

講義資料

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/StatisticsC/index.html>

統計力学 (C)

フロンティア材料研究所 神谷利夫

元素戦略研究センター 松石 聡

講義予定 火・金 16:15~17:55

- 第01回 10/2 熱力学第一法則 (松石)
- 第02回 10/6 熱力学第二法則、熱力学関数 (松石)
- 第03回 10/13 気体分子運動論 (松石)
- 第04回 10/16 古典統計力学の基礎 I (気体分子運動論とMaxwell-Boltzmann分布) (松石)
- 第05回 10/20 古典統計力学の基礎 II
(微視的状态の数、エルゴード仮説、Boltzmann分布) (松石)
- 第06回 10/23 カノニカル分布とグランドカノニカル分布 (松石)
- 第07回 10/27 量子統計力学の基礎 I (Fermi-Dirac分布、Bose-Einstein分布) (神谷)
- 第08回 10/30 量子統計力学の基礎 II (正準分布)
理想Bose気体、固体の比熱 (Einsteinの比熱式) (神谷)
- 第09回 11/6 休講
- 第10回 11/10 理想Bose気体、固体の比熱 (Debyeの比熱式)、光子と黒体放射 (神谷)
- 第11回 11/13 理想Fermi気体、金属中の電子 (神谷)
- 第12回 11/17 半導体中の電子、Fermi準位、真性半導体 (神谷)
- 第13回 11/20 半導体中の電子、Fermi準位、ドーピング
スピン系の磁化率 (神谷)
- 第14回 11/24 **スピン系の磁化率**
Bose-Einstein凝縮
アンケート回答 (神谷)
- 第15回 12/1 試験 (Zoom、資料持ち込み可。16:15までにZoomに入室すること)

出題範囲

- ・ 出題範囲は基本的に教科書の範囲
ただし、Einsteinモデル+量子統計の比熱、電子の磁化率は含む
- ・ 基本的な考え方の理解を重視
- ~~・ 数式展開を暗記しないといけない問題は出さない。~~
- ・ 基本的な考え方に必要な数式、たとえば
 W 、Stirlingの式、Boltzmannの原理、統計分布関数の形と使い方は出題範囲。
- ~~・ 公式を覚えていないとわからない(不定)積分などは試験問題中で与える~~
- ・ 統計力学の応用での出題範囲
 - * Bose粒子、Fermi粒子、古典粒子の統計分布関数の関数系、グラフ、特徴
 - * 分子の運動(並進、回転、振動)
 - * 固体の比熱(古典統計、等分配則、Einsteinモデル、Debyeモデル)
 - * 金属中の電子 (Fermi波数/エネルギー、電子比熱)
 - * 極性分子の分極率、スピン系の磁化率 (2準位系、多準位系)

授業アンケート

- * アンケートの回答は、次回11/24の講義の終わりに時間をとります
- * 必ずしも11/24の講義中に回答する必要はありません。
最後の講義（試験）12/1までに回答するよう、お願いします。

https://www.ks-fdcenter.net/fmane_titech/Ans?ms=t&id=titech&cd=764t3avT

から、統計力学(C)前半、後半の全体について回答。

課題 (10/27)

- 講義時間内 (~17:55) に解き、できたところまでを 18:25までに OCWi より提出せよ。
- 手書きが要求される問題は、写真を撮って提出してもよい。
- 電子ファイルで提出できる場合は、なるべく MS-Word、Excel、PowerPoint、PDFファイルで提出すること。

問題1 Fermi-Dirac分布関数、Bose-Einstein分布関数、Maxwell-Boltzmann分布関数の式を書き、横軸を電子のエネルギー、縦軸を確率とするグラフ(概略図)を**手書き**で描け。

横軸には**化学ポテンシャル μ** を明示し、分布関数に特徴的な変化、数値を書き込め。

また、 **μ から $k_B T$ だけ離れたエネルギーにおける分布関数の値**を図中に示せ。

課題 (10/30)

- 講義時間内 (~17:55) に解き、できたところまでを18:25までに OCWi より提出せよ。
- 手書きが要求される問題は、写真を撮って提出してもよい。
- 電子ファイルで提出できる場合は、なるべく MS-Word、Excel、PowerPoint、PDFファイルで提出すること。
- 解答ページには、学籍番号と氏名を書くこと

問題1 デュロン-プティの法則など、古典統計力学が適用できないのはどのような場合か。3行程度で説明せよ

問題2 Einstein模型とDebye模型の違いについて説明せよ。また、それぞれの低温、高温極限での比熱のふるまいについて、数式を示せ(導出する必要はない)。

課題 (10/30)

- 講義時間内 (~17:55) に解き、できたところまでを 18:25までに OCWi より提出せよ。
- 手書きが要求される問題は、写真を撮って提出してもよい。
- 電子ファイルで提出できる場合は、なるべく MS-Word、Excel、PowerPoint、PDFファイルで提出すること。
- 解答ページには、学籍番号と氏名を書くこと

問題1 デュロン-プティの法則など、古典統計力学が適用できないのはどのような場合か。3行程度で説明せよ

問題2 Einstein模型について、低温、高温極限での比熱のふるまいについて、数式を示せ(導出する必要はない)。

課題解答 (10/30)

問題1 デュロン-プティの法則など、古典統計力学が適用できないのはどのような場合か。3行程度で説明せよ

- ・ 低温で量子力学的なエネルギー準位 ($\hbar\omega$ など) より熱エネルギーが小さい場合

問題2 Einstein模型について、低温、高温極限での比熱のふるまいについて、数式を示せ(導出する必要はない)。

$$C_V = 3N_A \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

- ・ 高温極限

$$C_V \rightarrow 3R$$

デュロン-プティの法則

- ・ 低温極限

$$C_V \rightarrow 3R(\hbar\omega/k_B T)^2 e^{-\hbar\omega/k_B T}$$

課題 (11/9)

- 講義時間内 (~17:55) に解き、できたところまでを18:25までに OCWi より提出せよ。
- 手書きが要求される問題は、写真を撮って提出してもよい。
- 電子ファイルで提出できる場合は、なるべく MS-Word、Excel、PowerPoint、PDFファイルで提出すること。
- 解答ページには、学籍番号と氏名を書くこと

問題1 分子内振動を無視した。なぜ分子内振動を無視したのか、簡単に説明せよ。また、分子内振動が無視できなくなるのは、どのような温度の場合か。

問題2 Debye模型について、低温、高温極限での比熱のふるまいについて、数式を示せ(導出する必要はない)。

Einstein模型との違いはなぜ生じたのか

課題 (11/9)

- 講義時間内 (~17:55) に解き、できたところまでを18:25までに OCWi より提出せよ。
- 手書きが要求される問題は、写真を撮って提出してもよい。
- 電子ファイルで提出できる場合は、なるべく MS-Word、Excel、PowerPoint、PDFファイルで提出すること。
- 解答ページには、学籍番号と氏名を書くこと

問題1 分子内振動を無視した。なぜ分子内振動を無視したのか、簡単に説明せよ。また、分子内振動が無視できなくなるのは、どのような温度の場合か。

問題2 Debye模型について、低温、高温極限での比熱のふるまいについて、数式を示せ(導出する必要はない)。

Einstein模型との違いはなぜ生じたのか

解答 (11/9)

問題1 分子内振動を無視した。なぜ分子内振動を無視したのか、簡単に説明せよ。また、分子内振動が無視できなくなるのは、どのような温度の場合か。

量子力学では、振動運動のエネルギーは離散化され、エネルギー $\hbar\omega$ を持つフォノンとして扱われる。低温では温度 T で生成されるフォノンの割合は $\exp(-\frac{\hbar\omega}{kT})$ (Boltzmann近似) であり、 $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$ ではフォノンがほとんど生成されず、振動の自由度が内部エネルギー、比熱に寄与しない。分子の振動のエネルギーは特性温度で6000Kにもなるため、室温付近を対象とした古典統計力学では振動の自由度がエネルギー、比熱に寄与しないため、無視した方が実験結果に一致する。

問題2 Debye模型について、低温、高温極限での比熱のふるまいについて、数式を示せ(導出する必要はない)。Einstein模型との違いはなぜ生じたのか

低温極限: $C_V = \frac{12R\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3$ T^3 則に漸近

高温極限: $C_V = 3R[1 - (1/20)(\theta_D/T)^2 + \dots]$ デュロン-プティの法則に漸近

Einsteinモデルではすべての原子が同じエネルギー $\hbar\omega$ で振動しているため、 $\frac{\hbar\omega}{kT} \ll 1$ の低温ではすべての振動の自由度が凍結される。Debyeモデルではエネルギーが0までのフォノンを考慮しているため、低温でも凍結されず、エネルギー、比熱に寄与する振動が残るため、状態密度を考慮して T^3 則が出てくる

課題 (11/13)

- 講義時間内 (~17:55) に解き、できたところまでを18:25までに OCWi より提出せよ。
- 手書きが要求される問題は、写真を撮って提出してもよい。
- 電子ファイルで提出できる場合は、なるべく MS-Word、Excel、PowerPoint、PDFファイルで提出すること。
- 解答ページには、学籍番号と氏名を書くこと

問題1 自由電子モデルにおいて、フェルミエネルギー E_F と、伝導帯内で E_F までのエネルギーを占めている自由電子密度 $N(E_F)/V$ は $N(E_F)/V = (2S + 1) \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{2}{3} E_F^{3/2}$ の関係がある。電子密度 $N(E_F)/V$ を横軸、 E_F を縦軸にとったグラフを描け。

横軸 E_F [eV] 0 ~ 6 eV

縦軸 $N(E_F)/V$ cm^{-3}

課題 (11/13)

- 講義時間内 (~17:55) に解き、できたところまでを18:25までに OCWi より提出せよ。
- 手書きが要求される問題は、写真を撮って提出してもよい。
- 電子ファイルで提出できる場合は、なるべく MS-Word、Excel、PowerPoint、PDFファイルで提出すること。
- 解答ページには、学籍番号と氏名を書くこと

問題1 自由電子モデルにおいて、フェルミエネルギー E_F と、伝導帯内で E_F までのエネルギーを占めている自由電子密度 $N(E_F)/V$ は $N(E_F)/V = (2S + 1) \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{2}{3} E_F^{3/2}$ の関係がある。電子密度 $N(E_F)/V$ を横軸、 E_F を縦軸にとったグラフを描け。

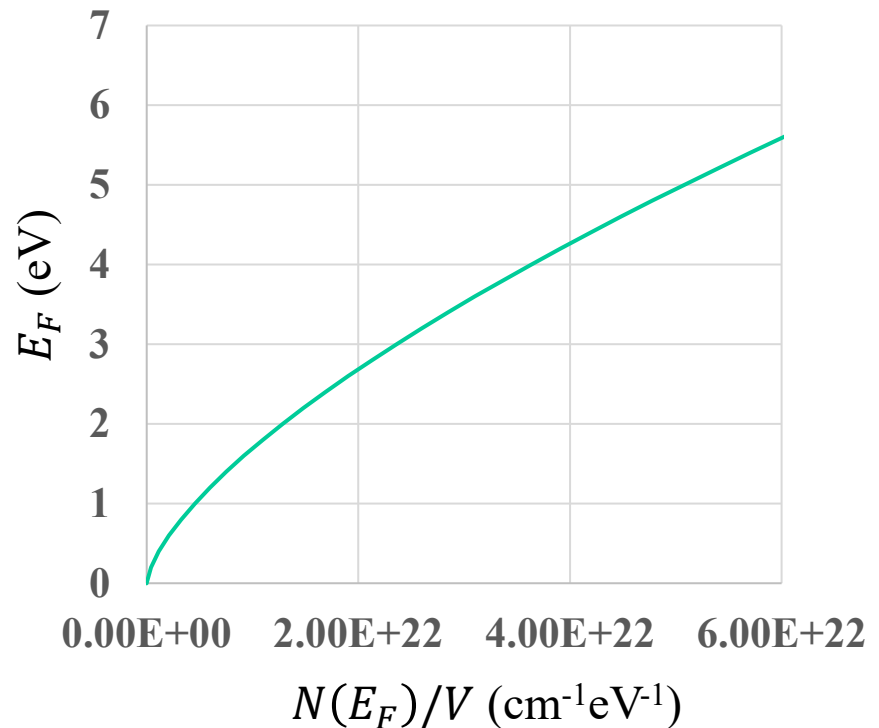
課題解答 (11/13)

問題1 自由電子モデルにおいて、フェルミエネルギー E_F と、伝導帯内で E_F までのエネルギーを占めている自由電子密度 $N(E_F)/V$ は $N(E_F)/V = (2S + 1) \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{2}{3} E_F^{3/2}$ の関係がある。電子密度 $N(E_F)/V$ を横軸、 E_F を縦軸にとったグラフを描け。

金属のFermi準位.xlsx

フェルミ準位の電子密度依存性

$$E_F = \left((2S + 1) \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{2}{3} \right)^{-1} \left(\frac{N(E_F)}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$



典型的なミス

- ・ 電子密度の単位を cm^{-3} に変換していない
- ・ E_F の単位を eV に変換していない

状態密度の計算

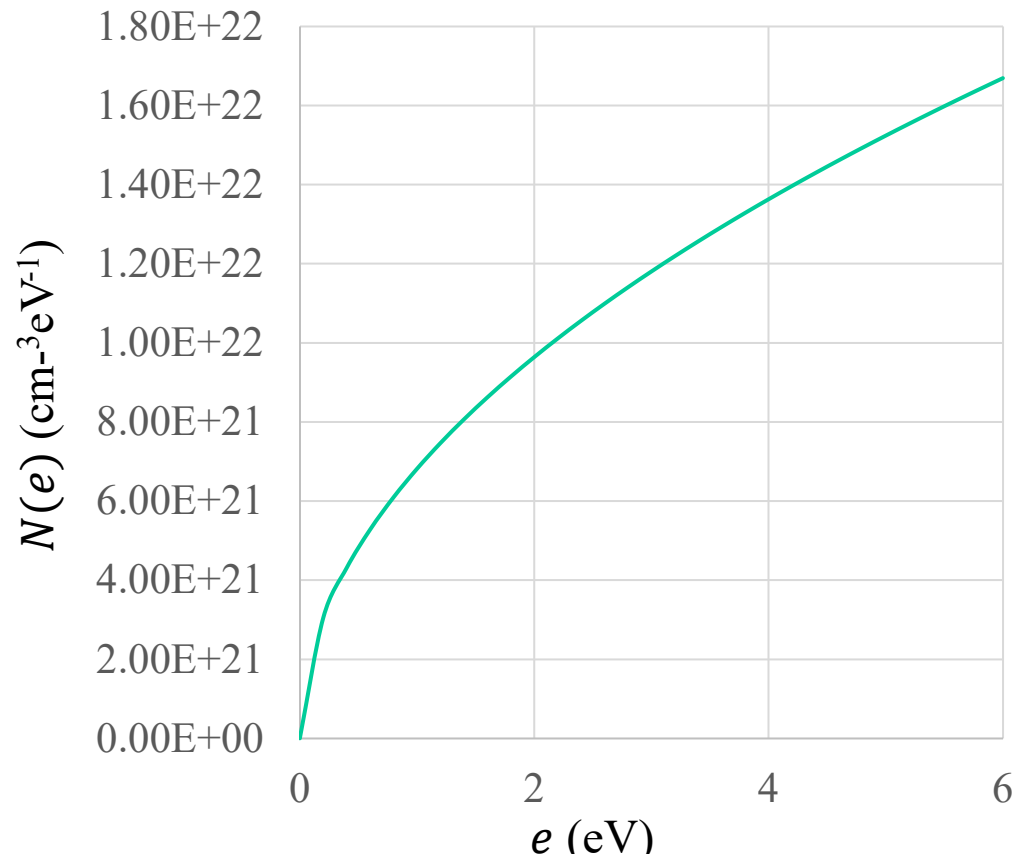
金属のFermi準位.xlsx

$N(E_F)/V$ (cm⁻¹eV⁻¹)

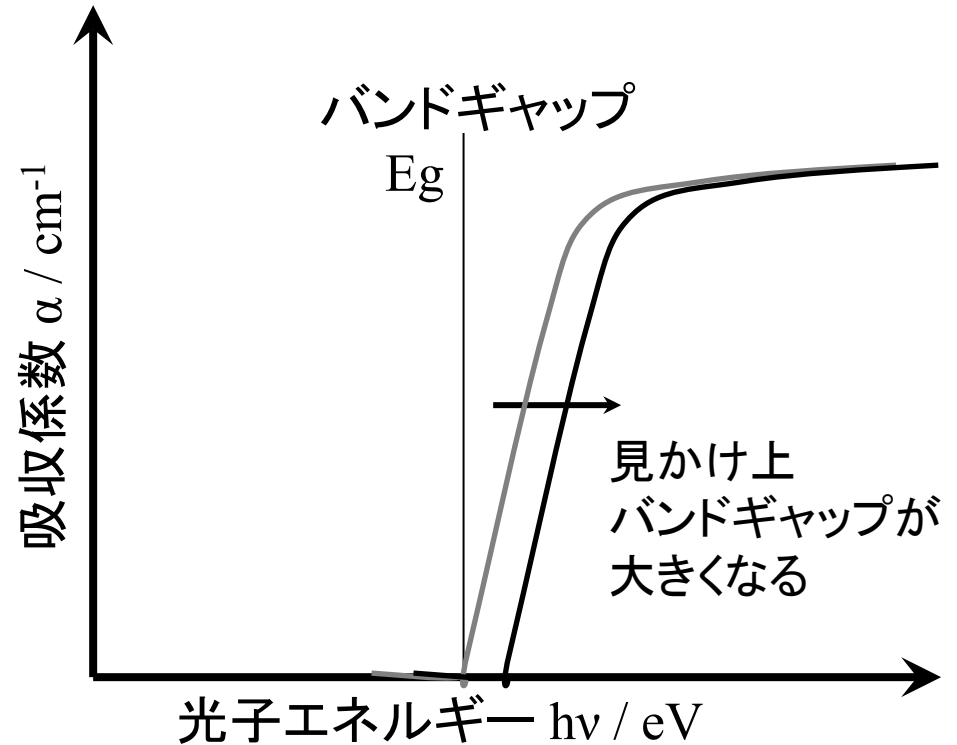
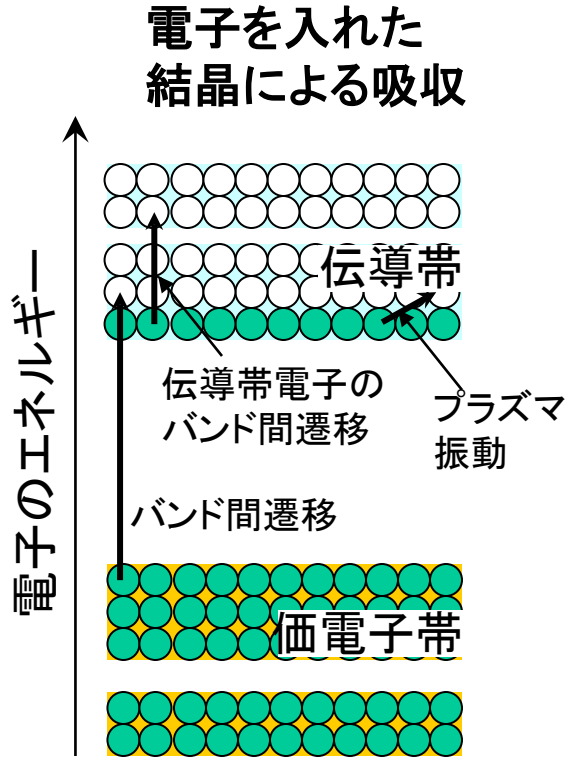
$$N(e) = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{e}$$

注意: $N(e)$ の単位は cm⁻³eV⁻³

・ E_F の単位を eV に変換していない

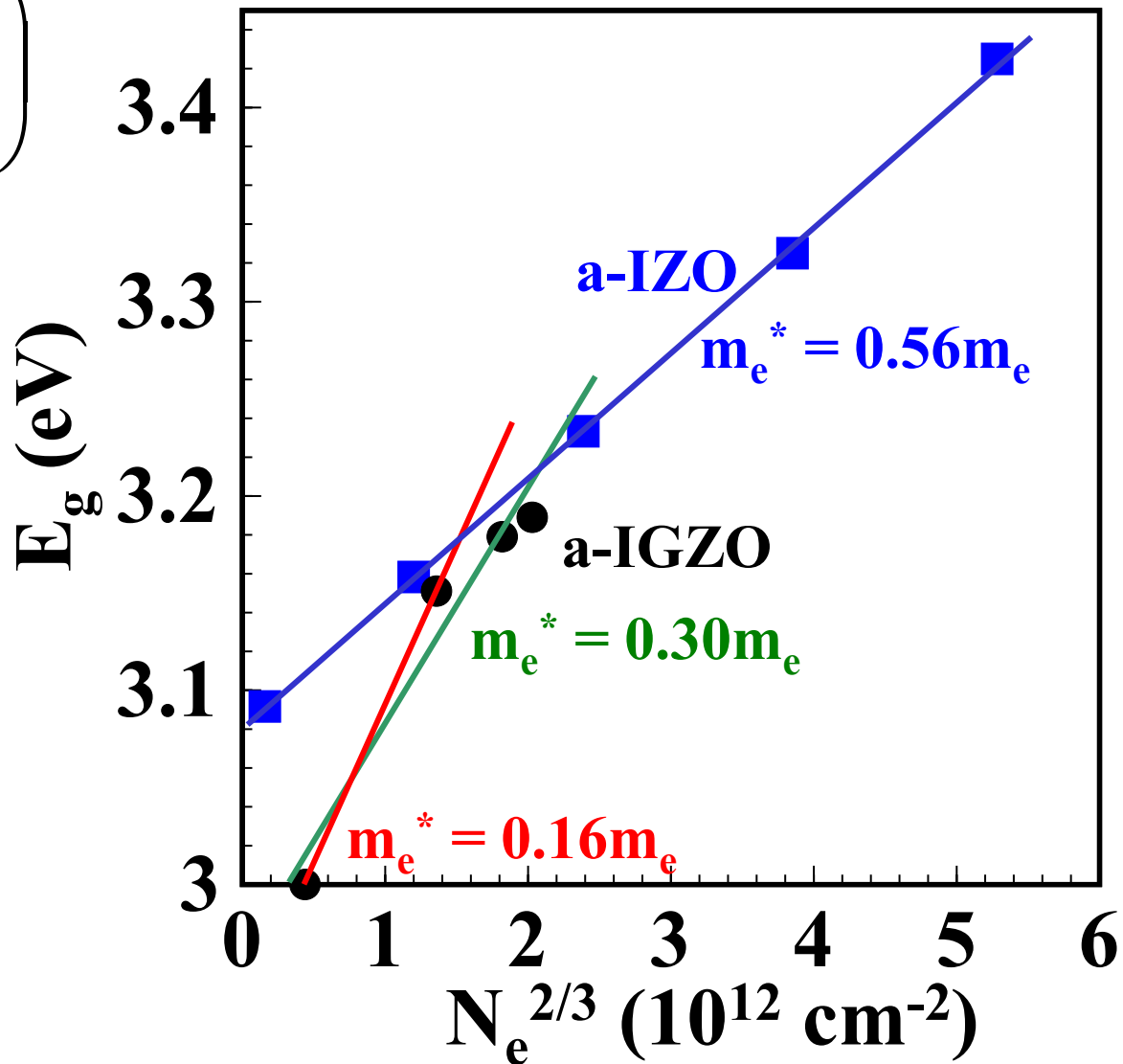
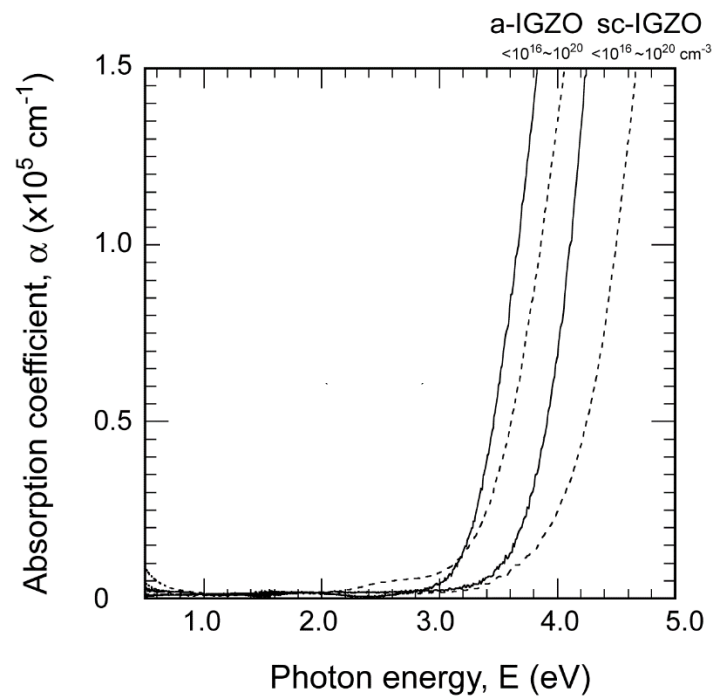


