.4 マスター方程式

- 状態 $|i\rangle$ から $|j\rangle$ に単位時間に遷移する確率 : $W(i \rightarrow j)$
- 時刻 t に状態 $|i\rangle$ にいる確率 : P_i

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} = \sum_j [W(j \rightarrow i)P_j - W(i \rightarrow j)P_i]$$

マスター方程式 現象論的方程式

注意 :

- 1) この方程式自体時間反転対称性を破っている : ミクロからこれを導くのは非平衡統計力学の課題
- 2) 厳密に状態 $|i\rangle$ が系のハミルトニアン固有状態なら遷移は起きない

遷移の原因

1. 現実の系には巨視的な性質には重要な寄与をしないが、状態間の遷移は引き起こすような相互作用が存在。 - Stray interaction
2. 外界との相互作用

[$W(i \rightarrow j)$ の形]

熱平衡分布 P_{eq} を保証するものでなくてはならない

$$0 = \sum_j [W(j \rightarrow i)P_{eq}(j) - W(i \rightarrow j)P_{eq}(i)]$$

すべての状態について、

$$W(j \rightarrow i)P_{eq}(j) = W(i \rightarrow j)P_{eq}(i)$$

であれば P_{eq} が平衡分布の条件を満たす (十分条件)

詳細釣り合いの原理 (仮定)

1. 孤立系

$$E_i = E_j \Rightarrow P_{eq} = \text{const.} \quad (\text{ミクロカノニカル分布})$$

$$W(j \rightarrow i) = W(i \rightarrow j) = W_{ij} : \text{対称行列}$$

2. 熱浴と相互作用している系

$$P_{eq}(i) \propto e^{-\beta E_i} \quad (\text{カノニカル分布})$$

$$W(j \rightarrow i)e^{-\beta E_j} = W(i \rightarrow j)e^{-\beta E_i} = W_{ij} : \text{対称行列}$$

エントロピーの時間変化

孤立系の場合

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial S}{\partial t} &= -k_B \sum_i \frac{\partial}{\partial t} P_i \ln P_i = -k_B \sum_i \frac{\partial P_i}{\partial t} (\ln P_i + 1) \\
 &= -k_B \sum_i \sum_j [W(j \rightarrow i) P_j - W(i \rightarrow j) P_i] (\ln P_i + 1) \\
 &= -k_B \sum_i \sum_j [W_{ji} P_j - W_{ij} P_i] (\ln P_i + 1) \\
 &= -k_B \sum_i \sum_j W_{ji} (P_j - P_i) (\ln P_i + 1) \\
 &= -\frac{k_B}{2} \sum_i \sum_j W_{ji} (P_j - P_i) (\ln P_i + 1) \\
 &\quad + W_{ij} (P_i - P_j) (\ln P_j + 1) \\
 &= -\frac{k_B}{2} \sum_i \sum_j W_{ji} (P_j - P_i) (\ln P_i - \ln P_j) \\
 P_i > P_j &\Rightarrow \ln P_i > \ln P_j \Rightarrow (P_j - P_i) (\ln P_i - \ln P_j) < 0 \\
 P_i < P_j &\Rightarrow \ln P_i < \ln P_j \Rightarrow (P_j - P_i) (\ln P_i - \ln P_j) < 0
 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial S}{\partial t} > 0$$

