12　量子統計と古典統計

12.1　Fermi-Dirac, Bose-Einstein, Maxwell-Boltzmann

　今までの議論では，一つの粒子が取りうる量子的状態の数が，粒子数よりも十分に大きいということを暗黙の内に仮定していた。このような統計を Maxwell-Boltzmann 統計という。もう少し厳密に統計を取り扱うためには，粒子の性質についての注意が必要である。電子などの粒子は Pauli の禁制にしたがうので同じ量子数の組を持つ状態に二つの粒子は存在し得ない。これを考慮した統計を Fermi-Dirac 統計という。また，光子などは，同じ量子状態にいくつの粒子でも入ることが出来る。このような粒子に対する統計を Bose-Einstein 統計という。FD 統計も BE 統計も，高温の極限で MB 統計に一致する。

12.2　古典統計

　今までの議論では，量子力学的にエネルギー準位が与えられる場合のみを考えてきた。では，古典力学の範囲内では統計力学は成立しないのかというと，決してそうではない。
N 個の同種の単原子分子が体積 V 中にあるとする。古典的な系の全エネルギーを H と書く。H は各粒子の運動量 $\vec{p}_j$ と座標 $\vec{r}_j$ との関数である。この系に対する古典的なカノニカル分配関数は次のように書ける

$$Q = \frac{1}{N!h^{3N}} \int\int\int e^{-H/k_{\mathrm{B}}T} d\vec{p}_1 \cdots d\vec{p}_N d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \tag{12.1}$$

$$d\vec{p}_j = dp_{xj} dp_{yj} dp_{zj} \tag{12.2}$$

$$d\vec{r}_j = dx_j dy_j dz_j \tag{12.3}$$

分子間に相互作用がない場合には

$$H = \sum_j \frac{1}{2m}(p_{xj}^2 + p_{yj}^2 + p_{zj}^2) \tag{12.4}$$

これから

$$Q = \frac{1}{N!h^{3N}} \left(\int e^{-p^2/2mk_{\mathrm{B}}T} d\vec{p}\right)^N \left(\int d\vec{r}\right)^N = \frac{V^N}{N!\Lambda^{3N}} \tag{12.5}$$

量子的な場合と一致する。
回転や振動等の一般の場合では，量子的分配関数と古典的分配関数は一致しない。古典的分配関数は高温において妥当である。
　分子間に相互作用がある場合には

$$H = \sum_j \frac{1}{2m}(p_{xj}^2 + p_{yj}^2 + p_{zj}^2) + U_N(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N) \tag{12.6}$$

ここで，$U_N(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_N)$ は N 体の相互作用エネルギー。これから

$$Q = \frac{1}{N!h^{3N}} \left(\int e^{-p^2/2mk_{\mathrm{B}}T} d\vec{p}\right)^N \int e^{-U_N/k_{\mathrm{B}}T} d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N = \frac{Z_N}{N!\Lambda^{3N}} \tag{12.7}$$

$$Z_N = \int e^{-U_N/k_{\mathrm{B}}T} d\vec{r}_1 \cdots d\vec{r}_N \tag{12.8}$$

Z_N は配置積分と呼ばれる

演習問題

12-1. 次の場合に古典的な分配関数を計算せよ。

(1) 二原子分子の回転エネルギーは

$$H_r = \frac{1}{I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2\theta}\right)$$

で与えられる。p_θ, p_ϕ は角運動量の θ, ϕ 成分である。回転の分子分配関数 q_r を求めよ。

$$q_r = \frac{1}{h^2}\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\phi e^{-H_r/k_{\mathrm{B}}T}$$

(2) 一次元調和振動子のエネルギーは

$$H_v = \frac{p^2}{2m} + \frac{kx^2}{2}$$

であたえられる。一振動子の分配関数 q_v を求めよ。

$$q_v = \frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-H_v/k_{\mathrm{B}}T}$$

(3) Einstein モデルの結晶は $3N$ 個の区別できる等価な調和振動子の集団である。カノニカル分配関数 Q を求めよ。