ドーピング半導体の光吸収

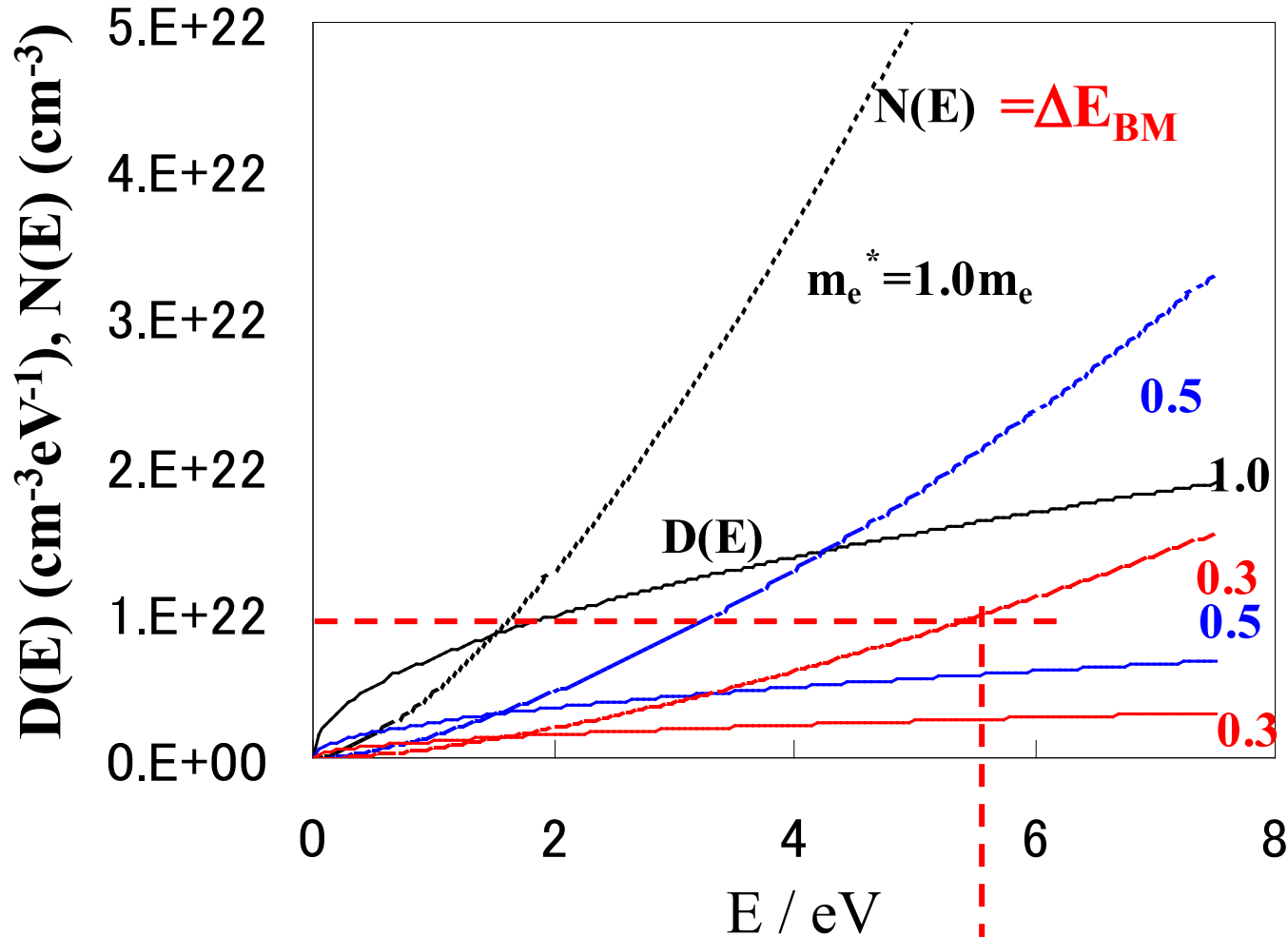


バンドフィリング効果: Burstein-Mossシフト

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{h^2}{m_{de}} \left(\frac{3N_e}{16\sqrt{2}\pi} \right)^{2/3}$$



状態密度、電子数とフェルミ準位(BMシフト)



$n = 10^{22} \text{ cm}^{-3}$: $\Delta E_{\text{BM}} \sim 5.6 \text{ eV}$

課題 (11/17)

- 講義時間内 (~17:55) に解き、できたところまでを 18:25までに OCWi より提出せよ。
- 手書きが要求される問題は、写真を撮って提出してもよい。
- 電子ファイルで提出できる場合は、なるべく MS-Word、Excel、PowerPoint、PDFファイルで提出すること。
- 解答ページには、学籍番号と氏名を書くこと

問題1 Boltzmann近似が成立するとして、問(i)に答えよ。
室温の熱エネルギー $k_B T = 0.025$ eV とする。

x	10^2	1	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}
$\ln(x)$	5	0	-7	-14	20

(i) 代表的な半導体であるSiの物性値を次の値とし、キャリア密度 n_e が $10^{10} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の時の300Kにおけるフェルミエネルギー $E_C - E_F$ (E_C は伝導帯端のエネルギー) のグラフを描け。伝導帯有効状態密度は $N_C = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とする。

課題 (11/20)

- 講義時間内 (~17:55) に解き、できたところまでを 18:25までに OCWi より提出せよ。
- 手書きが要求される問題は、写真を撮って提出してもよい。
- 電子ファイルで提出できる場合は、なるべく MS-Word、Excel、PowerPoint、PDFファイルで提出すること。
- 解答ページには、学籍番号と氏名を書くこと

問題1 $\sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{1}{1-x}$ を証明せよ。ただし、 $|x| < 1$ とする。

問題2 $\sum_{i=-J}^J x^i$ の和を計算し、指数関数、四則計算で表される簡単な式で表せ。。

課題解答 (11/20)

問題1 $\sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{1}{1-x}$ を証明せよ。ただし、 $|x| < 1$ とする。

$$a = 1 + x^1 + x^2 + x^3 + \dots$$

$$ax = x^1 + x^2 + x^3 + \dots$$

$$\Rightarrow a(1-x) = 1$$

$$a = \frac{1}{1-x}$$

問題2 $\sum_{i=-J}^J x^i$ の和を計算し、指数関数、四則計算で表される簡単な式で表せ。

$$a = x^{-J} + x^{-(J-1)} + \dots + x^0 + x^1 + \dots + x^J$$

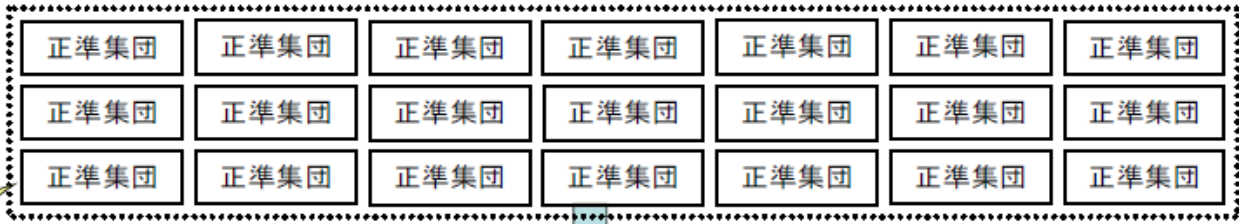
$$ax = x^{-(J-1)} + \dots + x^0 + x^1 + \dots + x^J + x^{(J+1)}$$

$$\Rightarrow a(1-x) = (x^{-J} - x^{J+1})$$

$$a = \frac{x^{J+1} - x^{-J}}{x-1} = \frac{x^{+(J+\frac{1}{2})} - x^{-(J+\frac{1}{2})}}{x^{\frac{1}{2}} - x^{-\frac{1}{2}}}$$

$$\text{今日使う式: } \sum_{i=-J}^J e^{ix} = \frac{e^{+(J+\frac{1}{2})x} - e^{-(J+\frac{1}{2})x}}{e^{\frac{1}{2}x} - e^{-\frac{1}{2}x}} = \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2}x\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2}x\right)}$$

小正準集団
(microcanonical ensemble)



正準集団
(canonical ensemble)は
小正準集団のメンバー

正準集団内の
正準集団メンバーの
分布の仕方を表す

等先験確率の原理(小正準集団のメンバーに対して)

正準分布
(canonical distribution)

Boltzmann分布と
数学的に同一形

粒子(分子)間相互作用
(力学的ポテンシャル)が
無視できない場合
(凝縮相、固相、高密度気体)

Bose 粒子

Fermi 粒子

\tilde{N} 個の N 粒子系の集団統計

Bose粒子系

非理想系の
取り扱い

古典粒子

Fermi粒子系

古典極限

古典極限

古典粒子系

粒子間相互作用が
無視できる場合

$$Q = q^N$$

(局在同種粒子系)

$$Q = q^N / N!$$

(非局在同種粒子系)

(Q : 正準集団分配関数,
 q : 分子分配関数)

N 粒子系の分子統計

Bose-Einstein 統計

$$\frac{n_j}{g_j} = \frac{1}{Ae^{\beta\epsilon_j} - 1}$$

(BE分布)

Maxwell-Boltzmann 統計

$$\frac{n_j}{g_j} = \frac{1}{Ae^{\beta\epsilon_j}} \quad (\text{MB分布})$$

Fermi-Dirac 統計

$$\frac{n_j}{g_j} = \frac{1}{Ae^{\beta\epsilon_j} + 1}$$

(FD分布)

古典極限
=高温、低密度

$$\frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{N}{V} \ll 1$$

Ver. 6.0 by T.Oguchi

(Image reproduced by permission of T. Oguchi.)

正準集団のまとめ

小正準集団: N, E 一定の状態が出現する確率 $p(E)$ は等しい

等重率の原理

$$p(E, N) = 1 / W(E, N) \quad W(E, N): \{E, N\} \text{ をとる状態の数 (配置数)}$$

$$S = k_B \ln W(E, N) \Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

正準集団: N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

外系を合わせて全エネルギーが一定になる条件から指数分布が発生

$$p(E, T) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

大正準集団: μ, T 一定 (外系とエネルギー、粒子のやり取りがある)

外系を合わせて全粒子数が一定になる条件から指数分布が発生

$$p(\mu, T) \propto \exp\left(\frac{n\mu - E}{k_B T}\right)$$

統計力学の問題の解き方

1. 物理量 P の統計平均を知ることが最終目的

ある状態 $\{X_i\}$ を取る確率を $f(X_i)$ とすると、

物理量 $P(X_i)$ の統計平均 (期待値) は $\langle P \rangle = \sum_i P(X_i) f(X_i)$

2. 統計分布関数 $f(X_i)$ を求める

古典統計力学:

$\{X_i\}$ は N 個の粒子の座標、運動量 $\{x_i, y_i, z_i, p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}\}$

=> リウヴィルの定理 (§ 3.6):

位相空間の体積 $A = \pi r^2 \prod \Delta r_i \Delta p_i$ は時間発展しても不変

・ 等重率の原理: 位相空間の体積が同じ状態は同じ確率で出現

それぞれの状態 (教科書では位相空間の「細胞」) は

$(x_i, y_i, z_i, p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}, n_i, e_i) (i = 1, 2, \dots, N)$ で表される

量子統計力学: 等重率の原理は非常に単純になる。

各固有状態は同じ確率で出現

・ 制約条件: 全粒子数一定 $N = \pi r^2 \sum n_i$

全エネルギー一定 $E = \pi r^2 \sum e_i n_i$ など

統計分布関数と μ の意味

Maxwellの速度分布関数: 古典力学、理想気体、空間の等方性から導出

$$f(v)drdv = \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) drdv \quad (3.29)$$

Maxwell-Boltzmann分布: 等重率の原理、最大確率の分布

$$f(E) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{E-\mu}{k_B T}\right) \quad (4.29)$$

(大)正準分布: 一般化された統計分布、すべての基本、M-B分布と同じ形

$$\text{大正準分布 } f(E, N) = \exp\left(-\frac{E-N\mu}{k_B T}\right)$$

Fermi-Dirac分布: スピンが半整数(波動関数が粒子の交換で反対称)の粒子

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E-\mu)/k_B T]+1} \quad (8.5) \quad (\text{電子})$$

Bose-Einstein分布: スピンが整数(波動関数が粒子の交換で対称)の粒子

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E-\mu)/k_B T]-1} \quad (7.20) \quad ({}^4\text{He, スピンのない原子核})$$

Planck分布: スピンが整数、波動関数が対称の粒子で、粒子数が保存されない

$$f(E) = \frac{1}{\exp[E/k_B T]-1} \quad (7.21) \quad (\text{光子、フォノン})$$

μ : 化学ポテンシャル (電子を扱う場合は、フェルミエネルギー E_F)

全粒子数 N の条件から決められる $N = \sum_i f(E_i) = \int D(E)f(E)dE$

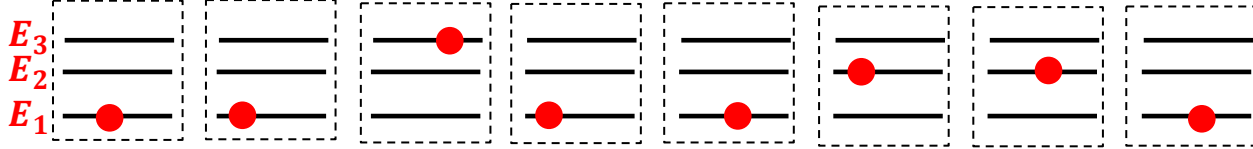
各種統計における粒子の可能な配置

Maxwell-Boltzmann統計、正準統計 => 試験によく出る。Isingモデルなど。

1個の粒子が複数の準位を作り、そのどれか1つの状態を取る。

N_i のうち取りうる準位は $N_1+N_2+\dots+N_{i-1}$ だけ減少。全粒子数の条件は未定乗数法で入る。

$$W = W_1 W_2 W_3 \dots = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!} \frac{(N-N_1-N_2)!}{N_3!(N-N_1-N_2-N_3)!} \dots = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$

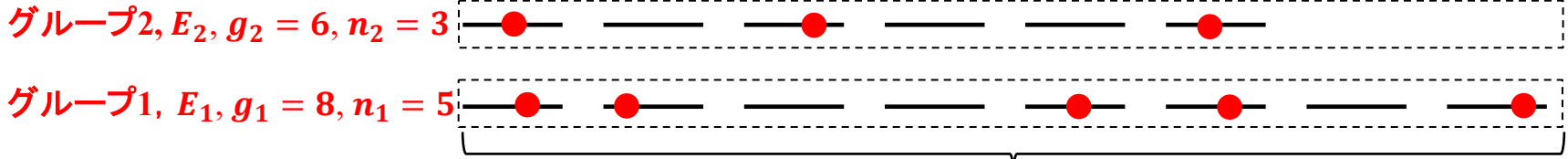


Fermi-Dirac統計

N 個の粒子が作る準位のそれぞれに0個あるいは1個の粒子が入れる。

$N_1, N_2, N_3 \dots$ に制約条件は入れる必要はない。全粒子数の条件は未定乗数法で入る。

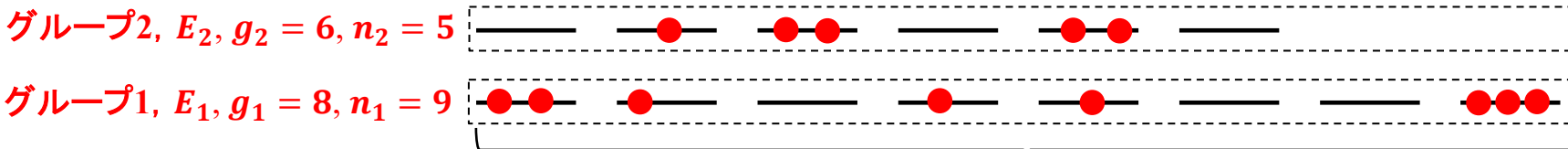
$$W = W_1 W_2 W_3 \dots = \frac{g_1!}{N_1!(g_1-N_1)!} \frac{g_2!}{N_2!(g_2-N_2)!} \frac{g_3!}{N_3!(g_3-N_3)!} \dots = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i-N_i)!}$$



Bose-Einstein統計

N 個の粒子が作る準位のそれぞれに0個以上の粒子が入れる

$$W = W_1 W_2 W_3 \dots = \frac{(g_1+N_1-1)!}{N_1!(g_1-1)!} \frac{(g_2+N_2-1)!}{N_2!(g_2-1)!} \frac{(g_3+N_3-1)!}{N_3!(g_3-1)!} \dots = \prod_i \frac{(g_i+N_i-1)!}{N_i!(g_i-1)!}$$



縮退度 g_i

縮退度 g_i

分布関数から物理量を求める方法

1. 全粒子数 $\Rightarrow \mu$ を決定

$$N = \sum_i f(E_i) = \int f(E) \mathbf{drdp} = \int \mathbf{D}(E) f(E) dE$$

2. 全エネルギーを計算

$$E = \sum_i E_i f(E_i) = \int E(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{drdp} = \int E \mathbf{D}(E) f(E) dE$$

3a. 統計平均として物理量 P を導出

$$P = \sum_i \langle \Psi_i | P | \Psi_i \rangle f(E_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{drdp} = \int P(E) \mathbf{D}(E) f(E) dE$$

3b. 分配関数の微分として物理量を導出

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

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

$$\text{(平均) 分極 } \langle \mu \rangle \quad \frac{dZ}{dB} = \frac{1}{k_B T} \sum \mu_i \exp(+\mu_i B/k_B T) = \frac{1}{k_B T} \langle \mu \rangle$$

3c. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

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

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

おまけ：問題3解答 (11/20)

問題2 $\sum_{i=-J}^J x^i$ の和を計算し、指数関数、四則計算で表される簡単な式で表せ。

$$a = x^{-J} + x^{-(J-1)} + \dots + x^0 + x^1 \dots + x^J$$

$$ax = x^{-(J-1)} + \dots + x^0 + x^1 \dots + x^J + x^{(J+1)}$$

$$\Rightarrow a(1-x) = (x^{-J} - x^{J+1})$$

$$a = \frac{x^{J+1} - x^{-J}}{x-1} = \frac{x^{+(J+\frac{1}{2})} - x^{-(J+\frac{1}{2})}}{x^{+\frac{1}{2}} - x^{-\frac{1}{2}}}$$

問題3 $\sum_{i=-J}^J ix^i$ の有限級数和を計算せよ (ヒント：問2の微分を使うと簡単)

$$b = (-J)x^{-J} + (-J+1)x^{-(J-1)} + \dots + (0)x^0 + (1)x^1 \dots + (J)x^J$$

$$bx = (-J)x^{-(J-1)} + \dots + (0)x^1 \dots + (J-1)x^J + (J)x^{(J+1)}$$

$$\Rightarrow b(1-x) = -Jx^{-J} + \sum_{i=-(J-1)}^J x^i - Jx^{(J+1)} = -Jx^{-J} + x^{-(J-1)} \frac{1-x^{2J}}{1-x} - Jx^{(J+1)}$$

直接和を取る: $b = \frac{1}{x-1} \left[Jx^{-J} - \frac{x^{J+1} - x^{-J+1}}{x-1} + Jx^{(J+1)} \right]$

微分を取る: $b = \sum_{i=-J}^J ix^i = \frac{\partial}{\partial x} \sum_{i=-J}^J x^i = \frac{(J+1)x^J + Jx^{-J-1}}{x-1} - \frac{x^{J+1} - x^{-J}}{(x-1)^2}$

状態密度 $D(E)$, $g(E)$, $Z(E)$

基本: 分布関数を使って物理量 P の統計平均を直接導出する

$$P \text{ の統計平均 } \langle P \rangle = \sum_i P_i f(E_i) = \frac{\sum_i P_i \exp(-\beta E_i)}{Z} \quad (6.8)$$

(量子統計力学では) 分布関数はエネルギー E の関数で与えられるので、 E における状態の数 **状態密度** $D(E)$ を使ったほうが簡単に計算できる

$$N(E) = D(E) f(E)$$

$$P \text{ の統計平均 } \langle P \rangle = \sum_i P_i f(E_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \int P(E) D(E) f(E) dE$$

$$\text{自由電子} : D(E) = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E} \quad (8.31)$$

$$\text{自由フォノン}: g(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^2} \omega^2 \quad (\omega < \omega_D) \quad (9.9)$$

$$\text{光子} : Z(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2$$

第8回 量子統計力学の基礎 (1)

第8回 量子統計力学の基礎 (1)

- スピンと量子統計
- ボース分布とフェルミ分布
- 正準集団
- 大正準集団
- 分子の内部自由度
- 分子の振動と回転

§ 7.1 スピンと量子統計

- 量子力学の「物理的状態」は「量子数」で決定される

自由電子 : 波数 $k = (k_x, k_y, k_z)$

孤立原子内の電子: 主量子数 n , 方位量子数 l , 磁気量子数 m

スピン量子数 S — 相対論的量子力学で出てくる粒子の内部自由度

- ボース粒子**: 整数のスピンをもつ粒子

- 全波動関数は2つの粒子の入れ替えで符号を変えない (対称)
- 同じ状態を複数の粒子が占めることができる
- ボース統計に従う

例: ^4He などの原子核、フォノン、光子、マグノン、重力子

- フェルミ粒子**: 半整数のスピンをもつ粒子

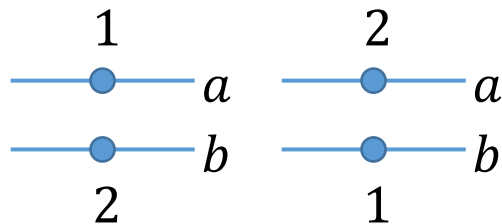
- 全波動関数は2つの粒子の入れ替えで符号を変える (反対称)
- 同じ状態を占めることができるのは0個か1個の粒子のみ
- フェルミ統計に従う

例: ^1H , ^3He などの原子核、電子、中性子、ミューオン

粒子の波動関数

• 1粒子状態

- 相互作用のない場合を考える
- 波動関数 $\psi = \exp(ik \cdot r)$ [平面波]
- k : 波数ベクトル \rightarrow 運動量 $p = \hbar k$
- r : 粒子の位置
- 運動エネルギー $e_r = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$
- r : 一粒子状態を指定する記号=量子数
- $r = (k, \sigma)$: k とスピン量子数 $\sigma(+1, -1)$



2粒子状態

• 2粒子状態

2つの1粒子状態 a, b を2つの粒子(1,2)が占める場合

a : 波動関数 ψ_a 、エネルギー e_a

b : 波動関数 ψ_b 、エネルギー e_b

- a を粒子1が占め、 b を粒子2が占める場合の2粒子波動関数

$$\psi_a(1)\psi_b(2) \quad (7.5-1)$$

- a を粒子2が占め、 b を粒子1が占める場合の2粒子波動関数

$$\psi_a(2)\psi_b(1) \quad (7.5-2)$$

- 全エネルギーは

$$E = e_a + e_b \quad (7.6)$$

(7.5-1,2) の二つの波動関数は

量子力学の要請 (波動関数の対称性) を満たさない

量子力学の要請: 異なる電子は区別できない

\Rightarrow 電子の入れ替えに対して、物理的状态 $|\psi|^2$ は不変

\Rightarrow 電子の波動関数は、電子の入れ替えにより、

- 符号を変えない (対称状態) か、
- 符号のみを変えるか (反対称状態)