孤立系ではエントロピーは増大

同様な方法でカノニカルアンサンブルでは

$$\frac{\partial F}{\partial t} < 0$$

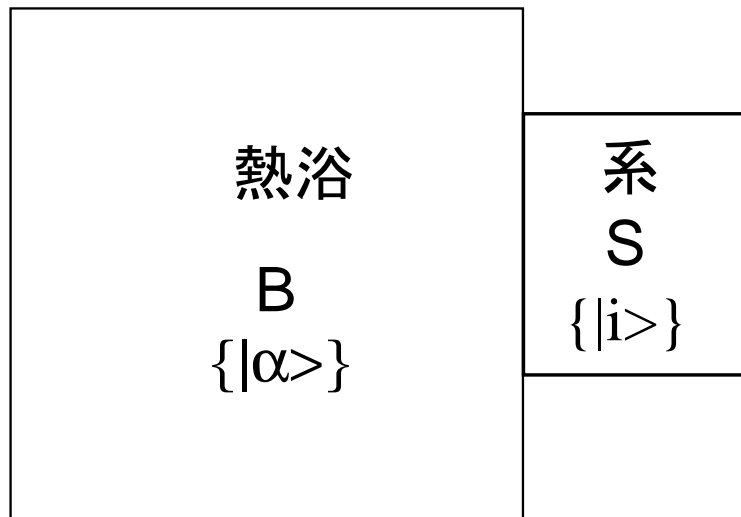
熱浴と接した系では自由エネルギーが減少
が示せる（演習問題）

5 密度行列による統計力学の記述

5.1 密度行列

- 全系（全宇宙）の量子力学的状態： $|\Phi\rangle$ 一つの状態
- 着目する系の状態空間 S の正規直交系： $\{|i\rangle\}$
- 着目する系以外（熱浴）の状態空間 B の正規直交系：
 $\{|\alpha\rangle\}$
- $|\Phi\rangle$ を全系の状態空間（ S と B の直積空間）の正規直交系 $\{|i\rangle|\alpha\rangle\}$ で展開

$$|\Phi\rangle = \sum_{i,\alpha} C_{i,\alpha} |i\rangle |\alpha\rangle$$



全系 $S \otimes B$ $|\Phi\rangle$

系の物理量 A の期待値

$$\begin{aligned}
 \langle A \rangle &= \langle \Phi | A | \Phi \rangle = \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} C_{i,\alpha}^* C_{j,\beta} \langle i | \langle \alpha | A | \beta \rangle | j \rangle \\
 &= \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} C_{i,\alpha}^* C_{j,\beta} \langle i | A | j \rangle \langle \alpha | \beta \rangle \\
 &= \sum_{i,\alpha} \sum_{j,\beta} C_{i,\alpha}^* C_{j,\beta} \langle i | A | j \rangle \delta_{\alpha\beta} \\
 &= \sum_i \sum_j \sum_\alpha C_{i,\alpha}^* C_{j,\alpha} \langle i | A | j \rangle
 \end{aligned}$$

$$\sum_{\alpha} C_{i,\alpha}^* C_{j,\alpha} = \langle j | \rho | i \rangle \text{とおく}$$

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_i \sum_j \langle j | \rho | i \rangle \langle i | A | j \rangle \\ &= \sum_j \langle j | \rho A | j \rangle = \text{Tr} \rho A \end{aligned}$$

演算子 ρ を「密度行列 (density matrix)」と呼ぶ

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_j |j\rangle \langle j| \rho \sum_i |i\rangle \langle i| \\ &= \sum_{i,j} |j\rangle \langle j| \rho |i\rangle \langle i| \end{aligned}$$

[物理的意味]

- ρ を対角化する正規直交系 $\{|l\rangle\}$ による表示

$$\rho |l\rangle = p_l |l\rangle \quad \langle m | \rho | l \rangle = p_l \delta_{ml}$$

$$\rho = \sum_{l,m} |m\rangle \langle m | \rho | l \rangle \langle l| = \sum_l p_l |l\rangle \langle l|$$

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_l \sum_m \langle m | \rho | l \rangle \langle l | A | m \rangle \\ &= \sum_l \sum_m p_l \delta_{ml} \langle m | A | m \rangle = \sum_l p_l \langle l | A | l \rangle \end{aligned}$$

- $\langle l | A | l \rangle$: 状態 $|l\rangle$ での A の量子力学的期待値
- p_l : 状態 $|l\rangle$ にある統計力学的確率

● A を対角化する正規直交系 $\{|\mu\rangle\}$ による表示

$$A|\mu\rangle = A_\mu|\mu\rangle : \text{固有値} \quad \langle\mu|A|\nu\rangle = A_\mu\delta_{\mu\nu}$$

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_l p_l \langle l|A|l\rangle = \sum_{l,\mu,\nu} p_l \langle l|\mu\rangle \langle\mu|A|\nu\rangle \langle\nu|l\rangle \\ &= \sum_{l,\mu} p_l \langle l|\mu\rangle A_\mu \langle\mu|l\rangle = \sum_{l,\mu} p_l |\langle l|\mu\rangle|^2 A_\mu \end{aligned}$$

- A_μ : 状態 $|\mu\rangle$ での物理量 A の固有値 (値は確定)
- p_l : 状態 $|l\rangle$ にある 統計力学的確率
- $|\langle l|\mu\rangle|^2$: 状態 $|l\rangle$ にあるときに A の値が A_μ に確定する (状態 $|\mu\rangle$ に観測される) 量子力学的確率