のいずれかでなければならない

粒子の交換に対する波動関数の対称性

量子力学の要請

- ボース粒子 : 粒子の交換に対する波動関数が**対称**

$$\psi = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)$$

$$1と2を入れ替え: \psi_a(2)\psi_b(1) + \psi_a(1)\psi_b(2) = \psi$$

- フェルミ粒子: 粒子の交換に対する波動関数が**反対称**

$$\psi = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)$$

$$1と2を入れ替え: \psi_a(2)\psi_b(1) - \psi_a(1)\psi_b(2) = -\psi$$

1と2が同じ状態を占める場合 ($a = b$)

- ボース粒子:** $\psi = \psi_a(1)\psi_a(2) + \psi_a(2)\psi_a(1) = 2\psi_a(1)\psi_a(2) \neq 0$ になる位置がある
(物理的意味を持つ)

- 一つの1粒子状態を何個の粒子でも占めることができる

- フェルミ粒子:** 常に $\psi = \psi_a(1)\psi_a(2) - \psi_a(2)\psi_a(1) = 0$ (物理的意味を持たない)

- 一つの1粒子状態を占めることができるのは1個の粒子のみ (**パウリの排他律**)

量子数の組 r で指定される 1粒子状態を何個の粒子が占められるか

- ボース統計 : $n_r = 0, 1, 2, \dots$ (7.7a)

- フェルミ統計 : $n_r = 0, 1$ (7.7b)

- 全粒子数 : $N = \sum_r n_r$ (7.8)

- 全エネルギー : $E = \sum_r e_r n_r$ (7.9) (粒子が独立な場合)

§ 4.3 等確率 (等重率) の原理とエルゴード仮説

物理状態 (ハミルトニアン) は、粒子の座標 r_i と運動量 p_i の関数である:

物理的状態は、すべての粒子 ($i = 1, 2, \dots, N$) の (r_i, p_i) を変数とする

$6N$ 次元空間 $(r_1, r_2, \dots, r_N, p_1, p_2, \dots, p_N)$ の一点であらわされる: 位相空間 (Γ 空間 = $\{\mu$ 空間 $\}$)

観測している物理量:

多い数の粒子系における、長い時間の平均

統計力学で計算する物理量:

多い数の粒子を含む多くの系の平均

【重要】長い時間平均 = 多くの系の平均 でなければいけない

古典統計力学では、以下の仮定 (公理) が必要条件

確率 (等重率) の原理

孤立した平衡状態の系について、位相空間で一定のエネルギー幅 ΔE で同じ体積を占める微小状態はどれも等しい確率で現れる

(リウビルの定理: Newtonの運動方程式に従うと位相空間の体積は時間変化で保存される)

エルゴード仮説による表現

十分長い時間の運動により、位相空間における軌跡はすべての等エネルギー状態近傍を一様の確率で通過する

参考文献: 東京大学工学教程 基礎系物理学 統計力学I 宮下、今田著 (丸善出版 2019年)

位相空間で、「一定の ΔE の幅で囲まれる体積」を同じにすることで
位相空間平均 = 長時間平均とできることを説明

§ 7.2 ボース分布とフェルミ分布

等重率(等確率)の原理 (エルゴード仮説)

古典統計: 孤立した平衡状態の系について、位相空間で一定のエネルギー幅 ΔE で同じ体積を占める微小状態はどれも等しい確率で現れる

量子統計: 不確定性原理のため、物理状態は位相空間の一点に定まらない。
物理的状態は量子方程式の「固有状態」として決まる
=> すべてのエネルギー固有状態が等確率で出現する

- 1 粒子状態のエネルギー準位が
ほぼ一定のグループに分ける
(古典統計力学での細胞に相当)
 - i : グループ番号

- 配置数 W が最大になる g_i, n_i
 - 制約条件

$$N = \sum_i n_i \quad (7.14a)$$

$$E = \sum_i e_i n_i \quad (7.14b)$$

1粒子状態のエネルギー準位



⋮

グループ
 i

g_i 個の準位に
 n_i 個の粒子を
分配

e_i : エネルギー
 g_i : 準位数
(縮重度)

⋮

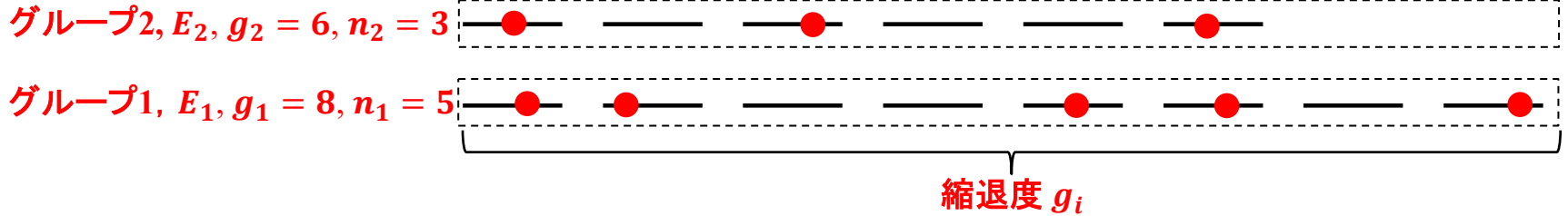
1

g_1 個の準位に
 n_1 個の粒子を
分配

n_i : 粒子数

Fermi-Dirac統計

N 個の粒子が作る準位のグループ $i = 1, 2, \dots$ (縮重度 g_i) を考える。
準位のそれぞれに 0 個あるいは 1 個の粒子が入れる



g_i 個の準位のうち、 n_i 個の状態に電子を一つずつ入れる

グループ i 内の配置数: g_i 個から n_i 個を選ぶ

$$W_i = g_i C_{n_i} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (7.10)$$

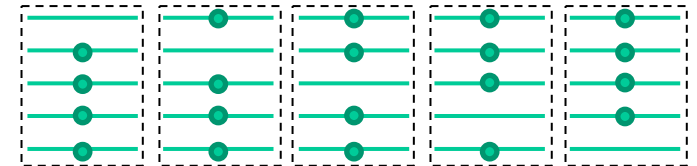
$$\text{全グループの配置数: } W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (7.11)$$

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_i \ln \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \\ &= \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i)] \quad (7.22) \end{aligned}$$

Stirlingの公式: $\ln g_i! \sim g_i(\ln g_i - 1)$

全エネルギー E 、全粒子数 N の制約を未定乗数法で入れて最大配置数の分布をとる:

グループ内の配置



グループ内の配置

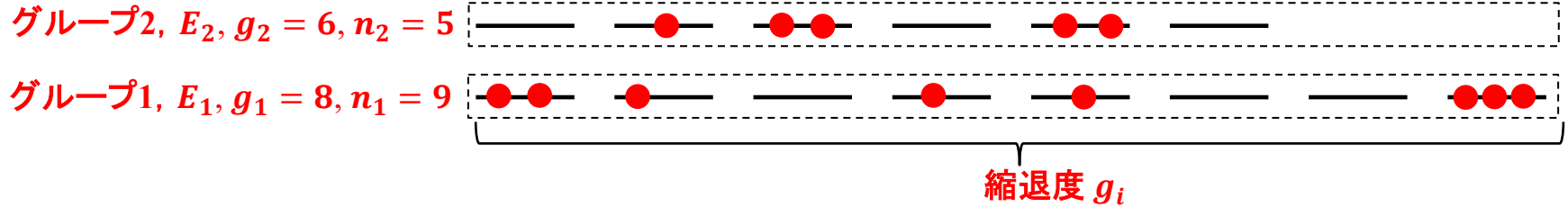
$g_i = 5, n_i = 4$ の場合

$$\frac{5!}{4!(5-4)!} = \frac{5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1} = 5$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta e_i} + 1} \quad (7.26) \text{ Fermi-Dirac分布 (Fermi分布)}$$

Bose-Einstein統計: 教科書の数え方

N 個の粒子が作る準位のグループ $i=1, 2, \dots$ (縮重度 g_i) を考える。
準位のそれぞれに 0 個以上の粒子が入れる



g_i 個の準位 k に粒子を複数配置し、合計粒子数が n_i に等しい (束縛条件)

グループ i 内の配置数: 合計粒子数 n_i

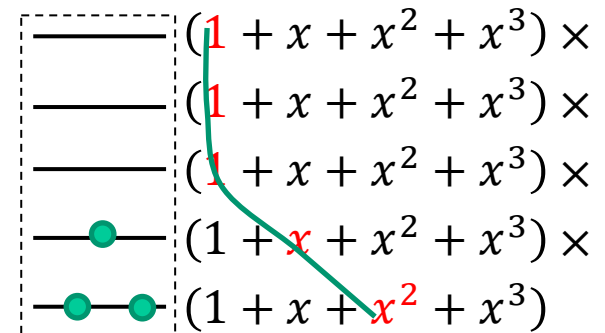
$$W_i = \sum_{k=0}^{g_i} \sum_{n_k=0, \sum n_k=n_i}^{\infty} 1$$

どうやって数えるか

- $(a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots)$ の x^k の係数 a_k を、準位 k を占める粒子数と考えよう。
- 準位 $k=1, 2, 3, \dots$ を $n_k = n_1, n_2, n_3, \dots$ 個の粒子が占める配置数状態は、 $(1 + x + x^2 + \dots)^{g_i}$ の x^{n_i} ($n_i = \sum n_k$) の係数 a_{n_i} に等しい
- $1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x} \Rightarrow (1 + x + x^2 + \dots)^{g_i} = \frac{1}{(1-x)^{g_i}}$

例: x^3 の係数を調べる

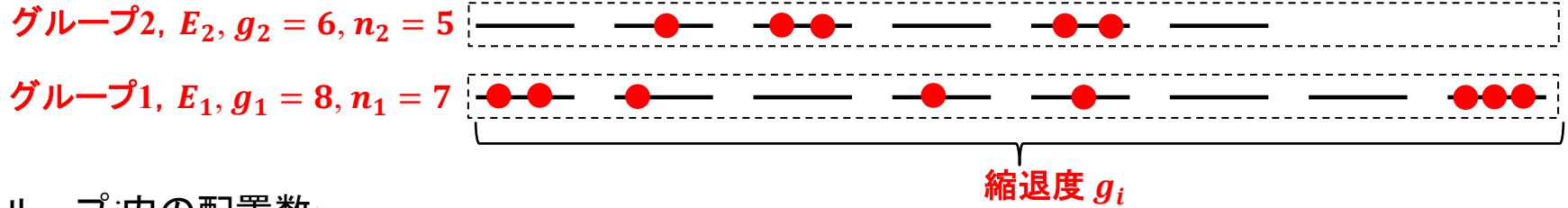
$$g_i = 5 \quad n_i = 3$$



占有数 0 1 2 3

Bose-Einstein統計: 教科書の数え方

N 個の粒子が作る準位のグループ $i=1, 2, \dots$ (縮重度 g_i) を考える。
準位のそれぞれに 0 個以上の粒子が入れる



グループ i 内の配置数:

準位 $k=1, 2, 3, \dots$ を $n_k = n_1, n_2, n_3, \dots$ 個の粒子が占める状態の場合の数は、 $(1+x+x^2+\dots)^{g_i}$ の x^{n_i} ($n_i = \sum n_k$) の係수에等しい

$$1+x+x^2+\dots = \frac{1}{1-x} \quad \Rightarrow \quad (1+x+x^2+\dots)^{g_i} = \frac{1}{(1-x)^{g_i}}$$

$$f(x) = \frac{1}{(1-x)^{g_i}} = (1-x)^{-g_i}$$

マクローリン展開 $f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} x^n$

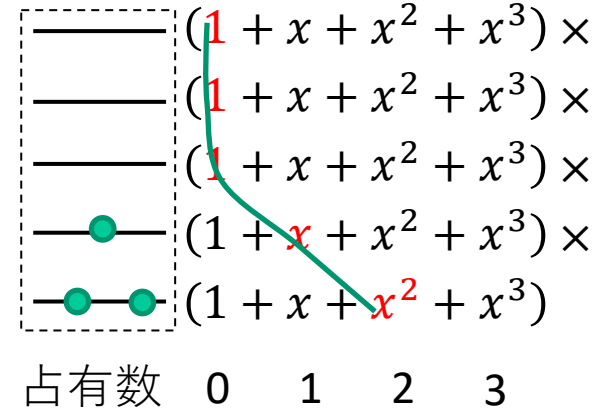
$$\frac{f^{(n)}(0)}{n!} = \frac{g_i(g_i+1)\dots(g_i+n-1)}{n!} = \frac{(g_i+n-1)!}{n!(g_i-1)!} \quad (7.12)$$

全体の配置数: $W = \prod_i \frac{(g_i+n_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!} \quad (7.13) \quad \xrightarrow{g_i, n_i \gg 1} \quad \prod_i \frac{(g_i+n_i)!}{n_i!g_i!}$

$$\ln W = \sum_i [\ln(g_i+n_i)! - \ln n_i! - \ln g_i!] = \sum_i [(g_i+n_i) \ln(g_i+n_i) - n_i \ln n_i - g_i \ln g_i] \quad (7.15)$$

全エネルギー E 、全粒子数 N の制約を未定乗数法を入れて最大配置数の分布をとる:

例: x^3 の係数を調べる
 $g_i = 5 \quad n_i = 3$



$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha+\beta e_i} - 1}$$

(7.20) Bose-Einstein分布 (Bose分布)

Bose-Einstein統計: 重複組み合わせを利用

重複組み合わせを使う: <https://mathtrain.jp/tyohukuc>

ゼロから学ぶ統計力学、加藤岳生 (講談社 2013) p. 92~

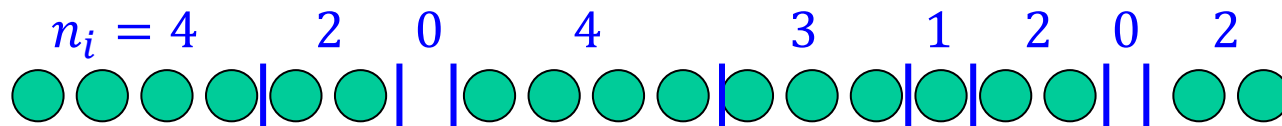
グループ内の配置数

g_i 個の準位に n_i 個を配置する (同じ準位に複数配置できる)

$\Rightarrow n_i$ 個の粒子を並べ、 g_i 個のグループに分ける。

$\Rightarrow n_i$ 個の粒子と $(g_i - 1)$ 個の仕切りを並べることと等価

$g_i = 9$ 仕切りの数 $g_i - 1 = 8$



$$W_i = g_i H_{n_i} = {}_{n_i+g_i-1}C_{n_i} = \frac{(g_i+n_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!} \quad (7.13) \quad \xrightarrow{g_i, n_i \gg 1} \prod_i \frac{(g_i+n_i)!}{n_i!g_i!}$$

Bose-Einstein統計: 重複組み合わせを利用

$$W_i = g_i H_{n_i} = n_i + g_i - 1 C_{n_i} = \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (7.13) \xrightarrow{g_i, n_i \gg 1} \prod_i \frac{(g_i + n_i)!}{n_i! g_i!}$$

- 全体の配置数

$$W = \prod_i \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (7.13) \xrightarrow{g_i, n_i \gg 1} \prod_i \frac{(g_i + n_i)!}{n_i! g_i!}$$

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_i [\ln(g + n)! - \ln n! - \ln g!] \\ &= \sum_i [(g + n) \ln(g + n) - n \ln n - g \ln g] \end{aligned} \quad (7.15)$$

- 制約条件

$$\begin{aligned} \text{全エネルギー一定} &: E = \sum e_i n_i \\ \text{全粒子数一定} &: N = \sum n_i \end{aligned} \quad (7.14)$$

- ラグランジュの未定乗数法 $\Rightarrow n_i = g_i \frac{1}{e^{\alpha + \beta e_i} - 1}$ (7.20)

Planck分布

Bose-Einstein分布 (Bose分布)

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta e_i} - 1} \quad (7.20)$$

光子のように、Bose粒子の**全粒子数が一定でない場合**

$N = \sum_i n_i$ (7.14a) の条件が外れる

$\Rightarrow \alpha$ の項が消える

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta e_i} - 1} \quad (7.21) \quad \text{Planck分布}$$

α, β の物理的な意味

古典統計の場合と同じ論理展開

• フェルミ分布の場合

$$\ln W = \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i)] \quad (7.22)$$

- $n_i \rightarrow n_i + \delta n_i$ の変分を取る

- $F(n, g) = g \ln g - n \ln n - (g - n) \ln(g - n)$

- $\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_g = \ln(g - n) - n \ln n$

$$d(\ln W) = \sum_i \{\ln(g_i - n_i) - \ln n_i\} \delta n_i \quad (7.28)$$

- $\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta e_i + 1}} \quad (7.26) \Rightarrow \ln \frac{g_i - n_i}{n_i} = \alpha + \beta e_i$

$$d(\ln W) = \sum_i (\alpha + \beta e_i) dn_i \quad (7.29)$$

- $\sum_i dn_i$: α, β の変化に伴う全粒子数の変化 dN

- $\sum_i e_i dn_i$: 体積一定であれば1粒子状態のエネルギー準位は変わらない ($de_i = 0$) ので、全エネルギーの変化 dE に等しい

$$d(\ln W) = \alpha dN + \beta dE \quad (7.30)$$

α, β の物理的な意味、Boltzmannの原理

$d(\ln W) = \alpha dN + \beta dE$ (7.30) から

$$dE = \frac{1}{\beta} d(\ln W) - \frac{\alpha}{\beta} dN \quad (7.32)$$

熱力学第一法則 $dU = -pdV + TdS + \mu dN$ (7.31)

$V = \text{一定}$ で、(7.31) と (7.32) を比較

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

$$TdS = \frac{1}{\beta} d(\ln W) \Rightarrow S = \frac{1}{\beta T} \ln W \Rightarrow S = k_B \ln W \quad (7.33)$$

ボルツマンの原理

$$\mu = -\frac{\alpha}{\beta} \Rightarrow \alpha = -\beta\mu \quad (7.34)$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta e_i + 1}} \quad (7.26) \Rightarrow \frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu) + 1}} \quad (7.35)$$

• ボース統計の場合 $\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu)} - 1}$ (7.36)

統計分布関数: まとめ

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu)} \mp 1} \quad (7.27)$$

符号 $-$: Bose-Einstein分布

符号 $-$, $\mu=0$: Plank分布

符号 $+$: Fermi-Dirac分布

$e^{\beta(e_i - \mu)} \gg 1$: Maxwell-Boltzmann分布

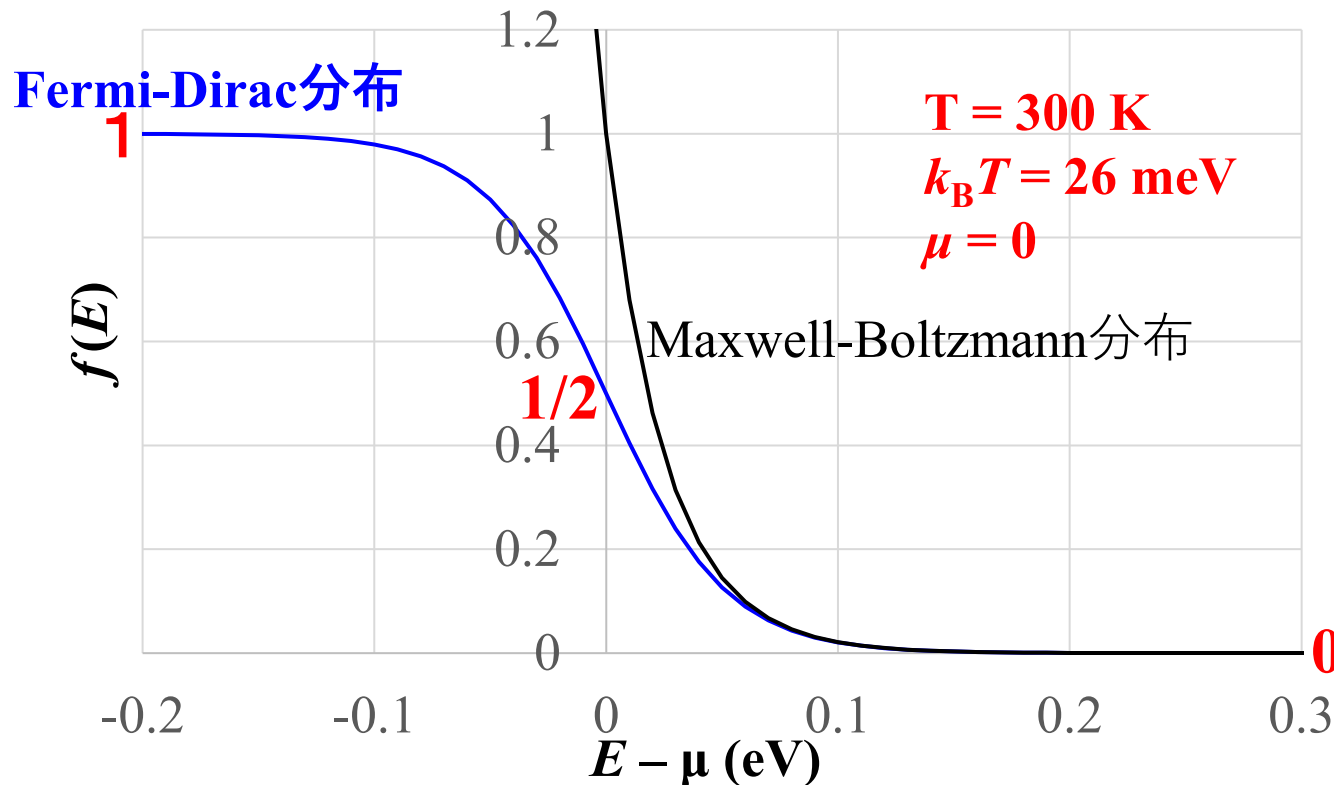
$$\frac{n_i}{g_i} = e^{-\beta(e_i - \mu)}$$