密度行列は統計力学的確率と量子力学的確率をひとまとめに表現している。

[状態の分類]

密度行列を対角化する表示で見たとき

1. 純粋状態:ある特定の量子状態 $|l_0\rangle$ に確実にいる状態

$$p_l = \begin{cases} 1 & l = l_0 \\ 0 & l \neq l_0 \end{cases}$$

2. 混合状態:いろいろな量子状態 $|l\rangle$ に統計力学的確率

$0 < p_l < 1$ で分布

一般の表示では

$$\begin{aligned} \langle i | \rho | j \rangle &= \sum_{l,m} \langle i | l \rangle \langle l | \rho | m \rangle \langle m | j \rangle \\ &= \sum_{l,m} \langle i | l \rangle p_l \delta_{lm} \langle m | j \rangle \\ &= \sum_l \langle i | l \rangle p_l \langle l | j \rangle \end{aligned}$$

5.2 密度行列の例

5.2.1 スピン $S = 1/2$ の粒子の状態

1. $|\uparrow\rangle$ に確実にいる状態

純粋状態

状態	確率 p
$ \uparrow\rangle$	1
$ \downarrow\rangle$	0

$\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ を基底とする表示で密度行列は対角的

この表示での密度行列

$$\rho = \begin{array}{cc} & \begin{array}{c} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{array} \\ \begin{array}{c} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{array} & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \end{array}$$

2. $|\downarrow\rangle$ に確実にいる状態

純粋状態

状態	確率 p
$ \uparrow\rangle$	0
$ \downarrow\rangle$	1

$$\rho = \begin{array}{cc} & \begin{array}{c} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{array} \\ \begin{array}{c} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{array} & \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \end{array}$$

3. $|\uparrow\rangle$ と $|\downarrow\rangle$ に $\frac{1}{2}$ ずつの確率でいる状態

混合状態

状態 確率 p

$$|\uparrow\rangle \quad \frac{1}{2}$$

$$|\downarrow\rangle \quad \frac{1}{2}$$

$\{|\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle\}$ を基底とする表示で密度行列は対角的

この表示での密度行列

$$\rho = \begin{matrix} & \begin{matrix} |\uparrow\rangle & |\downarrow\rangle \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix} & \begin{matrix} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{matrix} \end{matrix}$$

4. $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle)$ に**確実にいる**状態

純粋状態

状態 量子力学的確率

$$|\uparrow\rangle \quad \frac{1}{2}$$

$$|\downarrow\rangle \quad \frac{1}{2}$$

$$|+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) \text{ と直交する状態}$$

$$|-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle) \text{ には確実にいない}$$

⇒ 正規直交系: $\{|+\rangle |-\rangle\}$ で考える

状態 確率 p

$|+\rangle$ 1

$|-\rangle$ 0

- $\{|+\rangle |-\rangle\}$ を基底とする表示での密度行列

対角的

$$\rho = \begin{array}{cc} & \begin{array}{c} |+\rangle \\ |-\rangle \end{array} \\ \begin{array}{c} |+\rangle \\ |-\rangle \end{array} & \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \end{array}$$

$$\langle +|\rho|+\rangle = 1 \quad \langle +|\rho|-\rangle = 0$$

$$\langle -|\rho|+\rangle = 0 \quad \langle -|\rho|-\rangle = 0$$

- $\{|\uparrow\rangle |\downarrow\rangle\}$ を基底とする表示

$$\langle \uparrow|\rho|\uparrow\rangle = \sum_{\sigma=\pm} \sum_{\sigma'=\pm} \langle \uparrow|\sigma\rangle \langle \sigma|\rho|\sigma'\rangle \langle \sigma'|\uparrow\rangle$$

$$= \langle \uparrow|+\rangle \langle +|\uparrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2}$$

$$\langle \uparrow|\rho|\downarrow\rangle = \langle \uparrow|+\rangle \langle +|\downarrow\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} = \frac{1}{2}$$

この表示での密度行列

$$\rho = \begin{array}{c} |\uparrow\rangle \quad |\downarrow\rangle \\ \left(\begin{array}{cc} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{array} \right) \begin{array}{c} |\uparrow\rangle \\ |\downarrow\rangle \end{array} \end{array}$$