Fermi-Dirac分布関数

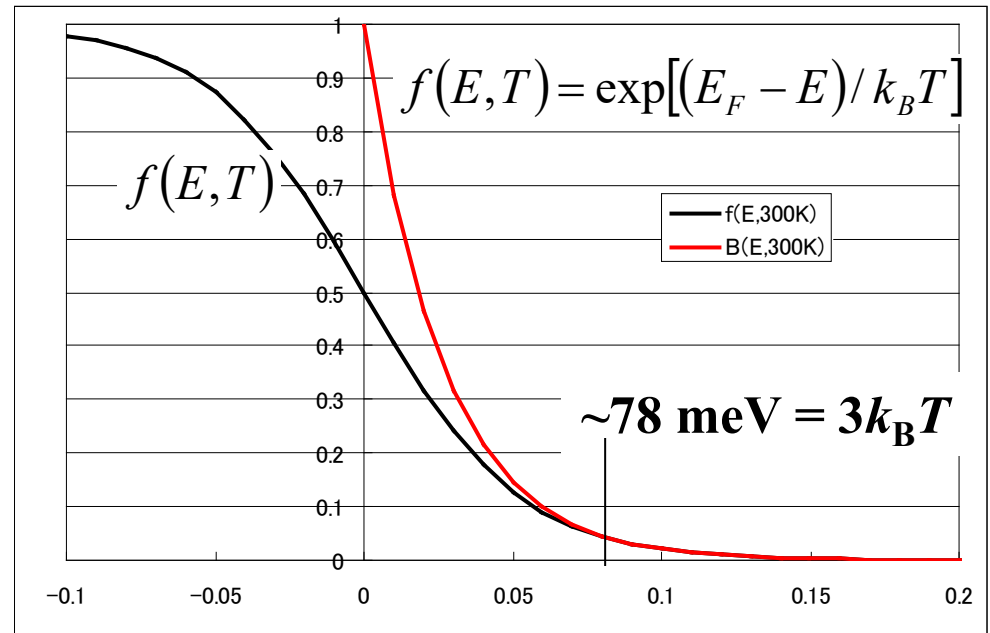
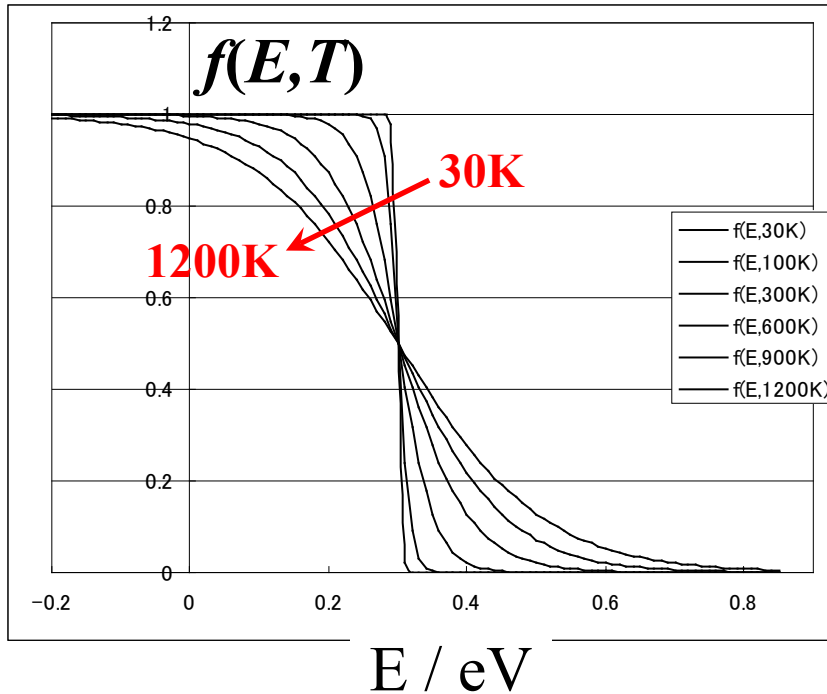
Fermi-Dirac分布: $f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1}$

- $E - \mu = 0$ で $f(E) = 1/2$
- $E - \mu \Rightarrow -\infty$ で $f(E) = 1$: 絶対 0 K において、 $E < \mu$ の準位はすべて被占有
- $E - \mu \Rightarrow +\infty$ で $f(E) = 0$: 絶対 0 K において、 $E > \mu$ の準位はすべて非占有
- $(E - \mu) / k_B T \gg 1$ の場合: **Maxwell-Boltzmann近似に漸近 (古典領域)**

$$f(E) = \exp[-(E - \mu)/k_B T]$$



Fermi-Dirac分布関数



$$f(E, T) \Rightarrow 1$$

$$(E - E_F \ll k_B T)$$

$$f(E, T) = 1/2$$

$$(E = E_F)$$

$$f(E, T) = \exp[(E_F - E) / k_B T] \Rightarrow 0 \quad (E - E_F \gg k_B T)$$

$(E - E_F) / k_B T$ が大きい状態は Boltzmann 分布と同じ振る舞いをする

「非縮退電子ガス」

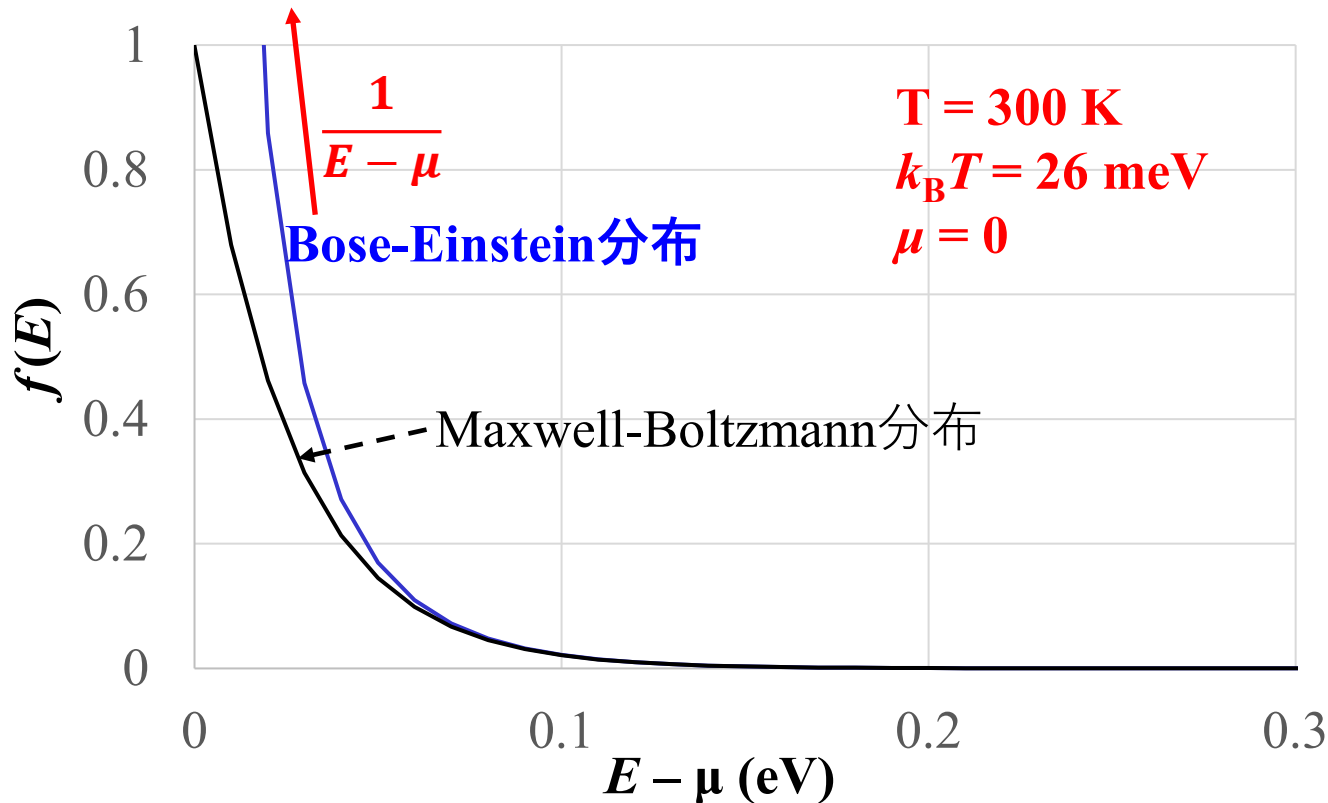
⇔ 「統計的に縮退した電子ガス」

Bose-Einstein分布関数

Bose-Einstein分布: $f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] - 1}$

- $E \rightarrow \mu$ で $(E - \mu)^{-1}$ に従って発散
- $f(E) \geq 0$ でなければいけないので、BE統計は、 $E > \mu$ のみで意味がある
- $(E - \mu)/k_B T \gg 1$ の場合: Maxwell-Boltzmann近似に漸近 (古典領域)

$$f(E) = \exp[-(E - \mu)/k_B T]$$



正準理論: 量子統計

「正準」理論とは

正準理論 (canonical): canon

原則, 標準, 根本原理 + 正則 = 正準?

個別の原理などに依存しない、
一般性の高い理論

【注意】 Maxwell-Boltzmann分布の導出において 配置数 W を計算する際、
それぞれの状態 i が $\{r_i, p_i\}$ の関数であることは使っていない。
=> W の計算と Maxwell-Boltzmann分布は、抽象的な状態へ一般化できる

「100人を部屋に集めてお金をランダムな相手に渡し続ける」とだんだんと貧富の差が生まれる

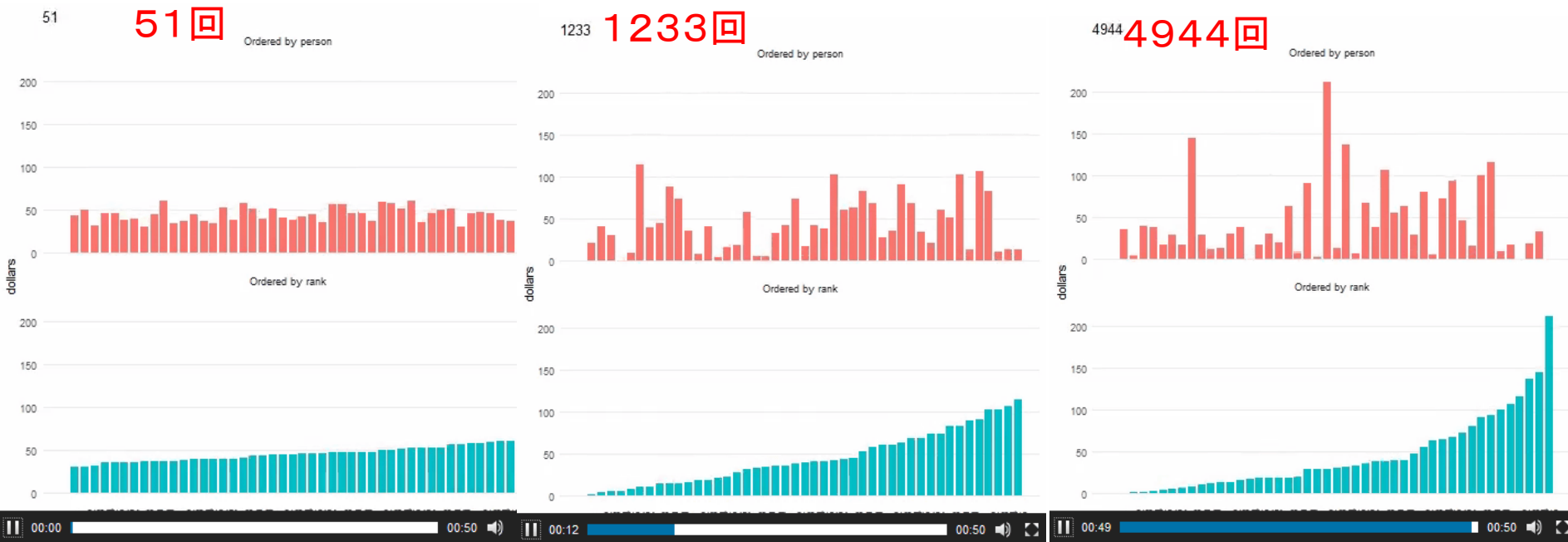
2017/9/11 Gigazine

<http://gigazine.net/news/20170711-random-people-give-money-to-random-other-people/>

100ドルを持った100人を1つの部屋に集めて、それぞれ無作為に選ばれた人に1ドルを渡したらどうなるか。

⇒ お金を渡す機会が増えれば増えるほど偏り、つまりは貧富の差が生まれる。

\$45を持った45人でスタートした例:



「100人を部屋に集めてお金をランダムな相手に渡し続ける」とだんだんと貧富の差が生まれる

Pythonプログラム: randomtrade.py

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/StatisticsC/index.html>

pythonのインストール (英語):

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/python/InstallPython/InstallPython.html>

使い方: 引数無しで `python randomtrade.py` を実行すると、Usageを表示

`python randomtrade.py npersons value(average) vtrade n(maxiteration) n(plotinterval) n(distribution func)`

使用例: `python randomtrade.py 200 50 1 10000 100 21`

200人が、最初に50ドルずつもっていて、1ドルずつ交換を10000回行う。

100サイクルごとにグラフを更新。

分布関数の横軸は、value(average)の10倍の範囲を21分割する。

実行例: `python randomtrade.py 2000 50 1 100000 100 21`

上段: それぞれの保有金額

中段: 保有金額順に並べ替えた結果

下段: 青線 金額に関する分布関数。

赤線 総数が `npersons`、

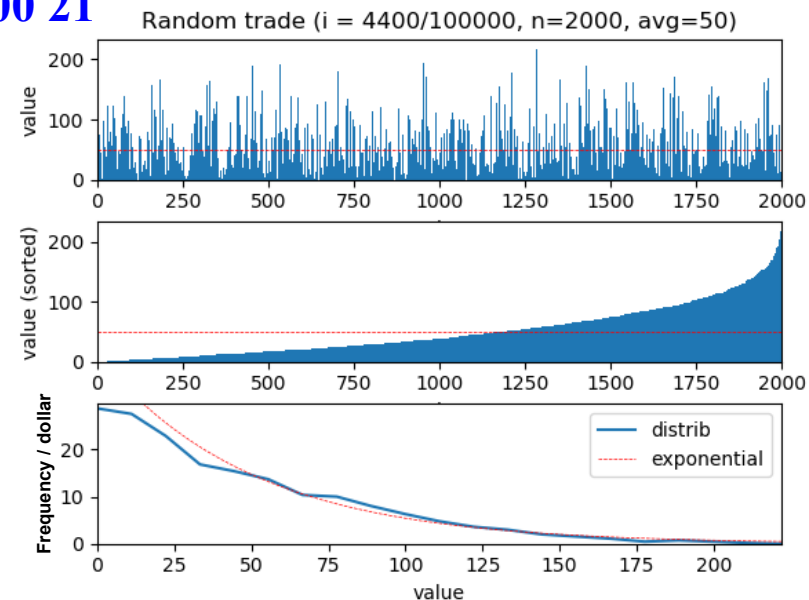
平均所有額 m が value(average)になる

指数関数分布曲線 $f(m) = A \exp(-bm)$

$$b = 1 / \langle m \rangle$$

$$A = Nb$$

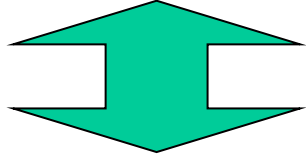
右図は、4400回の交換サイクル終了時の結果



物質中の原子、電子も同じ

「 N 人が全財産 M_{tot} を分け合います。
それぞれが出会うたびに小さな金額 Δm を交換していくと、
最後にはどのような財産分布になるでしょうか？」

$$P(m) \propto \exp\left(-\frac{m}{\langle m \rangle}\right)$$
$$\langle m \rangle = M_{\text{tot}}/N$$

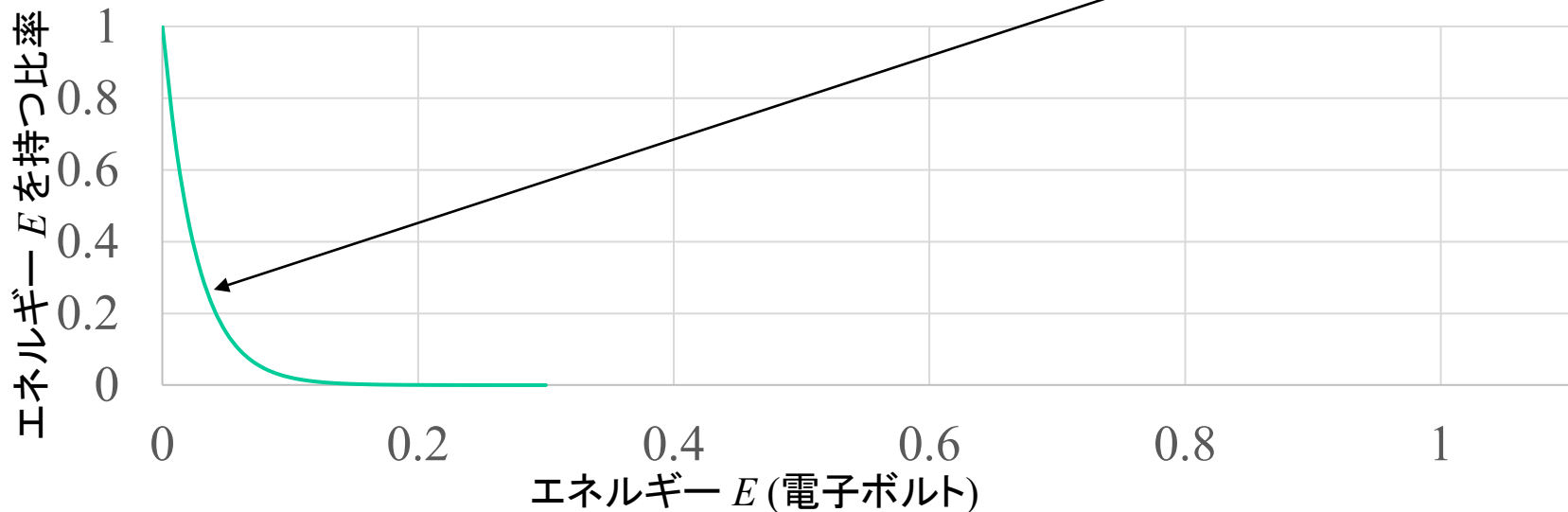


温度 T はエネルギー平均 $\langle e \rangle$ と等価: $\langle e \rangle = k_B T$

「温度 T において、エネルギー e を持つ電子はどれくらいの割合いるのだろうか？」

「 N 個の電子が全エネルギー E_{tot} を分け合います。
電子が衝突するたびに小さなエネルギー Δe を交換していくと、
最後にはどのようなエネルギー分布になるでしょうか？」

$$P(e) \propto \exp\left(-\frac{e}{k_B T}\right)$$



§ 6.1 正準集団の統計: 古典統計

小正準集団: N, E が一定の状態 $\omega = \{r_i, p_i\}$ が出現する確率 $p(\omega)$ は等しい
等重率の原理

$$p(\omega) = 1 / W(E, N)$$

$W(E, N)$: $\{E, N\}$ をとる状態 ω の数 (配置数)

正準集団 : N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

正準集団 M を位相空間中で多数の小正準集団に分割し、それらを取るエネルギーと体系の数をそれぞれ、エネルギー $E_1, E_2, \dots, M_1, M_2, \dots$ とする。

小正準集団の E は一定 (指数関数分布、温度 $1/(k_B T)$),

配置数が最大になる条件から、正準分布 $p(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ が導出される。

$$W = \frac{M!}{M_1! \dots M_i! \dots} \quad (6.1) \text{ [(4.12) と同じ]}$$

$$M_i = \frac{M}{Z} \exp(-\beta E_i) \quad (6.4) \text{ [(4.22) と同じ]}$$

$$Z = \sum \exp(-\beta E_i) \quad (6.5) \text{ [(4.37) の } f \text{ と同じ]}$$

正準集団 : N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

§ 6.1 正準集団の統計: 古典統計

正準集団 M を位相空間中で多数の小正準集団に分割し、それらを取るエネルギーと体系の数をそれぞれ、エネルギー E_1, E_2, \dots 、 M_1, M_2, \dots とする。

配置数 $W = \frac{M!}{M_1! \dots M_i! \dots}$ が最大になる条件、

小正準集団の E が一定の条件から、正準分布 $p(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ が導出される。

正準集団の統計: エネルギーからの導出

正準集団 A (エネルギー E_1)、B ($E_2 = E - E_1$) からなる小正準集団を考える。B は十分大きく、温度 T_B は一定である (熱浴) とみなす。

A が E_1 を取る確率 $p(E_1) = W_1(E_1)W_2(E - E_1) / W(E)$ が最大になる条件、

E が一定の条件から、正準分布 $p(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ が導出される。

正準統計の導出: エネルギーから

宮下精二、熱・統計力学 (培風館 1993)

正準集団 : N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

正準集団A (エネルギー E_1), B ($E_2 = E - E_1$) からなる小正準集団を考える。
Bは十分大きく、温度 T_B は一定である (熱浴) とみなす。

Aが E_1 を取る確率: $p(E_1) = W_1(E_1)W_2(E - E_1) / W(E)$

$$W = \sum_{E_1} W_1(E_1)W_2(E - E_1): E_1 \text{に依存しない}$$

$p(E_1)$ が最大になる条件:

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dE_1} &= \left\{ \frac{dW_1(E_1)}{dE_1} W_2(E - E_1) + W_1(E_1) \frac{dW_2(E - E_1)}{dE_1} \right\} / W \\ &= \frac{dW_1(E_1)}{dE_1} / W_1(E_1) + \frac{dW_2(E - E_1)}{dE_1} / W_2(E - E_1) = \frac{d \ln W_1(E_1)}{dE_1} - \frac{d \ln W_2(E_2)}{dE_2} = 0 \end{aligned}$$

※ $\frac{d \ln W_1(E_1)}{dE_1} = \frac{d \ln W_2(E_2)}{dE_2}$ の左辺、右辺は各正準集団のみの関数

=> 系に依存しない関数 f に等しい (f の変数は平衡を規定する T, P, μ 等のみが許される)

$$W_1(E_1) \propto \exp(fE_1)$$

熱力学との比較から、 $f = -1/(k_B T)$

$$W_1(E_1) \propto \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right): \text{正準分布}$$

正準集団 : N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

§ 6.1 正準集団の統計: 古典統計

正準集団 M を位相空間中で多数の小正準集団に分割し、それらを取るエネルギーと体系の数をそれぞれ、エネルギー E_1, E_2, \dots 、 M_1, M_2, \dots とする。

配置数 $W = \frac{M!}{M_1! \dots M_i! \dots}$ が最大になる条件、

小正準集団の E が一定の条件から、正準分布 $p(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ が導出される。

§ 7.3 正準集団の統計: 量子統計

正準集団 M の i 番目の固有状態を、エネルギー固有値 E_i とその数 M_i とする。

配置数 $W = \frac{M!}{M_1! \dots M_i! \dots}$ が最大になる条件、

小正準集団の E が一定の条件から、正準分布 $p(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ が導出される。

量子統計の場合: E_i を固有状態のエネルギー固有値と置き換えるだけ

$$M_i = \frac{M}{Z} \exp(-\beta E_i)$$

$$Z = \sum \exp(-\beta E_i) \quad (7.41)$$

§ 6.3, 7.4 大正準集団の統計

小正準集団 : N, E 一定 \Rightarrow 等確率の原理

正準集団 : N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

大正準集団 : μ, T 一定 (外系とエネルギー、粒子のやり取りがある)

N 個の粒子を持つ体系の i 番目の固有値: $E_{N,i}$

体系が粒子数 N を持ち、エネルギー E の状態を占める確率

$$\text{大正準分布 } \frac{M_{N,i}}{M} = \frac{1}{Z_G} \exp(\beta(N\mu - E_{N,i})) = \frac{\lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})} \quad (6.27)$$

$$\text{大分配関数 } Z_G = \sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) \quad (6.26, 7.44)$$

$$\lambda = e^{\beta\mu}$$

自由粒子 (互いに相互作用がない)

$$E_{N,i} = n_i e_i$$

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{\{n_r\}, r} \exp(\beta n_r \mu) \exp(-\beta E_{N,r}) \\ &= \sum_{\{n_r\}, r} \exp(\beta \mu \sum_r n_r) \exp(-\beta \sum_r n_r e_r) \\ &= \sum_{\{n_r\}, r} \exp[-\beta \sum_r n_r (e_r - \mu)] \end{aligned}$$

$$Z_G = \sum_{\{n_r\}, r} \exp[-\beta (\sum_r n_r (e_r - \mu))] \quad (7.45)$$

§ 8.1 大正準分布から量子統計を導出

大正準集合理論から再度導出してみる

$$\begin{aligned}
 \text{大分配関数 } Z_G &= \sum_{\{n_i\}} \exp(\beta \sum_i (n_i \mu - E_i)) \quad (\text{和記号の}\{n_i\}\text{は、すべての独立な } n_i \text{の組を取る}) \\
 &= \sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp(\beta n_i (\mu - e_i)) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \prod_i \exp(\beta n_i (\mu - e_i)) \\
 &= \sum_{n_1} \exp(\beta n_1 (\mu - e_1)) \sum_{n_2} \exp(\beta n_2 (\mu - e_2)) \cdots \\
 &= \prod_i \sum_{n_i} \exp(-\beta n_i (e_i - \mu))
 \end{aligned}$$

1つの状態 i を占める占有数 n_i の統計平均 f_i

$$f_i = \langle n_i \rangle = \sum_{\{n_i\}} n_i \exp(\beta \sum_i (n_i \mu - e_i)) / Z_G = -\partial \ln Z_G / \partial (\beta e_i)$$

Fermi統計: $n_i = 0, 1$ で和を取る

$$\begin{aligned}
 Z_G &= \prod_i \sum_{n_i=0}^1 \exp(-\beta n_i (e_i - \mu)) = \prod_i (1 + \exp(-\beta (e_i - \mu))) \\
 f_i &= -\frac{\partial}{\beta \partial e_i} \ln Z_G = \frac{\exp(-\beta (e_i - \mu))}{1 + \exp(-\beta (e_i - \mu))} = \frac{1}{\exp(\beta (e_i - \mu)) + 1} \quad (8.5)
 \end{aligned}$$

Bose統計: $n_i = 0, 1, \dots$ で和を取る

$$\begin{aligned}
 Z_G &= \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp(-\beta n_i (e_i - \mu)) = \prod_i \frac{1}{1 - \exp(-\beta (e_i - \mu))} \\
 f_i &= -\frac{\partial}{\beta \partial e_i} \ln Z_G = \frac{\partial}{\beta \partial e_i} \left\{ \sum_i [1 - e^{-\beta (e_i - \mu)}] \right\} = \frac{1}{\exp(\beta (e_i - \mu)) - 1}
 \end{aligned}$$

Bose-Einstein統計の応用: 理想ボーズ気体

固体の比熱: 格子振動

黒体放射: フォノン

古典統計力学: エネルギー等分配則の限界

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

気体でエネルギー分配則が成立する運動の自由度

○ 運動エネルギー

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

○ 分子の回転エネルギー

二原子分子 回転の自由度 2

(結合軸周りの回転は除く)

三原子以上の分子 回転の自由度 3

自由度: 一原子当たり 3

二原子分子では合計 6、三原子分子では 9 のはず???

=> 残りの自由度は 分子振動だが、「等分配則」では無視されている

なぜ分子振動だけ無視するのか?

古典統計力学: エネルギー等分配則の限界

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

気体でエネルギー分配則が成立する運動の自由度

○ 運動エネルギー

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

○ 分子の回転エネルギー

二原子分子 回転の自由度 2

(結合軸周りの回転は除く)

三原子以上の分子 回転の自由度 3

自由度: 一原子当たり 3

二原子分子では合計 6、三原子分子では 9 のはず???

=> 残りの自由度は 分子振動だが、「等分配則」では無視されている

なぜ分子振動だけ無視するのか?

比熱の問題: 量子力学誕生のきっかけ

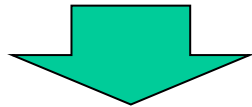
Newton力学と古典統計力学

- ・ 気体や固体の比熱は、自由度ごとに $(1/2)k_B$: 等分配の法則
熱力学第三法則と矛盾

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT$$

C_V が一定だと、 $T \rightarrow 0$ で $S \rightarrow \infty$ となってしまう

- ・ 固体の比熱の実測: 低温で C_V は T^3 に比例して 0 になる



分子・格子振動のエネルギーは量子化されている

- ・ Einsteinモデル: すべての振動は同じエネルギーを持つ
 C_V は低温では $\exp(-\hbar\omega/k_B T)$ に従って 0 になる
熱力学第三法則とは矛盾しないが、
実測の T^3 則を説明できない
- ・ Debyeモデル: 振動数は 0 から ω_D までの分散を持つ
実測の T^3 則を説明できるようになった

§ 5.2 固体の比熱: 古典統計 (アインシュタイン模型)

格子振動の Einsteinモデル

- ・ 固体中の原子が一次元に独立に振動していると近似
- ・ 調和振動子

$$e_i = \frac{1}{2}mv^2 + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2}\omega^2 x^2 \quad (5.13)$$

まずは古典統計 (Maxwell-Boltzmann分布) で考える

$$\langle e \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int \exp(-\beta e) dx dp \quad (5.14)$$

分配関数 f

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{2\pi}{\omega\beta} = \frac{1}{\beta} = k_B T$$

運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーの
それぞれの自由度に $k_B T/2$ が分配されている:
エネルギーの等分配則

定積モル比熱の定義より (3次元の振動では、平均エネルギーは(5.14)式の3倍)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} 3N_A k_B T \right)_V = 3R \quad (5.21,22)$$

デュロン-プティの法則

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

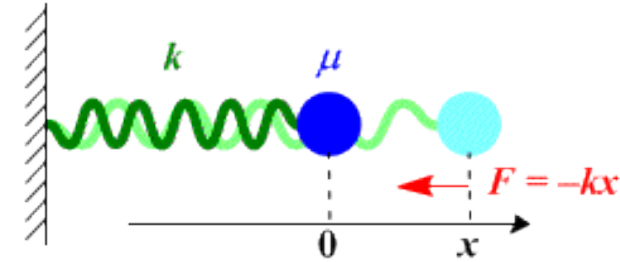
- ・ 室温で実測によく一致
- ・ 熱力学第三法則と矛盾 $S(T) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT$ $T \rightarrow 0$ で $S \rightarrow \infty$
- ・ 実測は低温で C_V は減少、 $T \rightarrow 0$ で $C_V \rightarrow 0$

調和振動子の量子力学での取り扱い

古典力学

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx \quad \longrightarrow \quad \frac{d^2 x}{dt^2} = -\omega^2 x \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{角振動数}$$

$$x = A^+ e^{i\omega t} + A^- e^{-i\omega t}$$



量子力学

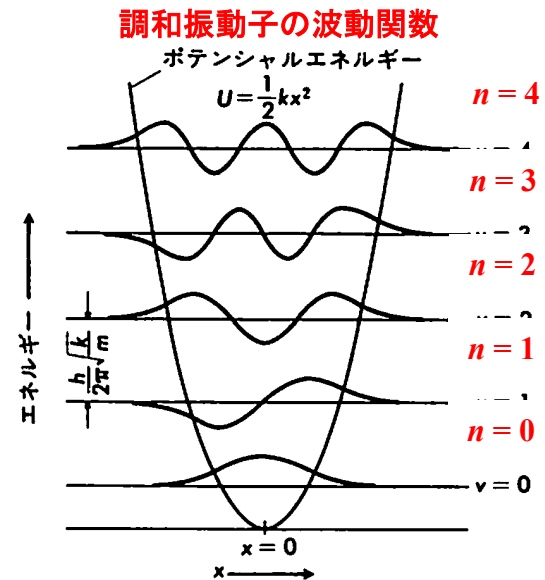
1. 最初の考え方:

一つの調和振動子は次のエネルギー準位を持つ

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{量子数 } n \text{ は古典力学の振幅 } A^+, A^- \text{ に対応}$$

n は 0 から ∞ の整数をとれる

正準分布に従う: $f(E_n) = \exp[(n + 1/2)\hbar\omega / k_B T] / Z$?



2. 現在の考え方 (第二量子化: 全ての量子状態は粒子の集合として扱える)

$\hbar\omega$ のエネルギーを持つ Bose 粒子 (フォノン) が n 個ある: Planck 分布に従う

$$f(E) = \frac{1}{\exp[\hbar\omega / k_B T] - 1}$$

1. と 2. の考え方は矛盾しないか? (1. から Planck 分布が導出できるか)

量子力学的調和振動子: 正準分布からの導出

キッテル、固体物理学入門

調和振動子 1つずつが $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2}\right)$ の準位を取れると考え、
正準統計を適用する。量子数 n の状態をとる確率 f_n は

$$f_n = \frac{\exp[-\beta\hbar\omega(n+1/2)]}{\sum_s \exp[-\beta\hbar\omega(s+1/2)]} = \frac{\exp[-\beta n\hbar\omega]}{\sum_s \exp[-\beta s\hbar\omega]}$$

エネルギーの平均

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{\sum \hbar\omega(s+1/2)\exp[-\beta s\hbar\omega]}{\sum_s \exp[-\beta s\hbar\omega]} = \frac{\sum s \exp[-\beta s\hbar\omega]}{\sum_s \exp[-\beta s\hbar\omega]} + \frac{\hbar\omega}{2} \\ &= \frac{\sum_s s x^s}{\sum_s x^s} + \frac{\hbar\omega}{2}\end{aligned}$$

$$x = \exp[-\beta\hbar\omega]$$

$$\sum_s x^s = \frac{1}{1-x}$$

$$\sum_s s x^s = x \frac{d}{dx} \sum x^s = \frac{x}{(1-x)^2}$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \hbar\omega \frac{x}{1-x} + \frac{\hbar\omega}{2} = \hbar\omega \frac{1}{x^{-1} - 1} + \frac{\hbar\omega}{2} = \hbar\omega \frac{1}{\exp[\beta\hbar\omega] - 1} + \frac{\hbar\omega}{2}$$

$\hbar\omega \times$ Planck分布 + 零点エネルギー

理想ボース気体: 比熱のアインシュタイン模型

量子力学の調和振動子モデル: $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$

1自由度に $\hbar\omega$ のエネルギーを持つフォノンが n 個

零点エネルギー $\hbar\omega/2$ が付随

1自由度の調和振動子の平均エネルギー: Planck分布 + 零点エネルギー

$$U = \hbar\omega \cdot f(\hbar\omega) + \frac{\hbar\omega}{2} = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{\hbar\omega}{2}$$

定積モル比熱の定義より

$$C_V = 3N_A \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

・ $T \gg \hbar\omega/k_B$ ($\beta = 1/(k_B T) \rightarrow 0$) で

$$C_V \rightarrow 3R$$

デュロン-プティの法則

・ $T \rightarrow 0$ ($\beta \gg 1$) で

$$C_V \rightarrow 3R(\hbar\omega/k_B T)^2 e^{-\hbar\omega/k_B T}$$

であり、 C_V は $1/T$ に対して指数関数的に減少する。

- ・ 熱力学第三法則との矛盾は解消された
- ・ 残っている問題: 実験的に、固体の比熱は低温では T^3 に比例する

分布関数から物理量を求める方法

1. 全粒子数 $\Rightarrow \mu$ を決定

$$N = \sum_i f(E_i) = \int f(E) \mathbf{drdp} = \int \mathbf{D}(E) f(E) dE$$

2. 全エネルギーを計算

$$E = \sum_i E_i f(E_i) = \int E(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{drdp} = \int E \mathbf{D}(E) f(E) dE$$

3a. 統計平均として物理量 P を導出

$$P = \sum_i P_i f(E_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{drdp} = \int P(E) \mathbf{D}(E) f(E) dE$$

3b. 分配関数の微分として物理量を導出

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

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

$$\text{(平均) 分極 } \langle \mu \rangle \quad \frac{dZ}{dB} = \frac{1}{k_B T} \sum \mu_i \exp(+\mu_i B/k_B T) = \frac{1}{k_B T} \langle \mu \rangle$$

3c. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

$$\text{Helmholtzエネルギー} \quad F = -Nk_B T \ln Z \quad (4.41)$$

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

状態密度 $D(E)$, $g(E)$, $Z(E)$

基本: 分布関数を使って物理量 P の統計平均を直接導出する

$$P \text{ の統計平均 } \langle P \rangle = \sum_i P_i f(E_i) = \frac{\sum_i P_i \exp(-\beta E_i)}{Z} \quad (6.8)$$

(量子統計力学では) 分布関数はエネルギー E の関数で与えられるので、 E における状態の数 **状態密度** $D(E)$ を使ったほうが簡単に計算できる

$$N(E) = D(E) f(E)$$

$$P \text{ の統計平均 } \langle P \rangle = \sum_i P_i f(E_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \int P(E) D(E) f(E) dE$$

$$\text{自由電子} : D(E) = V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E} \quad (8.31)$$

$$\text{自由フォノン} : g(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^2} \omega^2 \quad (\omega < \omega_D) \quad (9.9)$$

$$\text{光子} : Z(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2$$

§ 9. デバイ模型におけるフォノンの状態密度

状態密度 $g(E)$ 便宜的に、1辺の長さ L の立方体による周期境界条件を考える。

可能な波長は、 n_x, n_y, n_z を整数として

$$\lambda_x = L/n_x, \lambda_y = L/n_y, \lambda_z = L/n_z$$

、波数 $k = 2\pi/\lambda$ については以下となる。

$$k_x = 2\pi n_x/L, k_y = 2\pi n_y/L, k_z = 2\pi n_z/L \quad (9.5)$$

1つの $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ に対して ω が決まり、一つの調和振動子が対応する。

1つの調和振動子が占める k 空間での体積 v_k は (9.5)式から

$$v_k = (2\pi/L)^3 = (2\pi)^3/V \quad (9.6)$$

k 空間の微小体積 $d\mathbf{k}$ 中の状態数は $\frac{1}{v_k} d\mathbf{k} = \frac{V}{(2\pi)^3} d\mathbf{k}$

$|k| \sim |k| + dk$ の範囲にある状態数は、この体積素片の関係 $d\mathbf{k} = 4\pi k^2 dk$ から、

$$\frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \quad (9.7)$$

(9.4)式 $\omega = s_1 k$ ($d\omega = s_1 dk$) を使って変数を $k \rightarrow \omega$ に変換する。

$$\frac{V}{2\pi^2 s_1^3} \omega^2 d\omega = g(\omega) d\omega \quad (9.8)$$

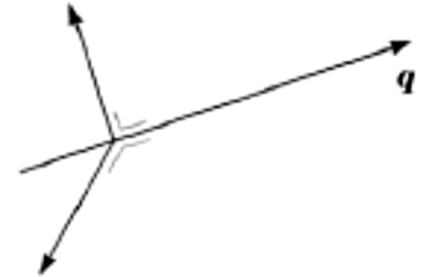
これが、 $\omega \sim \omega + d\omega$ の範囲にある状態数であり、

$g(\omega)$ を「 ω に関する **状態密度**」という。

§ 9. デバイ模型におけるフォノンの状態密度

横波は2つあるので、全状態密度は s_t を横波の音速として

$$g(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{1}{s_l^3} + \frac{2}{s_t^3} \right) \omega^2 d\omega = A\omega^2 d\omega \quad (9.9)$$



9-1 図 横波の振動方向

連続的な弾性体の音波ではなく、原子の連成振動として正しく波動方程式を解けば、格子間隔より短い波長の波はありえない
 $\Rightarrow \omega$ には上限 ω_D がある

原子数を N とすると格子振動の自由度は $3N$

$$3N = \int_0^{\omega_D} g(\omega)d\omega = \frac{A\omega_D^3}{3}$$

$$A = \frac{9N}{\omega_D^3} \quad (9.12)$$

$$\text{フォノン状態密度 } g(\omega) = \begin{cases} \frac{9N\omega^2}{\omega_D^3} & (0 \leq \omega \leq \omega_D) \\ 0 & (\omega_D < \omega) \end{cases} \quad (9.13)$$

§ 9. 理想ボース気体: デバイ模型

量子力学の調和振動子モデル: 角振動数 ω の調和振動子のエネルギー

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{フォノン 1つがエネルギー } e = \hbar\omega \text{ をもつ}$$

Planck分布から、この調和振動子のエネルギーの統計平均は

$$U = \int_0^\infty g(\omega) \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega + 3N \frac{\hbar\omega}{2} \quad (9.17)$$

$$= \int_0^{\omega_D} \frac{9N\omega^2}{\omega_D^2} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega + 3N \frac{\hbar\omega}{2} \quad (9.18)$$

$\beta\hbar\omega = x$ とおくと、

$$U = \frac{9N\hbar}{\omega_D^3 (\beta\hbar)^4} \int_0^{\beta\hbar\omega_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx + 3N \frac{\hbar\omega}{2} \quad (9.19)$$

エネルギーを表すのに、温度で表すとわかりやすい

$$k_B \Theta_D = \hbar\omega_D \quad (9.20)$$

Θ_D : Debye温度 多くの物質では数百K 程度

§ 9. デバイ模型の比熱: 高温

エネルギーを表すのに、温度で表すとわかりやすい

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_D \quad (9.20)$$

Θ_D : Debye温度 多くの物質では数百K 程度

$$U = \frac{9RT^4}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx + 3N \frac{\hbar \omega}{2} \quad (9.21)$$

高温の場合: $\Theta_D / T, x \ll 1$ (以下、零点エネルギーは無視する)

$$\frac{x^3}{e^x - 1} = \frac{x^3}{x + x^2/2 + x^3/3! + \dots} = x^2 - \frac{x^3}{2} + \frac{x^4}{12} + \dots \quad (9.22)$$

$$U = \frac{9RT^4}{\Theta_D^3} \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3 - \frac{1}{8} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^4 + \frac{1}{60} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^5 + \dots \right] \quad (9.23)$$

$$= \frac{9R}{\Theta_D^3} \left[\frac{1}{3} \Theta_D^3 T - \frac{1}{8} \Theta_D^4 + \dots \right]$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \underline{3R} \left[1 - (1/20) (\Theta_D / T)^2 + \dots \right] \quad (9.24)$$

デュロンプティの法則

§ 9. デバイ模型の比熱: 低温

$$U = \frac{9RT^4}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (9.21)$$

低温の場合: $\Theta_D/T, x \gg 1$ 、積分の上限 Θ_D/T を ∞ と近似できる

$$U = \frac{9RT^4}{\Theta_D^3} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (9.25)$$

公式 $\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$

$$U = \frac{3R\pi^4 T^4}{5\Theta_D^3} \quad (9.26)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{12R\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (9.27)$$

**Einstein模型では説明できなかった
低温での T^3 則を説明できる**

§ 9. デバイ模型の比熱: 全温度領域

$$U = \frac{9RT^4}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (9.21)$$

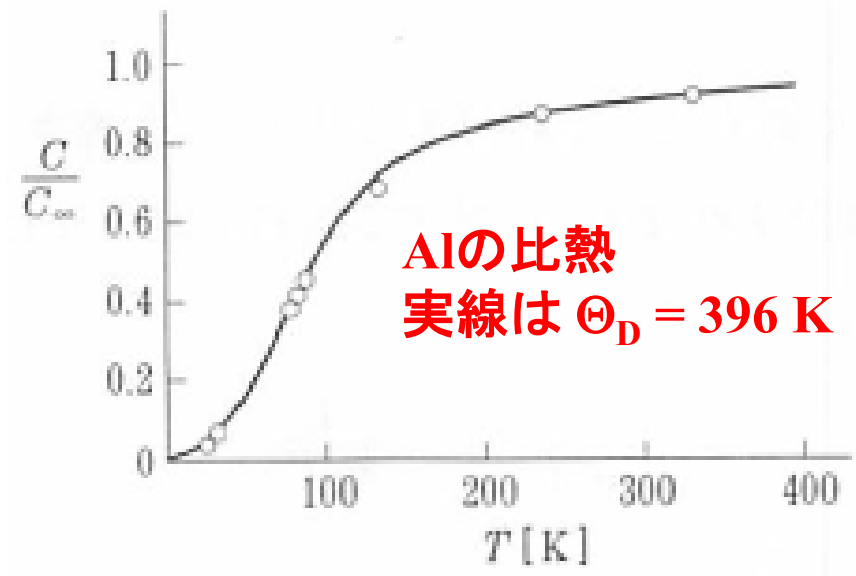
一般の場合

$$C_V = \frac{9RT^3}{\Theta_D^3} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (9.29)$$

$$C_V = 3Rf_D\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \quad (9.30a) \quad \text{Debyeの比熱式}$$

$$f_D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (9.30b) \quad \text{Debye関数}$$

$y = \Theta_D/T$, $y \rightarrow 0$ で $f_D(y) \rightarrow 1$
(デュロン-プティの法則)



Debye関数: プログラム

$$C_V = 3Rf_D \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \quad (9.30a) \quad \text{Debyeの比熱式} \quad f_D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (9.30b) \quad \text{Debye関数}$$

数値積分を使って計算: python の scipyモジュールの quad 関数 (適応積分法) を試してみる

参考例 : <https://org-technology.com/posts/integrate-function.html>

数値積分の講義資料: <http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/python/index-numericalanalysis.html>

Debye関数を求める python プログラムの概略

```
from scipy import integrate # scipy.integrateモジュールを読み込む
```

```
def func(x): # 被積分関数の定義
```

```
    expx = exp(x)
```

```
    expx1 = expx - 1.0
```

```
    return pow(x, 4) * expx / expx1 / expx1
```

```
y = TD / T
```

```
ret = integrate.quad(func, 0.0, y) # quad関数で0~yの範囲で積分
```

```
integ = ret[0] # 結果は [積分値, 誤差] の配列
```

```
fD = 3.0 / pow(y, 3) * integ
```

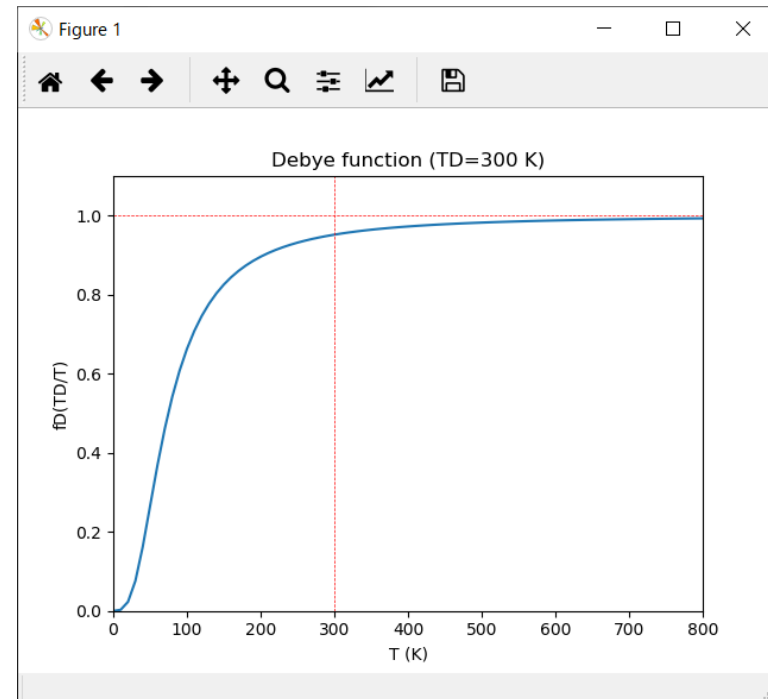
プログラムDL:

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/StatisticsC/index.html>

プログラム実行例:

```
Python debye_function.py 300 0 500 10
```

Debye温度 300K、温度範囲を0~500K、10Kステップで計算



§ 8.6 電子比熱: 実験と解釈

直観的な計算結果: $C_V \sim 2N(E_F)k_B^2 T$

正確な計算の解: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\pi^2}{3} N(E_F)k_B^2 T$ (8.54, 8.65)

係数が少し異なるが、定性的に一致

金属の電子比熱 $C_V = \gamma T$ (8.67)

Debyeモデルの格子比熱 (9.27) と合わせて

$$C_V = \gamma T + \frac{12R\pi^4}{5\theta_D^3} T^3 = \gamma T + AT^3 \quad (8.68)$$

実験での比較では

$$C_V/T = \gamma + AT^2 \quad (8.69)$$

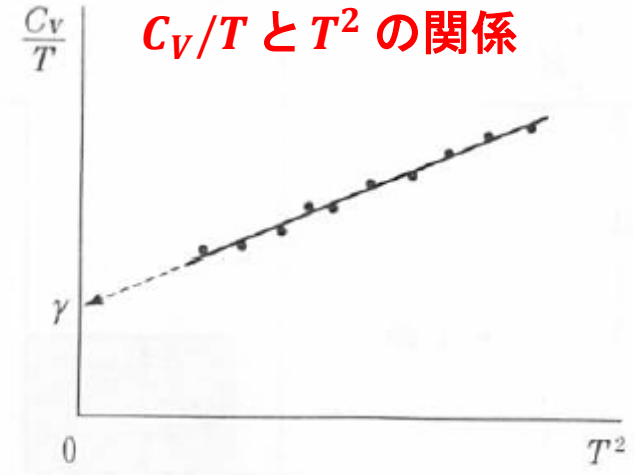
とし、 C_V/T を AT^2 に対してプロットし、直線の切片と傾きから γ と A を決定する