非対角成分がある \Rightarrow これをなくすように対角化する表示が $\{|+\rangle |-\rangle\}$

確認

ρ の固有値を p とおく

$$\begin{aligned} 0 &= \det(\rho - pI) = \det \begin{pmatrix} \frac{1}{2} - p & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - p \end{pmatrix} \\ &= \left(\frac{1}{2} - p\right)^2 - \frac{1}{4} \quad p = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} = 1, 0 \end{aligned}$$

(a) $p = 1$ に対する固有状態

$$u |\uparrow\rangle + v |\downarrow\rangle \Leftrightarrow \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} (\rho - pI) \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \frac{1}{2} - 1 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = 0 \\ u - v &= 0 \end{aligned}$$

$$u^2 + v^2 = 1 \quad (\text{規格化}) \rightarrow u = v = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

固有状態 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle + |\downarrow\rangle) = |+\rangle$ にある確率 : $p = 1$

(b) $p = 0$ に対する固有状態

$$(\rho - pI) \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} - 0 & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} - 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = 0$$
$$u + v = 0 \rightarrow u = -v = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

固有状態 $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle - |\downarrow\rangle) = |-\rangle$ にある確率 : $p = 0$

- 密度行列が対角的になる基底を取れば、
 - 1成分のみ $\langle i | \rho | i \rangle = 1$
 - それ以外はすべて0にできるとき、系は確実に状態 $|i\rangle$ にある : **純粋状態**
- どう基底をとってもそうならないとき : **混合状態**
- 純粋状態は現実には実現できない。実際に観測できるのは常に混合状態。
- 密度行列の概念は狭い意味での統計力学だけでなく
 - 粒子ビームの偏極度 \Rightarrow 原子核構造、物質の磁気的性質の実験研究

- 磁気共鳴：物質の局所的情報
 - 電磁波の偏光度 ⇒ 物質の光学的性質の実験研究
 - レーザー：原子系・光子系のダイナミックス
- などの記述にも重要

5.3 密度行列の従う運動方程式

密度行列は一般に時間に依存する

$$\rho = \sum_l p_l |l(t)\rangle \langle l(t)|$$

(p_l は一定とする。状態間の遷移を無視。)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_l p_l \left(|l\rangle \langle l| + |l\rangle \langle l| \right)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |l\rangle = H |l\rangle, \quad -i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle l| = \langle l| H \quad \text{Schrödinger 方程式}$$

$$= \sum_l p_l \left(\frac{H}{i\hbar} |l\rangle \langle l| + |l\rangle \langle l| \frac{H}{(-i\hbar)} \right)$$

$$= \frac{H}{i\hbar} \sum_l p_l |l\rangle \langle l| + \sum_l p_l |l\rangle \langle l| \frac{H}{(-i\hbar)}$$

$$= \frac{1}{i\hbar} (H\rho - \rho H) = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho]$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [H, \rho] \quad \text{量子 Liouville 方程式}$$

cf. 物理量に対する Heisenberg の運動方程式

$$\frac{\partial A}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} [A, H] \quad \text{符号が逆！}$$

[熱平衡状態での密度行列 ρ_{eq}]

$$\frac{\partial \rho_{eq}}{\partial t} = 0 \Rightarrow [H, \rho_{eq}] = 0$$

H と ρ_{eq} は同時対角化可能。

ハミルトニアン固有状態 (正規直交系) $\{|i\rangle\}$ で ρ_{eq} も
対角的 $\langle i | \rho_{eq} | j \rangle = p_i \delta_{ij}$

↓

- 熱平衡状態ではまずハミルトニアンの固有状態を考え、それらの状態に適切な確率で統計的に分布すると考えることが正当化される。
- 一般の**非平衡**状態では
ハミルトニアンの固有状態 \neq 密度行列の固有状態

5.4 カノニカル分布の密度行列

$\{|l\rangle\}$: ハミルトニアン固有状態

$$\mathcal{H} |l\rangle = E_l |l\rangle, \quad p_l = \frac{e^{-\beta E_l}}{Z}$$

$$\begin{aligned} Z &= \sum_l e^{-\beta E_l} = \sum_l \langle l | e^{-\beta E_l} | l \rangle \\ &= \sum_l \langle l | e^{-\beta \mathcal{H}} | l \rangle = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho &= \sum_l \frac{e^{-\beta E_l}}{Z} |l\rangle \langle l| = \sum_l \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z} |l\rangle \langle l| \\ &= \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z} \sum_l |l\rangle \langle l| = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z} \end{aligned}$$