電子の有効質量を m^* (m_e : 電子の静止質量) として

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\pi^2}{3} N(E_F)k_B^2 = \frac{k_B^2 m}{3\hbar^2} k_F \\ &= 6.4 \times 10^{-4} \frac{m^*}{m_e} \text{ J/K}^2 \text{ mol} \end{aligned}$$

から、有効質量がわかる

8-5図
 C_V/T と T^2 の関係



§ 9. デバイ模型: デバイ波数

各振動数の範囲 $0 \leq \omega \leq \omega_D \Rightarrow$ 波数ベクトルにも範囲 $0 \leq k \leq k_D$

$0 < k < k_D$ には 縦波、横波のそれぞれで 状態数が N ある

$$\frac{Vk^2}{2\pi^2} dk \quad (9.7)$$

$$N = \int_0^{k_D} \frac{Vk^2}{2\pi^2} dk = \frac{V}{6\pi^2} k_D^3 \quad (9.14)$$

$$k_D = \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3} \quad \text{Debye波数} \quad (9.15)$$

§ 7.5 分子の内部自由度

AB分子

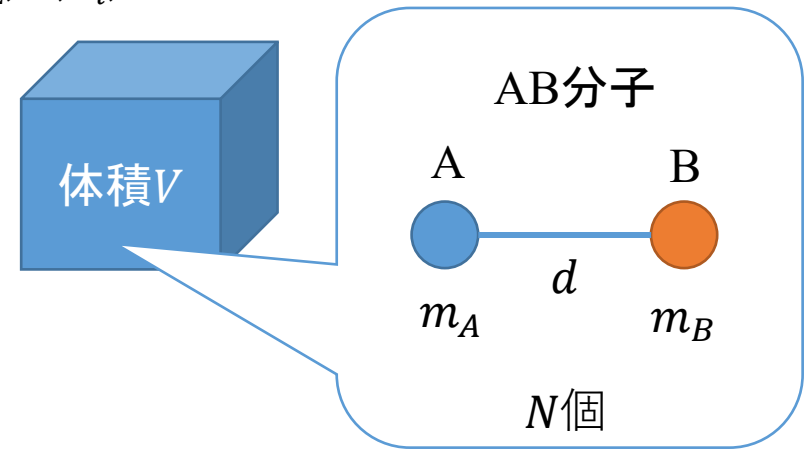
- 内部自由度 (振動、回転)

- 1分子の内部自由度のハミルトニアン: $h_1, h_2, \dots, h_l, \dots$
- エネルギー固有値: $e_1, e_2, \dots, e_k, \dots$
- 内部自由度の相互作用は無視

- 重心運動

- $m = m_A + m_B$ の重心運動
- ハミルトニアン $H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{l=1}^N \Delta_l$,

ただし $\Delta_i = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right)$



- 全ハミルトニアン: $H = H_0 + \sum_{l=1}^N h_l$ (7.50)

- エネルギー固有値: $E_i = E_{0j} + e_{k_1} + e_{k_2} + \dots + e_{k_N}$ (7.51)

e_{k_l} : l 番目の分子の内部エネルギーの固有値

§ 7.5 分子の内部自由度

$$\begin{aligned} Z &= \sum_i \exp(-\beta E_i) \\ &= \sum_j \exp(-\beta E_{0j}) \sum_{k_1} \exp(-\beta e_{k_1}) \sum_{k_2} \exp(-\beta e_{k_2}) \dots \sum_{k_N} \exp(-\beta e_{k_N}) \end{aligned}$$

- ・ **重心の運動**による状態和 (分配関数)

$$Z_0 = \sum_j \exp(-\beta E_{0j}) \quad (7.52)$$

- ・ **内部運動**による状態和

$$z = \sum_{k_l} \exp(-\beta e_{k_l}) \quad (7.53)$$

$$\text{全状態和 } Z = Z_0 z^N \quad (7.54)$$

ヘルムホルツエネルギー $F = -k_B T \ln Z$ の重心運動からの寄与 F_0 :

$$F = F_0 - N k_B T \ln z \quad (7.55)$$

§ 7.6 分子の振動

- 1次元調和振動子のエネルギー固有値

$$e_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (7.56)$$

- (7.53)

$$z = \sum_k \exp(-\beta e_k)$$

$$\Rightarrow z = \sum_n \exp(-\beta e_n)$$

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{-\beta \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega\right\} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (7.57)$$

平均エネルギー: 結晶のEinsteinモデルと同じ

$$\begin{aligned} e_V &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln z = -\frac{\partial}{\partial\beta} \left(\ln e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right) \\ &= \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} + \frac{1}{2} \hbar\omega \end{aligned} \quad (7.58)$$

比熱 $c_V = \frac{\partial e_V}{\partial T} = \frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$

§ 7.6 分子の振動: 極限と特性温度

$$\hbar\omega = k_B\Theta_V \quad (7.59) \quad \Theta_V: \text{特性温度}$$

- $T \gg \Theta_V$ ($\beta\hbar\omega \ll 1$)

- 零点振動を無視すると、 $\beta\hbar\omega \ll 1$ だから

$$e_V \cong k_B T, c_V \cong k_B \quad (7.60) \quad \text{等分配則 (古典極限)}$$

- $T \ll \Theta_V$ ($\beta\hbar\omega \gg 1$)

- $e^{\beta\hbar\omega} = \exp(\Theta_V/T) \gg 1$

$$e_V \cong \hbar\omega \exp\left(-\frac{\Theta_V}{T}\right), c_V \cong k_B \left(\frac{\Theta_V}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Theta_V}{T}\right) \quad (7.61)$$

実際には、 $e_V \cong 0$

- H_2 分子: $\Theta_V \sim 6000 \text{ K} \rightarrow$ 室温では $T \ll \Theta_V$

$\rightarrow e_V, c_V \cong 0$ (振動の寄与は無視できる)

分子の回転

- 回転運動のエネルギー固有値

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \quad (l = 0, 1, 2, \dots) \quad (7.62)$$

I : 分子の重心を中心とする慣性モーメント

- 状態和 (磁気量子数 m の多重度 $2l+1$ を考慮)

$$z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left\{ -\beta \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \right\} \quad (7.63)$$

- 回転運動の特性温度

$$\Theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} \quad (7.64)$$

$$z = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp \left\{ -l(l+1) \frac{\Theta_r}{T} \right\} \quad (7.65)$$

分子の回転: 高温極限

$$T \gg \Theta_r \Rightarrow \beta \cong 0$$

$$z \cong \int_0^\infty (2l+1) \exp\left\{-l(l+1) \frac{\Theta_r}{T}\right\} dl$$

$$x = l(l+1) \frac{\Theta_r}{T} \rightarrow (2l+1) dl = \frac{T}{\Theta_r} dx$$

$$z = \frac{T}{\Theta_r} \int_0^\infty e^{-x} dx = \frac{T}{\Theta_r}$$

$$e_r = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z = \frac{1}{\beta} = k_B T, \quad c_r = k_B \quad (7.66) \quad \text{等分配則 (古典極限)}$$

低温極限

• $T \ll \Theta_r$

$$z = \sum_{l=0}^\infty (2l+1) \exp\left\{-l(l+1) \frac{\Theta_r}{T}\right\} \quad (7.63)$$

を小さい l で展開 $\Rightarrow z = 1 + 3 \exp\left(-2 \frac{\Theta_r}{T}\right) + \dots$ (7.67)

$$\therefore \ln z \cong 3 \exp\left(-2 \frac{\Theta_r}{T}\right) \quad (7.68)$$

$$\Rightarrow e_r = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln z \cong 6\Theta_r k_B \exp\left(-2 \frac{\Theta_r}{T}\right)$$

$$c_r = 3k_B \left(\frac{2\Theta_r}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{2\Theta_r}{T}\right) \quad (7.69)$$

Einsteinモデル

$$e_v \cong \hbar \omega \exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)$$

$$c_v \cong k_B \left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Theta_v}{T}\right)$$

特性温度

系の特性を代表するエネルギー E_C を対応する温度 Θ_C で置き換える

$$E_C = k_B \Theta_C \Rightarrow \Theta_C = E_C / k_B \quad \text{特性温度}$$

自由粒子とみなせる場合は $E_C = \frac{\hbar^2}{2m} k_c^2 = \frac{1}{2} m v_c^2$ などの関係から、
特性波数 $|k_c|$ 、特性速度 $|v_c|$ など使われる

$$\text{分子の並進運動: 熱速度 } v_{th} \quad \frac{1}{2} m v_{th}^2 = k_B T$$

$$\text{分子の回転} \quad k_B \Theta_r = \frac{\hbar^2}{2I} \quad (7.64)$$

$$\text{分子振動} \quad k_B \Theta_V = \hbar \omega \quad (7.59)$$

(固体のEinsteinモデルの Einstein温度に対応)

$$\text{固体の格子振動: Debye温度 } \Theta_D \quad \hbar \omega_D = k_B \Theta_D \quad (9.20)$$

$$\text{電子 Fermiエネルギー } E_F \quad \text{Fermi温度 } T_F = E_F / k_B$$

$$\text{Fermi波数 } k_F \quad E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 \quad \text{Fermi速度 } v_F = \hbar k_F / m$$

なぜ振動の自由度が消えたのか

Debye模型でデュロン-プティの法則が成立する条件:

$$x = \frac{\theta_D}{T} = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1$$

振動のエネルギー $\hbar\omega$ が熱エネルギー $k_B T$ より十分に小さいとき

等分配則も量子論でないと正しく説明できない

- エネルギーは量子化され、離散的な E_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) となる
- エネルギー準位 E_i が熱エネルギー $k_B T$ (300Kで 25.9 meV) に比べて大きいと内部エネルギー、比熱に寄与しない

運動エネルギー: 速度の連続関数 ○ (低温で固化すると凍結され、振動の自由度になる)

回転エネルギー: 速度の連続関数 ○ (低温で固化すると凍結され、振動の自由度になる)

振動エネルギー: $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$

典型的な固体の格子振動数 1 THz: $\hbar\omega = 4 \text{ meV} \ll k_B T @ T = 300 \text{ K}$ ○

光学モード振動数 500 cm^{-1} : $\hbar\omega = 62 \text{ meV} > k_B T @ T = 300 \text{ K}$ ×

-OHの伸縮振動数 3300 cm^{-1} : $\hbar\omega = 0.4 \text{ eV} \gg k_B T @ T = 300 \text{ K}$ ×

19世紀: 物理学の完成と破たん

- 1687年 : Newton Principia発刊。**Newton力学**完成
- 1769年 : ワットが新方式の蒸気機関を開発
- 19世紀半ば : 高圧蒸気機関の開発、高効率化
- 19世紀後半 : 自由エネルギーの概念、**熱力学**完成、**統計力学**の創始
- 1864年 : Maxwell方程式、**電磁気学**完成
- 18世紀半ば~19世紀: 産業革命
- 1911年 : ラザフォード散乱の実験により**原子の構造**が**解明**される

ところが...

1. Maxwell方程式からは光速は定数で与えられる。
光速はどの慣性系から測った速度なのか??? (絶対静止系が存在するのか)
2. 原子核のまわりを電子がまわっている。
電荷は加速度運動をしているので、電磁波を放射してエネルギーを失うはず??? ?
3. 古典統計力学で与えられる比熱は温度に依存しない。
熱力学第三法則が満たされない??? ?
4. **黒体放射のエネルギーが無限大になる??? ?**

1.に対しては、Einsteinの特殊相対性理論 (1905年) で解決
2~4は量子力学の確立の基礎を作った

黒体 (空洞) 放射

黒体 (完全放射体):

外部から入射する電磁波を、すべての波長で完全に吸収し、
また、熱放射できる物体 (内壁は完全反射)

黒体の厳密な定義では、外系との電磁波・エネルギーのやり取りは
起こらない (孤立系) ので、外系との熱平衡には至らない

=> 黒体にごく小さい窓が開いていて、
エネルギーのやり取りが可能と考える

黒体 (空洞) 放射の問題: 量子力学誕生のきっかけ

朝永振一郎, 量子力学 I, みすず書房

Newton力学と古典統計力学: 等分配の法則

それぞれの振動に $(1/2)k_B$ ごとの比熱がある

=> 気体・固体の場合は原子の自由度があるので比熱は有限

Rayleigh-Jeansの公式: 電磁波も振動、等分配の法則が成立?

電磁波の自由度は無限 => エネルギーも比熱も無限大??

ν が低い領域では ν^2 に比例、実測に一致

実測: Stefanの法則

$U = \sigma T^4$ ($\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$: Stefan-Boltzmann係数)

Stefan-Boltzmannの理論: 熱力学サイクルからStefanの法則を説明

Wienの変位則: 輻射のスペクトル分布は以下の形でなければいけない

$U(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} F\left(\frac{\nu}{T}\right) \nu^3 d\nu$ $F(x)$ は x^{-4} より速く0になる

Wienの公式: 光をエネルギー e をもつと仮定してBoltzmann分布を適用

$F(x) = k_B \beta e^{-\beta x}$

Planckの公式: 電磁波のエネルギーを e の整数倍と考えた半古典モデルで解決

Einsteinの光量子仮説 (1905年): 光はエネルギー $h\nu$ をもつ量子

1921年ノーベル物理学賞 (Planckは1918年、Comptonは1927年に受賞)

Planckの公式

宮下精二、熱・統計力学

歴史的にはPlanckは、

電磁波のエネルギーが e の整数倍であると仮定し、半古典モデルを適用して導出
以下の議論は量子統計力学に基づいての説明

電磁波の状態密度 $Z(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu$

Planck分布から、振動数 ν をもつ光子の数は

$$\langle N_\nu \rangle = Z(\nu) \frac{1}{\exp(\beta h\nu) - 1}$$

エネルギーは

$$\langle E_\nu \rangle = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{h\nu^3}{\exp(\beta h\nu) - 1} \quad \text{Planckの法則}$$

$\beta h\nu \ll 1$ のとき:

$$\langle E_\nu \rangle \sim k_B T \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 \quad \text{Rayleigh-Jeansの公式}$$

高温あるいは光子エネルギーが十分小さいときの古典極限

$\beta h\nu \gg 1$ のとき:

$$\langle E_\nu \rangle \sim Z(\nu) \exp(-\beta h\nu) \quad \text{Wienの公式}$$

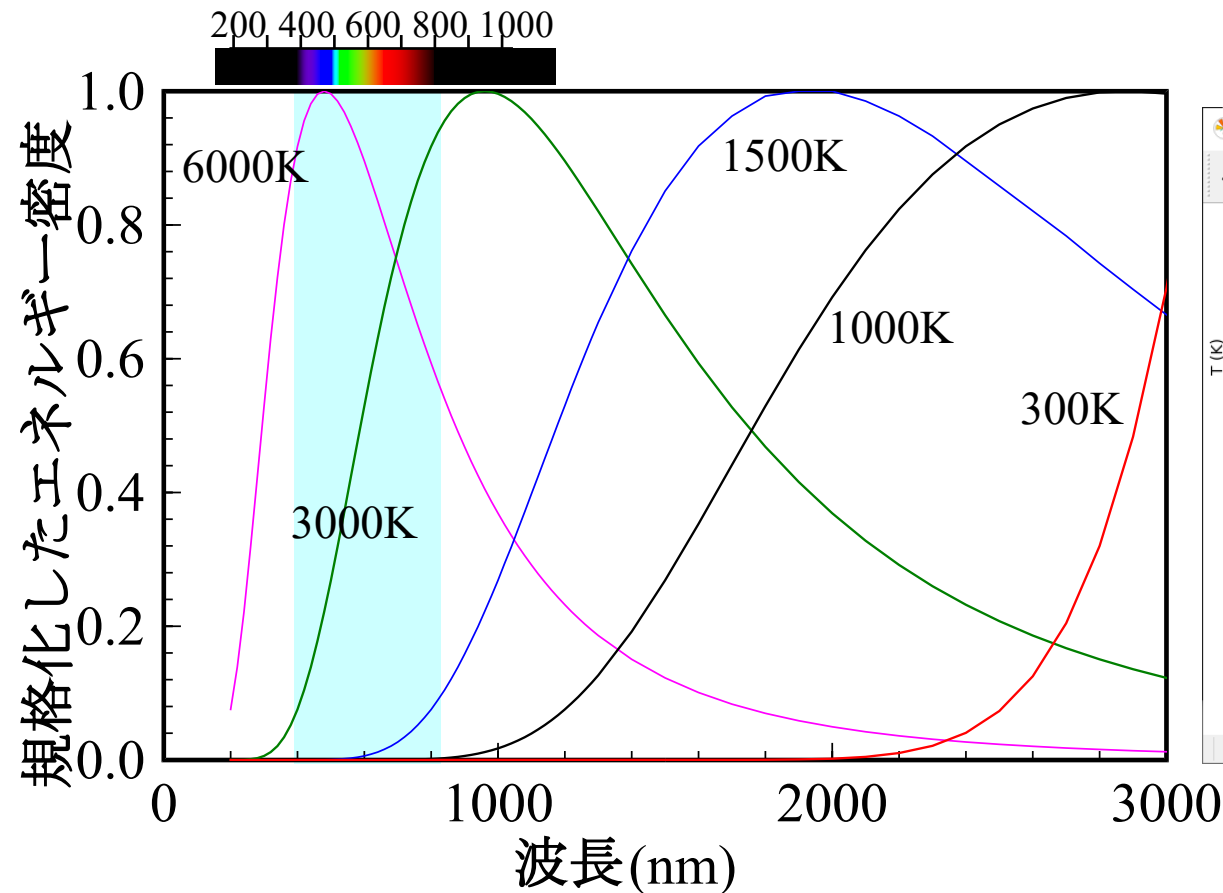
光子の粒子性を反映

$$U = \int \langle E_\nu \rangle dE_\nu = \int_0^\infty \frac{8\pi V}{c^3} \frac{h\nu^3}{\exp(\beta h\nu) - 1} dE_\nu = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k_B^4}{(hc)^3} V T^4 \quad \text{Stefan-Boltzmannの法則}$$

黒体放射スペクトルと放射温度計

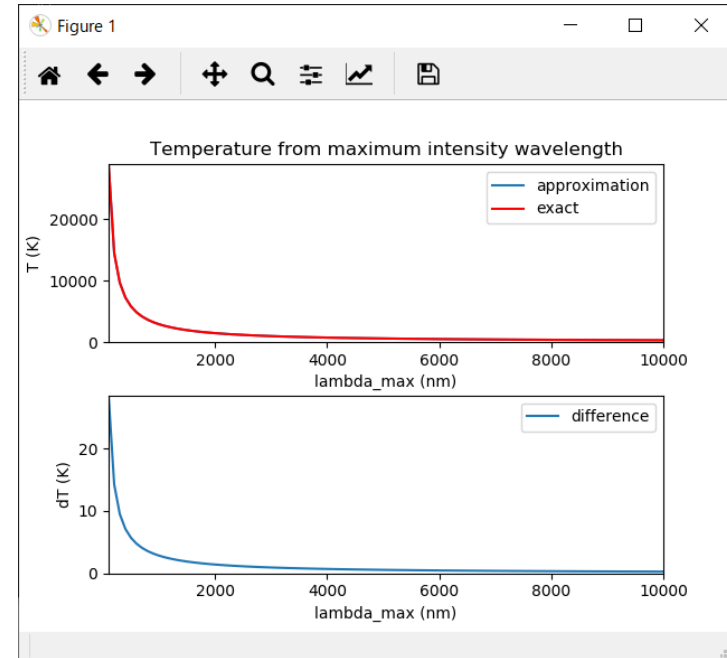
Planckの法則 $\langle E_\nu/V \rangle d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{\exp(\beta h\nu)-1} d\nu = \frac{8\pi}{\lambda^5} \frac{hc}{\exp(\beta hc/\lambda)-1} d\lambda$

$\frac{d\langle E_\lambda \rangle}{d\lambda} = \frac{\langle E_\lambda \rangle}{\lambda} \left(-5 + \frac{\beta hc/\lambda}{1-\exp(-\beta hc/\lambda)} \right) = 0 \Rightarrow \lambda_m T = hc / (4.97 k_B):$ ピーク波長から T がわかる



近似式の誤差:

`radiation_thermometer.py`



放射温度計の近似式: プログラム

厳密な式 $f(T) = -5 + \frac{\beta hc / \lambda_m}{1 - \exp(-\beta hc / \lambda_m)} = 0$ λ_m : ピーク波長

近似式 $T = hc / (4.97 k_B \lambda_m)$

厳密な式には解析解は得られない => コンピュータで数値解析

(準)Newton法で $f(T) = 0$ の解を求める

1. 真の解 T_{ex} に近い初期値 T_0 を与える。

2. $T_0 + dT$ が正しい解とすると、

$$f(T_0 + dT) = 0 \sim f(T_0) + dT f'(T_0) \Rightarrow dT = -f(T_0) / f'(T_0)$$

3. $T_1 = T_0 - f(T_0) / f'(T_0)$ として、2, 3 を繰り返す。

$|dT|$ が必要な精度以下になったら、解が得られたと判断する。

Newton法を使った python プログラムの概略: scipyモジュールの optimize.newton 関数

数値積分の講義資料: <http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/python/index-numericalanalysis.html>

```
from scipy import optimize
```

```
# scipy.optimizeモジュールを読み込む
```

```
def func(lm, T):
```

```
# f(T)の定義。λmも変数として与えている
```

```
    beta = 1.0 / kB / T
```

```
    bhcl = beta * h * c / (lm * 1.0e-9)
```

```
# 波長 lm は nm で与えているので、m に変換
```

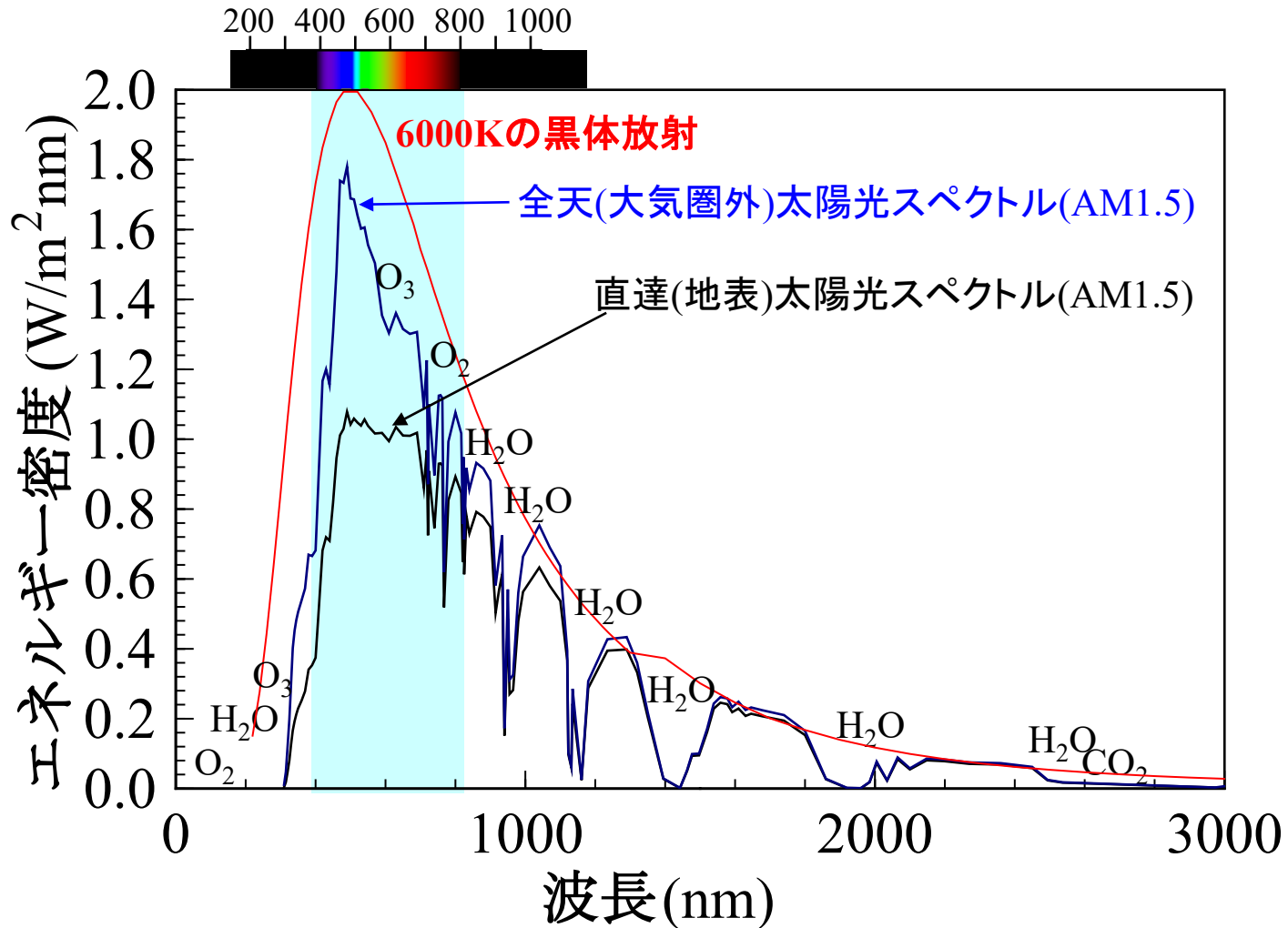
```
    return -5.0 + bhcl / (1.0 - exp(-bhcl))
```

```
Tapprox = h * c / 4.97 / kB / (lm * 1.0e-9)
```

```
# 初期値を近似式で計算
```

```
Texact = optimize.newton(lambda T: func(lm, T), Tapprox) # Newton法で解を計算
```

太陽光スペクトル: 黒体放射でよく説明できる



直達日射: 太陽から地表に直接入射する成分
散乱日射: 散乱されて地表に入射する成分
全天日射: 地表が受ける全ての日射

Fermi-Dirac統計の応用: 理想フェルミ気体

金属中の電子

§ 7.2 粒子数に対する表式: 状態密度

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

変数変換して、使いやすい形で平均を取ればいい: 以下は自由粒子の場合の例

$$\begin{aligned} P &= \sum_{k_x, k_y, k_z} P(k_x, k_y, k_z) f(k_x, k_y, k_z) = \int P(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) g(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \int P(k_x, k_y, k_z) f(k_x, k_y, k_z) g(k_x, k_y, k_z) dk_x dk_y dk_z \\ &= \int P(|\mathbf{k}|) f(|\mathbf{k}|) g'(|\mathbf{k}|) d|\mathbf{k}| = \int P(E) f(E) N(E) dE \end{aligned}$$

$g(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = g'(|\mathbf{k}|) d|\mathbf{k}| = N(e) de$ を満たす

$g'(|\mathbf{k}|)$ 波数に関する状態密度

$N(e)$ (エネルギーに関する) 状態密度

を求めておくと統計平均を取るのに便利。

§ 7.2 粒子数に対する表式 (状態密度関数)

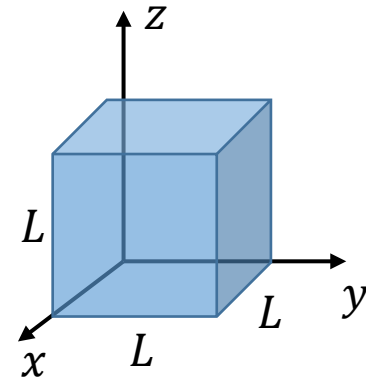
k 空間 (運動量空間): k_x, k_y, k_z を座標とする。

一辺 L の立方体に粒子が閉じ込められている場合を考える

波動関数 $\psi = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ の周期的境界条件

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, k_z = \frac{2\pi n_z}{L} \quad (7.37)$$

$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$



状態数の数え方: 1組の量子数 (n_x, n_y, n_z) で1つの状態が定まる

• 1つの量子状態が k 空間中で占める体積 $v_k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$

• 微小体積 $dk_x dk_y dk_z$ に含まれる粒子の状態の数

$$\bullet \Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \frac{dk_x dk_y dk_z}{v_k} = \frac{L^3}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{V}{(2\pi)^3} d\mathbf{k} \quad (7.38)$$

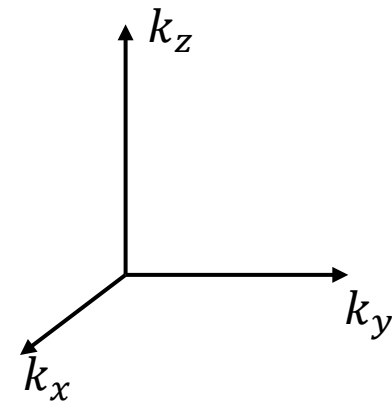
$$\bullet \text{粒子がスピン } S \text{ を持つ場合 (} 2S + 1 \text{ 倍する): } \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} d\mathbf{k}$$

$L \rightarrow \infty$ とする

• 不自然な境界条件は不要になる

• k_x, k_y, k_z は連続変数になる

• L は V として取り込まれているので (7.38) 式は変わらない



§ 7.2 粒子数に対する表式: 状態密度

$(\mathbf{k})d\mathbf{k} = g'(|\mathbf{k}|)d|\mathbf{k}| = N(e)de$ を満たす $g'(|\mathbf{k}|)$, $N(e)$ を求める。

自由粒子の場合:

$$k \text{ に関する状態密度 } g(\mathbf{k})d\mathbf{k} = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z \quad (7.38)$$

デカルト座標 \Rightarrow 極座標変換で

$$g(\mathbf{k})d\mathbf{k} = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} 4\pi |\mathbf{k}|^2 d|\mathbf{k}| \quad (7.38)$$

$$g'(|\mathbf{k}|) = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} 4\pi |\mathbf{k}|^2 \quad (\text{波数に関する状態密度})$$

$$\frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} 4\pi |\mathbf{k}|^2 d|\mathbf{k}| = N(e)de \quad (9.40)$$

$$N(e) = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} 4\pi |\mathbf{k}|^2 \frac{d|\mathbf{k}|}{de} \quad (9.40)$$

自由粒子のエネルギー $e = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ から、 $\frac{d|\mathbf{k}|}{de} = \left(\frac{\hbar^2}{m} |\mathbf{k}|\right)^{-1}$

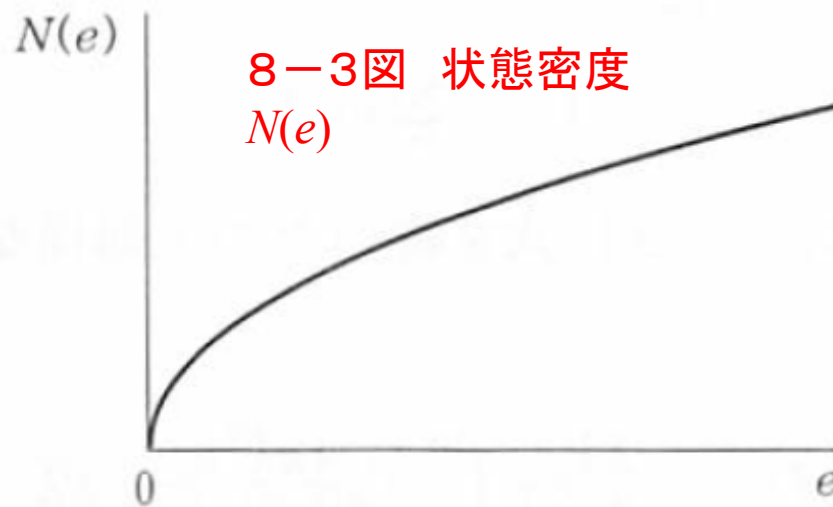
$$(2S+1)V \frac{4\pi m}{(2\pi)^3 \hbar^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} e\right)^{1/2} de = N(e)de \quad (9.40)$$

$$N(e) = (2S+1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{e} \quad (9.41) \text{ エネルギーに関する状態密度}$$

§ 8.1 Fermi-Dirac分布関数: 状態密度

$$\begin{aligned}
 k \text{に関する状態密度 } g(k)dk &= (2S + 1) \frac{V}{(2\pi)^3} dk \\
 &= (2S + 1) \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi |k|^2 d|k|
 \end{aligned} \tag{7.38}$$

$$e \text{に関する状態密度 } N(e) = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{e} \tag{9.41}$$



エネルギー E_F までの電子密度:

$$N = \int_{-\infty}^{E_F} N(e) f(e) de \tag{8.8}$$

0 K の場合 ($f(e) = 1$ @ $e < E_F$, $f(e) = 0$ if $e > E_F$)

$$N = \int_0^{E_F} N(e) de = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \frac{2}{3} E_F^{3/2} = \frac{2}{3} N(E_F) E_F$$

§ 8.1 Fermi-Dirac分布関数: 粒子数

$$f(e_i) = \frac{1}{\exp(\beta(e-\mu))+1} \quad (8.5)$$

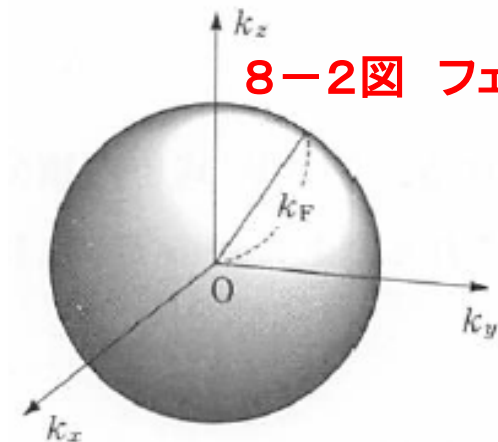
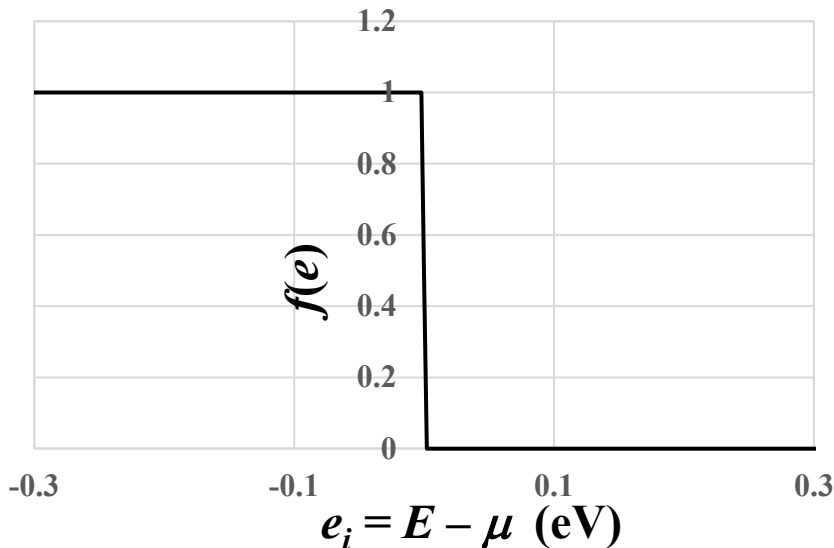
電子の化学ポテンシャル μ を特に「Fermiエネルギー／Fermi準位 E_F 」と呼ぶ
 (注意: 計算物理では 0 K での電子の μ を Fermiエネルギーと呼ぶ)

絶対零度での $f(e_i)$

$$f(e_i) = \begin{cases} 0 & (e > \mu = E_F) \\ 1/2 & (e = \mu = E_F) \\ 1 & (e < \mu = E_F) \end{cases} \quad (8.9)$$

絶対零度では8-2図のように、
電子は k_F 以下の状態をすべて占有している

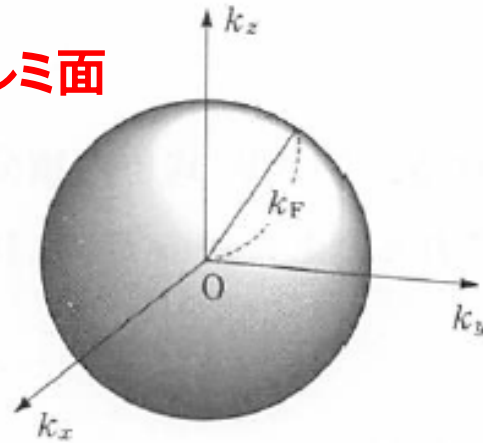
Fermi面: k 空間で k_F が作る表面



8-2図 フェルミ面

§ 8.1 Fermi-Dirac分布関数: 粒子数

8-2図 フェルミ面



絶対零度で k_F 以下は電子が占有している。全電子数 N は ($S = 1/2$ として)

$$N = N(k_F) = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^2} \int f(k) 4\pi |k|^2 dk = \frac{V}{\pi^2} \int_0^{k_F} k^2 dk = \frac{V}{3\pi^2} k_F^3 \quad (8.10,11)$$

$$k_F = (3\pi^2 N/V)^{1/3} \quad (8.12)$$

k_F : Fermi波数 $v_F = \hbar k_F/m$: Fermi速度

$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2$: Fermiエネルギー $T_F = E_F/k_B$: Fermi温度

銀の値 $k_F = 1.2 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$ $v_F = 1.4 \times 10^6 \text{ m/s}$
 $E_F = 5.5 \text{ eV}$ $T_F = 6.4 \times 10^4 \text{ K}$ (8.16)

★ 金属中の電子は熱エネルギー $k_B T \sim 26 \text{ meV} @ 300\text{K}$ よりはるかに大きいエネルギーをもつ

§ 8.4 有限温度での粒子数、エネルギー

波数 k に関する表式

$$e(k) = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \tag{8.27}$$

$$N = \frac{2V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty k^2 \frac{1}{\exp(\beta(e(k)-\mu))+1} dk \tag{8.26}$$

$$U = \frac{2V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty e(k) k^2 \frac{1}{\exp(\beta(e(k)-\mu))+1} dk \tag{8.30}$$

状態密度の「密度」は
体積当たり状態数の
エネルギー密度

エネルギーに関する表式

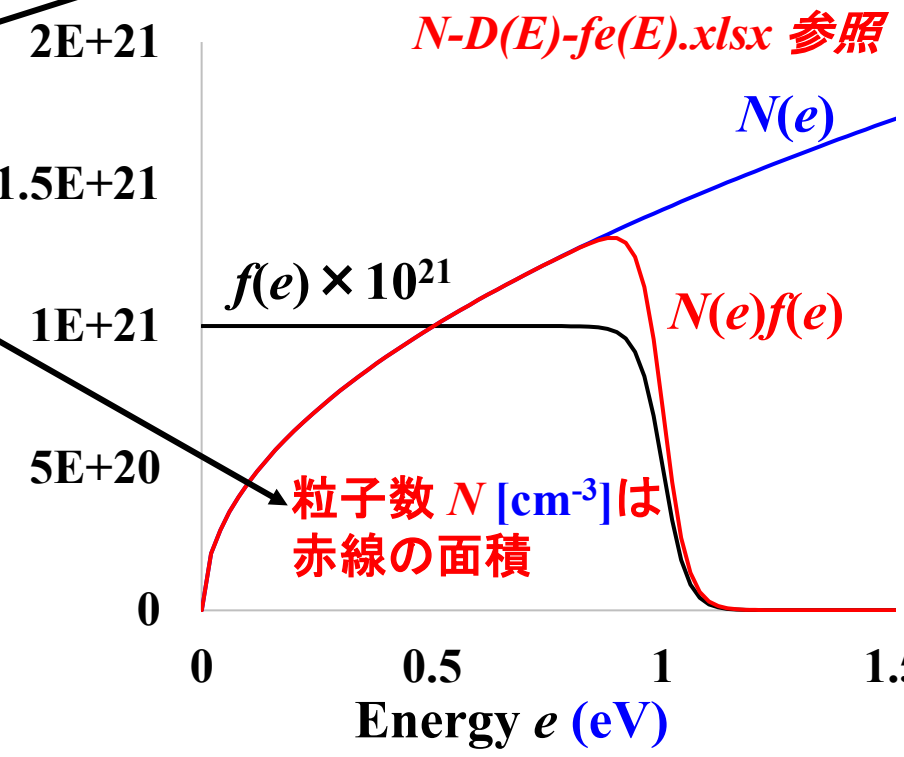
$$N(e) = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{e} \tag{8.32}$$

$$N = \int_0^\infty N(e) f(e) de \tag{8.32}$$

$$U = \int_0^\infty e N(e) f(e) de \tag{8.33}$$

$$f(e) = \frac{1}{\exp(\beta(e-\mu))+1} \tag{8.34}$$

Density of states (cm⁻³eV⁻¹)



金属の電子密度の計算: 注意とプログラム

問題点: $N(e)f(e)$ の積分

- ・ 積分範囲が広い $E = 0 \sim E_F + \alpha k_B T \sim$ 数 eV (精度は $\exp(-\alpha)$ 程度)
 - ・ 精度が重要な領域は E_F 近傍の $\alpha k_B T \sim 0.1$ eV 程度
 - ・ 数値積分では、関数が急激に変化する領域 (E_F 近傍) で被積分変数の分割幅 ΔE を細かく切る必要がある ($\alpha k_B T$ を100分割、1 meV程度)
=> 全積分領域 $E = 0 \sim E_F + \alpha k_B T$ で同じ ΔE を使うのは効率が悪い
- => **積分区間を分割する** ($0 \sim E_F - \alpha k_B T$ の区間は $N(e)$ の解析積分を使っても良い)
- ・ **精度指定・精度保証のあるライブラリを使うのが望ましい**
python の `integrate.quad` 関数で、`epsrel` 変数を指定する。

プログラム: N-integration-metal.py

実行法: `python N-integration-metal.py 300 5.0`

温度300K、 $E_F = 5.0$ eVで、異なる領域について、300回同じ数値積分する時間を計測。

精度 8桁 (`epsrel = 1e-8`)、 $\alpha = 6$ の場合:

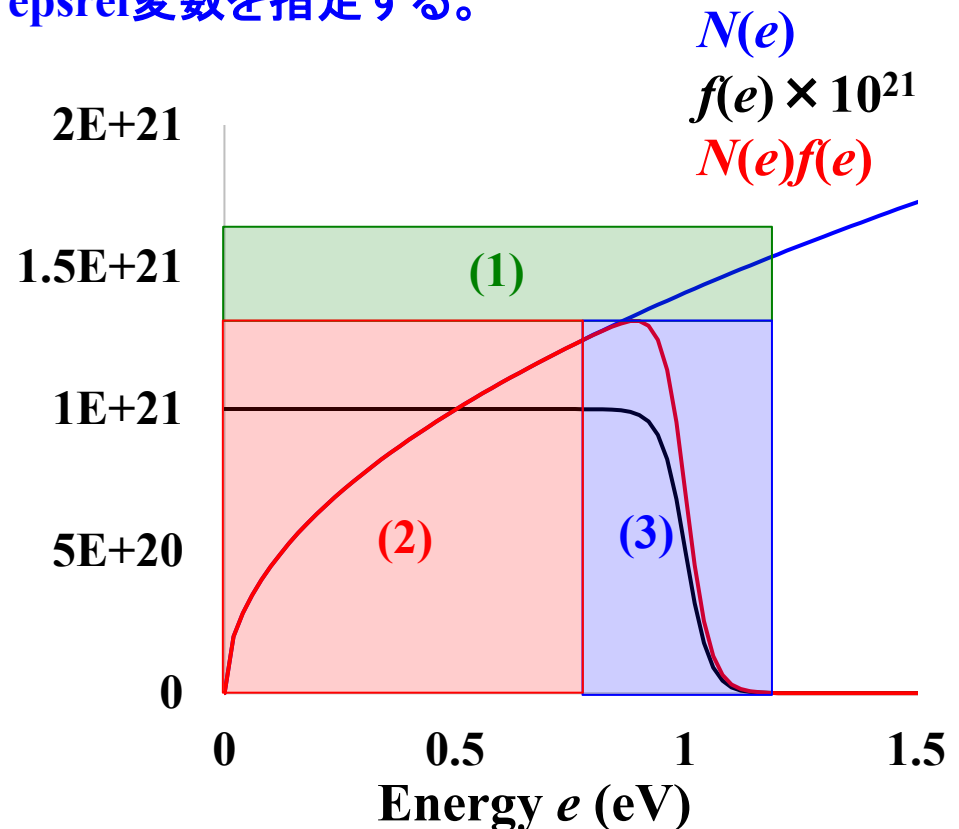
積分範囲 **300回の計算時間**

(1) $0 \sim E_F + \alpha k_B T$ **0.109 秒**

(2) $0 \sim E_F - \alpha k_B T$ **0.063 秒**

(3) $E_F - \alpha k_B T \sim E_F + \alpha k_B T$ **0.016 秒**

分割して和を取るほうが30%ほど早い
(2) で解析積分を使えば、10倍速くなる



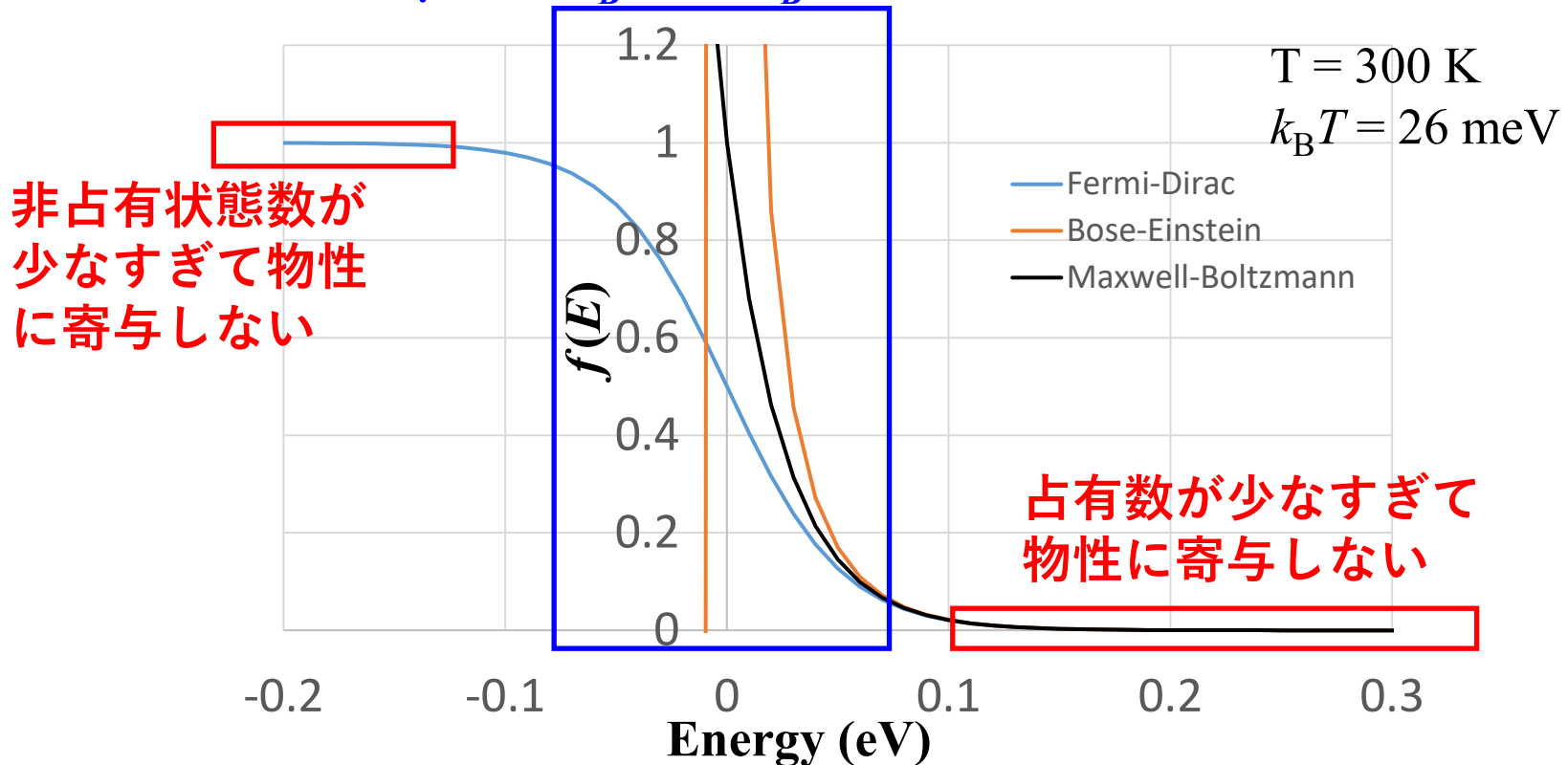
統計分布と物性

FD分布: $f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1}$ BE分布: $f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] - 1}$