カノニカル分布の密度行列 : $\rho = \frac{e^{-\beta \mathcal{H}}}{Z}$
カノニカル分布の分配関数 : $Z = \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}}$
カノニカル分布での期待値 : $\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} A e^{-\beta \mathcal{H}}$

密度行列を使って書いておくと一般論を展開しやすい。

摂動論、線形応答の一般論

[様々な表示]

1 粒子の密度行列

1. 座標表示

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') &= \langle \mathbf{x} | \rho | \mathbf{x}' \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n \sum_{n'} \langle \mathbf{x} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | e^{-\beta \mathcal{H}} | \phi_{n'} \rangle \langle \phi_{n'} | \mathbf{x}' \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n \sum_{n'} \langle \mathbf{x} | \phi_n \rangle \langle \phi_n | e^{-\beta E_{n'}} | \phi_{n'} \rangle \langle \phi_{n'} | \mathbf{x}' \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n \sum_{n'} \langle \mathbf{x} | \phi_n \rangle e^{-\beta E_{n'}} \langle \phi_n | \phi_{n'} \rangle \langle \phi_{n'} | \mathbf{x}' \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n \sum_{n'} \langle \mathbf{x} | \phi_n \rangle e^{-\beta E_{n'}} \delta_{n,n'} \langle \phi_{n'} | \mathbf{x}' \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n \langle \mathbf{x} | \phi_n \rangle e^{-\beta E_n} \langle \phi_n | \mathbf{x}' \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \phi_n(\mathbf{x}) \phi_n^*(\mathbf{x}'), \quad \phi_n(\mathbf{x}) \equiv \langle \mathbf{x} | \phi_n \rangle\end{aligned}$$

2. 運動量表示

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \phi_n(\mathbf{p}) \phi_n^*(\mathbf{p}'), \quad \phi_n(\mathbf{p}) \equiv \langle \mathbf{p} | \phi_n \rangle$$

3. 座標表示と運動量表示の関係

$$\begin{aligned}
 \phi_n(\mathbf{x}) &= \langle \mathbf{x} | \phi_n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \langle \mathbf{x} | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \phi_n \rangle \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{i\mathbf{p}\mathbf{x}/\hbar} \langle \mathbf{p} | \phi_n \rangle \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{i\mathbf{p}\mathbf{x}/\hbar} \phi_n(\mathbf{p}) \\
 \phi_n(\mathbf{p}) &= \int_{-\infty}^{\infty} d^3 \mathbf{x} e^{-i\mathbf{p}\mathbf{x}/\hbar} \phi_n(\mathbf{x})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') &= \langle \mathbf{x} | \rho | \mathbf{x}' \rangle = \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \phi_n(\mathbf{x}) \phi_n^*(\mathbf{x}') \\
 &= \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} e^{i\mathbf{p}\mathbf{x}/\hbar} \phi_n(\mathbf{p}) \\
 &\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3} e^{-i\mathbf{p}'\mathbf{x}'/\hbar} \phi_n(\mathbf{p}') \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3} e^{i(\mathbf{p} - \mathbf{p}')\mathbf{x}/\hbar} \\
 &\quad \times \sum_n \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \phi_n(\mathbf{p}) \phi_n(\mathbf{p}') \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3} \rho(\mathbf{p}, \mathbf{p}') e^{i(\mathbf{p}\mathbf{x} - \mathbf{p}'\mathbf{x}')/\hbar}
 \end{aligned}$$

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{p}') = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{x} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{x}' \rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') e^{i(\mathbf{p}'\mathbf{x}' - \mathbf{p}\mathbf{x})/\hbar}$$

[自由粒子の場合]

(a) 座標表示

$$\phi_{\mathbf{n}}(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{p}_{\mathbf{n}}\mathbf{x}/\hbar}, E_{\mathbf{n}} = \frac{\mathbf{p}_{\mathbf{n}}^2}{2m}$$

$$\mathbf{p}_{\mathbf{n}} = \left(\frac{2\pi\hbar n_x}{L}, \frac{2\pi\hbar n_y}{L}, \frac{2\pi\hbar n_z}{L} \right), \text{周期境界条件}$$

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') &= \frac{1}{Z} \sum_{\mathbf{n}} \exp\left(-\frac{\beta\mathbf{p}_{\mathbf{n}}^2}{2m}\right) \frac{1}{L^3} e^{i\mathbf{p}_{\mathbf{n}}\mathbf{x}/\hbar} e^{-i\mathbf{p}_{\mathbf{n}}\mathbf{x}'/\hbar} \\ &= \frac{1}{Z} L^3 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \frac{1}{L^3} \exp\left(-\frac{\beta\mathbf{p}^2}{2m}\right) e^{i\mathbf{p}(\mathbf{x} - \mathbf{x}')/\hbar} \\ &= \frac{1}{Z} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3\mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{\beta\mathbf{p}^2}{2m}\right) e^{i\mathbf{p}(\mathbf{x} - \mathbf{x}')/\hbar} \end{aligned}$$

[積分公式]

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ap^2 - ipx} dp = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a}\right)$$

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{Z} \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \left(\sqrt{\frac{2m}{\beta\hbar^2}} \right)^3 \exp\left(-\frac{m(\mathbf{x} - \mathbf{x}')^2}{2\beta}\right)$$

$$Z = \frac{L^3}{(2\pi\hbar)^3} \left(\sqrt{\frac{2m}{\beta}} \right)^3$$

$$\rho(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{1}{L^3} \exp\left(-\frac{m(\mathbf{x} - \mathbf{x}')^2}{2\beta\hbar^2}\right)$$

座標表示では対角的でない： $\Leftrightarrow [\mathcal{H}, \mathbf{x}] \neq 0$

(b) 運動量表示

$$\begin{aligned}\phi_n(\mathbf{p}) &= \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{x} e^{-i\mathbf{p}\mathbf{x}/\hbar} \phi_n(\mathbf{x}) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{x} e^{-i\mathbf{p}\mathbf{x}/\hbar} \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{p}_n\mathbf{x}/\hbar} \\ &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{x} e^{i(\mathbf{p}_n - \mathbf{p})\mathbf{x}/\hbar} \\ &= \frac{\hbar^3}{\sqrt{L^3}} \int_{-\infty}^{\infty} d^3\left(\frac{\mathbf{x}}{\hbar}\right) e^{i(\mathbf{p}_n - \mathbf{p})\mathbf{x}/\hbar} \\ &= \frac{(2\pi\hbar)^3}{\sqrt{L^3}} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_n), \quad \left(\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{ixp} = 2\pi\delta(x) \right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{p}, \mathbf{p}') &= \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \phi_n(\mathbf{p}) \phi_n^*(\mathbf{p}') \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} \frac{(2\pi\hbar)^3}{\sqrt{L^3}} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_n) \frac{(2\pi\hbar)^3}{\sqrt{L^3}} \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}_n) \\ &= \frac{1}{Z} L^3 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d^3\mathbf{p}''}{(2\pi\hbar)^3} \exp\left(-\frac{\beta\mathbf{p}''^2}{2m}\right) \\ &\quad \times \frac{(2\pi\hbar)^6}{L^3} \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}'') \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}'') \\ &= \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{\beta\mathbf{p}^2}{2m}\right) (2\pi\hbar)^3 \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}')\end{aligned}$$

運動量表示では対角的： $\Leftrightarrow [\mathcal{H}, \mathbf{p}] = 0$

(c) 密度行列の Wigner 表示

$$\rho_W(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{y} \rho(\mathbf{x} + \mathbf{y}/2, \mathbf{x} - \mathbf{y}/2) e^{-i\mathbf{p}\mathbf{y}}$$

物理量 A の期待値は

$$\langle A \rangle = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{x} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{p} \rho_W(\mathbf{x}, \mathbf{p}) A_W(\mathbf{x}, \mathbf{p})$$

$$A_W(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{y} A(\mathbf{x} + \mathbf{y}/2, \mathbf{x} - \mathbf{y}/2) e^{-i\mathbf{p}\mathbf{y}}$$

は物理量 A の Wigner 表示。

$$A(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \langle \mathbf{x} | A | \mathbf{x}' \rangle$$

(\mathbf{x}, \mathbf{p}) : 古典極限 ($\hbar \rightarrow 0$) で位相空間に対応

$\rho_W(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \rightarrow$ 位相空間での分布関数

量子古典対応の研究に便利

メゾスコピック物理、量子カオス