$(E - \mu) / k_B T \gg 1$ の場合: Maxwell-Boltzmann近似に漸近 (古典領域)

$$f(E) = \exp[-(E - \mu)/k_B T]$$

占有粒子が非占有状態に励起され、物性に寄与:
 μ から $k_B T \sim 3k_B T$ 程度のエネルギー範囲



典型金属の電子比熱: 直観的な計算

キッテル、固体物理学入門 第8版, p.150

熱励起に関与できる電子は、状態密度 $N(e)$ のうち E_F 付近の $k_B T$ 程度の幅を持った電子だけ。その数はだいたい、 $n = N(E_F)k_B T$

(状態密度の単位は 数/エネルギーであることを思い出すこと)

それよりも深いエネルギーを持つ電子の全エネルギーはほぼ一定 U_0 として、 $n = N(E_F)k_B T$ 個の電子がそれぞれ $k_B T$ の過剰エネルギーを持つとすると、電子系の全エネルギーは

$$U \sim N(E_F)(k_B T)^2 + U_0$$

定積モル比熱は

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \sim 2N(E_F)k_B^2 T \quad \text{低温の電子比熱は } T^1 \text{ に比例する}$$

⇔ 低温の格子比熱は T^3 に比例する

$$N = \frac{2}{3}N(E_F)k_B T_F \text{ から } C_V \propto N \frac{T}{T_F}$$

- ・ E_F 近傍の熱エネルギーの範囲にある電子だけが C_V に寄与する
- ・ この電子の割合は全体の T/T_F 程度

§ 8.6 電子比熱: 実験と解釈

直観的な計算結果: $C_V \sim 2N(E_F)k_B^2 T$

正確な計算の解: $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\pi^2}{3} N(E_F)k_B^2 T$ (8.54, 8.65)

係数が少し異なるが、定性的に一致

金属の電子比熱 $C_V = \gamma T$ (8.67)

Debyeモデルの格子比熱 (9.27) と合わせて

$$C_V = \gamma T + \frac{12R\pi^4}{5\theta_D^3} T^3 = \gamma T + AT^3 \quad (8.68)$$

実験での比較では

$$C_V/T = \gamma + AT^2 \quad (8.69)$$

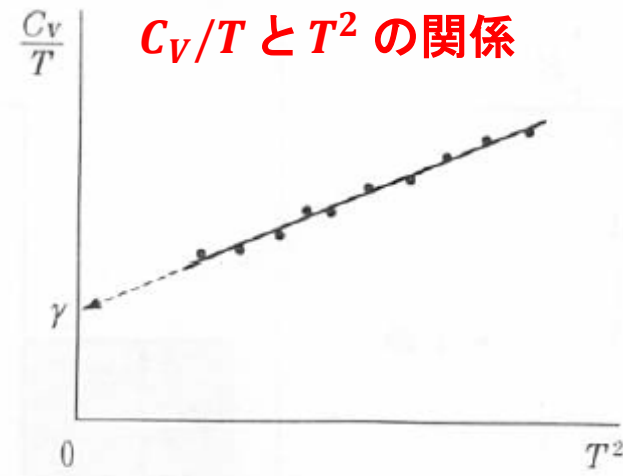
とし、 C_V/T を AT^2 に対してプロットし、直線の切片と傾きから γ と A を決定する

電子の有効質量を m^* (m_e : 電子の静止質量) として

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\pi^2}{3} N(E_F)k_B^2 = \frac{k_B^2 m}{3\hbar^2} k_F \\ &= 6.4 \times 10^{-4} \frac{m^*}{m_e} \text{ J/K}^2 \text{ mol} \end{aligned}$$

から、有効質量がわかる

8-5図
 C_V/T と T^2 の関係



典型金属の常磁性磁化率: Pauli常磁性

キッテル固体物理学入門 第8版

磁性の種類:

- ・ 常磁性: 磁場 B を印加すると B 方向に 比例して磁化 M が発生する $M = \chi B$
- ・ 反磁性: 磁場 B を印加すると B と逆方向に比例して磁化 M が発生する $M = -\chi B$
- ・ 強磁性: 磁場 B を印加しなくても自発磁化 M_0 があり、 B を反転させると M_0 も反転する $M = M_0 + \chi B$

磁場 B を印加下の自由電子: $T \ll T_F$ として $f(e) = 1$ ($e < E_F$) とする

↑向きの磁気モーメント $+\mu$ のスピンをもつ電子のエネルギーは μB だけ安定化し、

↓向きの磁気モーメント $-\mu$ のスピンをもつ電子のエネルギーは μB だけ不安定化する

$$\uparrow \text{向きスピンの数 } N_{\uparrow} = \int_0^{E_F + \mu B} N(e) de \sim \int_0^{E_F} N(e) de + \mu B N(E_F)$$

$$\downarrow \text{向きスピンの数 } N_{\downarrow} = \int_0^{E_F - \mu B} N(e) de \sim \int_0^{E_F} N(e) de - \mu B N(E_F)$$

$$\text{全磁気モーメント } M = \mu(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) \sim 2\mu^2 N(E_F) B$$

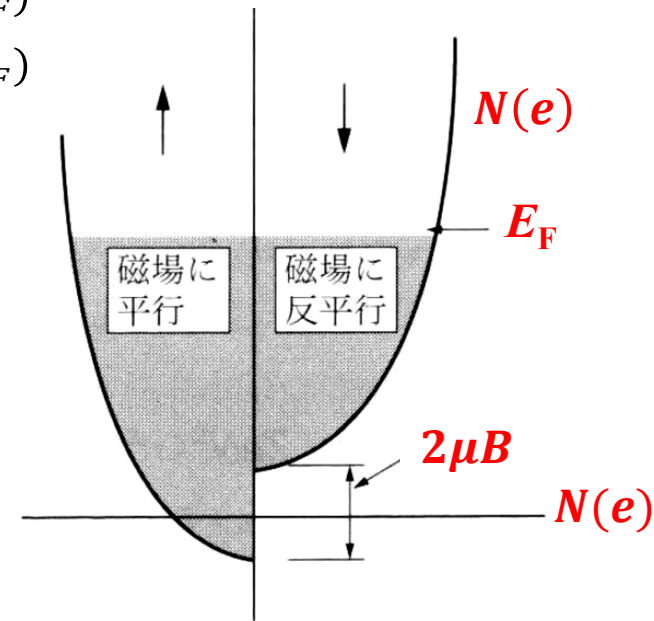
電子が $S = 1/2$, 磁気モーメントが $\mu = S\mu_0 = 1/2\mu_0$ であることと

$$N(E_F) = (2S + 1) \frac{3N}{2k_B T_F} \text{ から}$$

$$M = \frac{3N\mu_0^2}{2k_B T_F} B \quad \text{Pauliのスピン磁化率}$$

説明は飛ばすが、自由電子は同時に反磁性を示す

$$M_L = -\frac{1N\mu_0^2}{2k_B T_F} B \quad \text{Landauの反磁性スピン磁化率}$$



§ 8.6 金属の電子比熱: 正確な計算

まず、 μ の T 依存性をもとめる

0 Kにおける μ を μ_0 とする。

$$N = \int_0^{\mu_0} N(e) de \quad (8.56)$$

有限温度での Taylor 展開 (Sommerfeld 展開)

$$\int_0^{\infty} g(e)f(e) de = \int_0^{\mu} g(e)de + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + O(T^4) \quad (8.53)$$

温度 T における電子数 $N \Rightarrow \mu$ の温度依存性

$$N = \int_0^{\infty} N(e)f(e) de \sim \int_0^{\mu} N(e) de + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(\mu) \quad (8.55)$$

$$\int_0^{\mu} N(e) de = \int_0^{\mu_0} N(e) de + \int_{\mu_0}^{\mu} N(e) de \sim N + (\mu - \mu_0)N(\mu_0)$$

$$(8.55) \text{ に代入して } N \sim N + (\mu - \mu_0)N(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(\mu)$$

$$\mu - \mu_0 = -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(\mu)/N(\mu_0) \quad (8.57)$$

$O(T^4)$ の精度で $N'(\mu) \sim N'(\mu_0)$ と近似できるので、

$$\ast \mu - \mu_0 = -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(\mu_0)/N(\mu_0) \quad (8.58)$$

金属の E_F の計算: プログラム

方針: 有限温度 T における $N(e)f(e, E_F)$ を $E = 0 \sim \infty$ (実際には $E_F + \alpha k_B T$) で行い、電子密度 N に等しくなる $E_F(T)$ を求める。

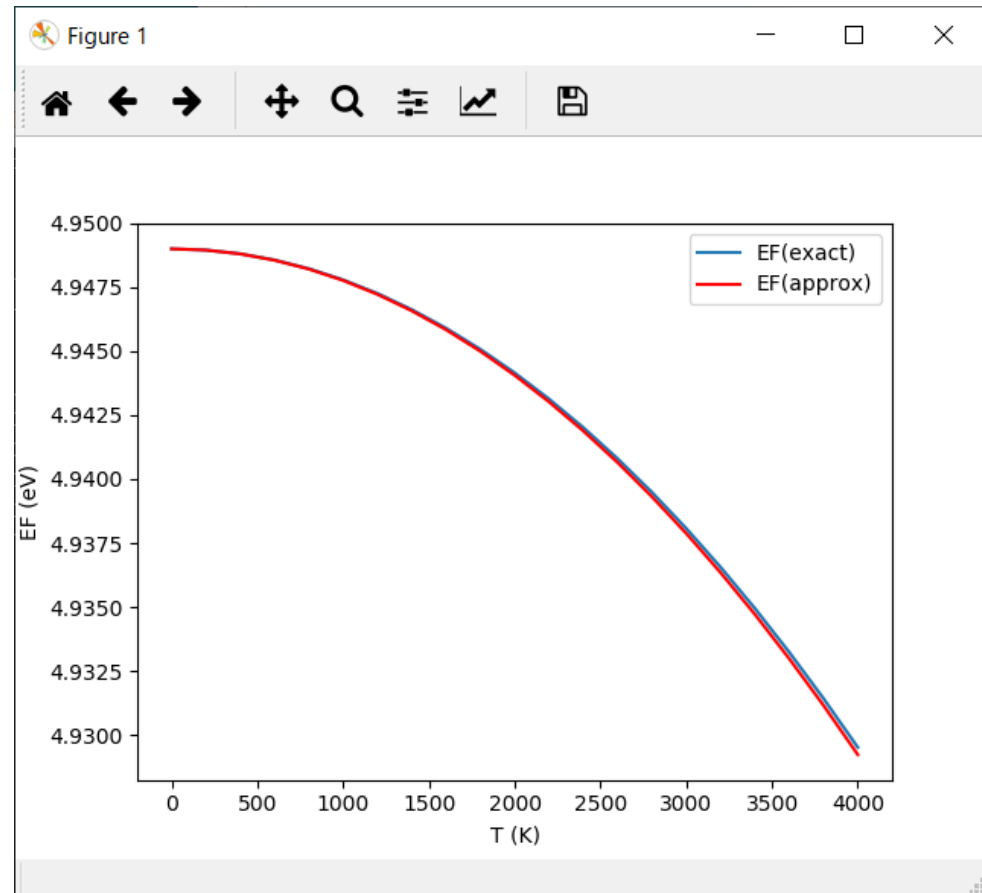
$E_F(T)$ の初期値として 0K の $E_F(0)$ を用いることで、Newton法でも安定して計算ができる。

近似式 $E_F(T) = E_F(0) - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(E_F(0)) / N(E_F(0))$ と比較する。

プログラム: ef-t-metal.py

実行法: python ef-t-metal.py

T (K)	E_F (Newton法, eV)	E_F (近似式, eV)
0	4.948988	4.948988
600	4.948554	4.948544
1200	4.947248	4.947211
1800	4.945069	4.944990
2400	4.942013	4.941880
3000	4.938075	4.937882
3600	4.933247	4.932994
4000	4.929529	4.929243



§ 8.5 Sommerfeld展開

$$f(e) = \frac{1}{e^{\beta(e-\mu)} + 1}$$

$$f'(e) = -\beta \frac{e^{\beta(e-\mu)}}{(e^{\beta(e-\mu)} + 1)^2}$$

$I = \int_0^\infty g(e) f(e) de$ $g(e)$ は必要階の微分可能、 $g(e)f(e) \rightarrow 0$ ($e \rightarrow \pm\infty$)

$$G(e) = \int g(e) de$$

部分積分 $I = G(e)f(e)|_0^\infty - \int_0^\infty G(e)f'(e)de = -\int_0^\infty G(e)f'(e)de$ (8.38,39)

$T \ll T_F$ の場合、 $-f'(e)$ は μ 近傍で鋭いピークをもつ ($T \rightarrow 0$ で δ 関数)。

$$G(e) = G(\mu) + (e - \mu)G'(\mu) + \frac{(e - \mu)^2}{2} G''(\mu) + \dots$$

§ 8.5 Sommerfeld展開

$$I = \int_0^\infty g(e)f(e) de = -G(\mu) \int_0^\infty f'(e)de - G'(\mu) \int_0^\infty (e - \mu)f'(e)de - \frac{1}{2}G''(\mu) \int_0^\infty (e - \mu)^2 f'(e)de \dots \quad (8.41)$$

$$\int_0^\infty f'(e)de = -1$$

$$\int_0^\infty (e - \mu)f'(e)de = - \int_{-\beta\mu}^\infty \frac{t}{\beta} \frac{e^t}{(e^t+1)^2} dt \sim - \int_{-\infty}^\infty \frac{t}{\beta} \frac{e^t}{(e^t+1)^2} dt = 0 \quad (8.42)$$

$$\int_0^\infty (e - \mu)^2 f'(e)de \sim - \frac{1}{\beta^2} \int_{-\infty}^\infty \frac{t^2 e^t}{(e^t+1)^2} dt = - \frac{2}{\beta^2} \int_0^\infty \frac{t^2 e^t}{(e^t+1)^2} dt \quad (8.44)$$

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \frac{t^2 e^t}{(e^t+1)^2} dt &= \int_0^\infty \frac{t^2 e^{-t}}{(e^{-t}+1)^2} dt = \int_0^\infty t^2 (e^{-t} - 2e^{-2t} + 3e^{-3t} - 4e^{-4t} + \dots) dt \\ &= 2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} + \frac{1}{3^2} - \dots \right) = \frac{\pi^2}{6} \quad (8.44) \end{aligned}$$

Sommerfeld展開

$$\int_0^\infty g(e)f(e) de \sim G(\mu) - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 G''(\mu) \dots \quad (8.52)$$

Fermi分布関数のMaclaurin展開

半導体の電子物性工学

$$f(x) = \frac{1}{e^{x+1}}$$

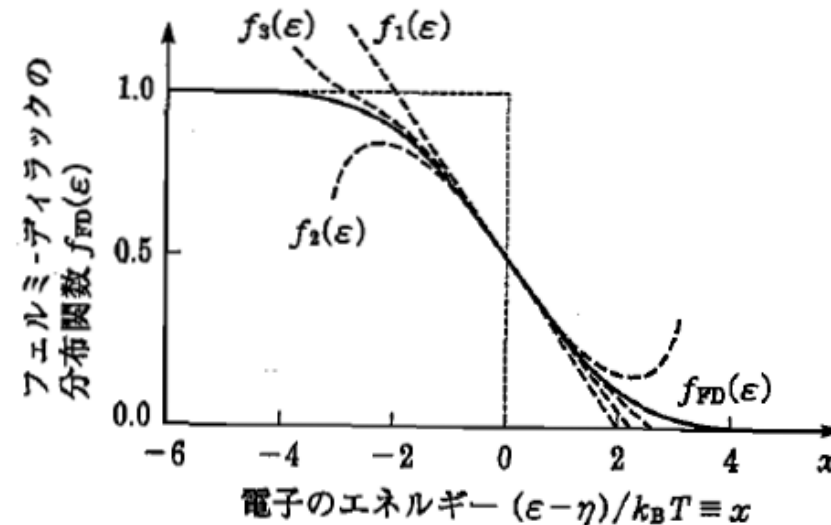
$$f(x) = f(0) + \frac{1}{1!}f^{(1)}(0)x + \frac{1}{2!}f^{(2)}(0)x^2 + \frac{1}{3!}f^{(3)}(0)x^3 + \frac{1}{4!}f^{(4)}(0)x^4 \dots$$

$$f^{(1)}(x) = -\frac{e^x}{(e^{x+1})^2} \qquad f^{(1)}(0) = -\frac{1}{4}$$

$$f^{(2)}(x) = 2\frac{e^{2x}}{(e^{x+1})^3} + f^{(1)}(x) \qquad f^{(2)}(0) = 0$$

$$f^{(3)}(x) = -6\frac{e^{3x}}{(e^{x+1})^4} + 4\frac{e^{2x}}{(e^{x+1})^3} + f^{(2)}(x) \qquad f^{(3)}(0) = 1/8$$

$$f(x) = \frac{1}{2} - \frac{1}{4}x + \frac{1}{48}x^3 - \frac{1}{64}x^5 + \dots$$



§ 8.6 電子比熱: 内部エネルギー

$$\int_0^\infty g(e)f(e) de = \int_0^\mu g(e)de + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + O(T^4) \quad (8.53)$$

内部エネルギー

$$U = \int_0^\infty eN(e)f(e) de \sim \int_0^\mu eN(e) de + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{d}{de} [eN(e)]_{e=\mu} \quad (8.59)$$

$$= \int_0^{\mu_0} eN(e) de + \int_{\mu_0}^\mu eN(e) de + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [N(\mu) + \mu N'(\mu)]$$

$$\sim U_0 + (\mu - \mu_0)\mu_0 N(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [N(\mu_0) + \mu_0 N'(\mu_0)] \quad (8.60)$$

$$U_0 = \int_0^{\mu_0} eN(e) de = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} 4\pi k^2 dk = \frac{V\hbar^2 k_F^5}{10\pi^2 m} \quad (8.62)$$

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, k_F^3 = 3\pi^2 \frac{N}{V} \text{ を使って}$$

$$\text{自由電子のエネルギー密度 } U_0/N = \frac{3}{5} E_F \quad (8.63)$$

§ 8.6 電子比熱

$$U \sim U_0 + (\mu - \mu_0)\mu_0 N(\mu_0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [N(\mu_0) + \mu_0 N'(\mu_0)] \quad (8.60)$$

$$\mu - \mu_0 = -\frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(\mu_0)/N(\mu_0) \quad (8.58)$$

$$U \sim U_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N(\mu_0) \quad (8.64)$$

定積比熱

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(\mu_0) T \quad (8.54, 8.65)$$

金属の電子比熱 $C_V = \frac{k_B^2 m}{3\hbar^2} k_F T = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 N(\mu_0) T = \gamma T$ (8.67)

$$N(\mu_0) = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{\mu_0}, \quad E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}, \quad k_F^3 = 3\pi^2 \frac{N}{V}$$

$$N(\mu_0) = \frac{k_B^2 m}{3\hbar^2} V k_F, \quad \gamma = \frac{k_B^2 m}{3\hbar^2} V k_F$$

銀の場合、 $k_F = 1.20 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$, $V = 10.3 \times 10^{-6} \text{ m}^{-3}$

$$\gamma = 6.4 \times 10^{-4} \text{ J/K}^2 \text{ mol} \quad (m \text{ が電子の静止質量 } m_e \text{ の場合}) \quad (8.70)$$

$$\gamma = 6.4 \times 10^{-4} m^*/m_e \text{ J/K}^2 \text{ mol} \quad (\text{電子の有効質量 } m^* \text{ を考慮})$$

Fermi-Dirac統計の応用: 理想フェルミ気体

金属中の電子

§ 8.7 熱電子放出: 電子銃

光電効果 固体内の電子が
光子エネルギー $h\nu$ を
受け取って固体外部に
放出される

$W = E_{vac} - E_F$: 仕事関数
固体から電子を放出
させるのに必要な
最小エネルギー

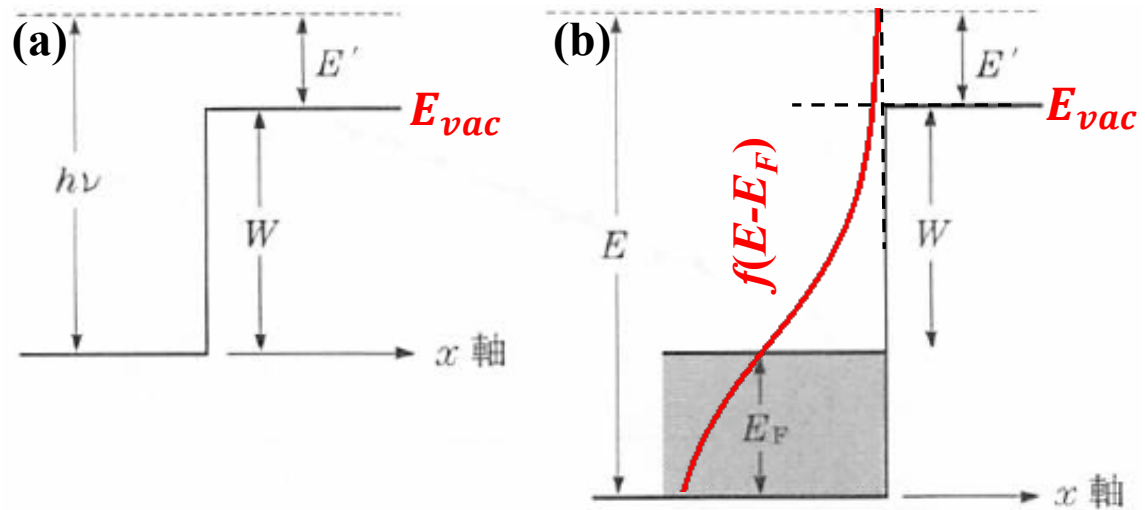
熱電子放出 固体内の電子が
熱エネルギーを
受け取って固体外部に
放出される

熱電子放出の条件: 電子エネルギー E が真空準位 E_{vac} より高い

$$E > E_{vac} = E_F + W$$

真空準位 E_{vac} : 他の物質から無限遠離れて静止した電子のエネルギー準位

8-6図 (a) 光電効果と (b) 熱電子放出の電子構造



熱電子放出

$$N_{\rightarrow} = \int_{E_{vac}}^{\infty} D(E) f(E) dE$$

$$N_{\leftarrow} = 0$$

$$N_{\rightarrow}, e^-, v_x$$

E_{vac} : 真空準位

x

W

$f(E)$

E_F

金属

金属=>真空の電流

N_{\rightarrow} の電子が ev_x で寄与

真空=>金属の電流

真空中に電子がないので、 $N_{\leftarrow} = 0$

※ 電流は電子密度の差によって流れる
拡散電流

⇔ 電界で流れる電流: ドリフト電流

§ 8.7 熱電子放出

k に関する状態密度 ($S = 1/2$) $g(\mathbf{k})d\mathbf{k} = \frac{2V}{(2\pi)^3} d\mathbf{k}$ (7.38)

運動量 $\mathbf{p} \sim \mathbf{p} + d\mathbf{p}$ 中の電子数は Fermi 分布 $f(\mathbf{p})$ を使って

$$\frac{2V}{h^3} f(\mathbf{p})d\mathbf{p} \quad (8.75)$$

体積 V を一般化し、 $\mathbf{r} \sim \mathbf{r} + d\mathbf{r}$ 中にある電子を考える ($V \Rightarrow d\mathbf{r}$)

$$\frac{2}{h^3} f(\mathbf{p})d\mathbf{p}d\mathbf{r} \quad (8.76)$$

固体の表面が y - z 面内にあるとすると、 x 方向に正の速度 v_x をもつ電子が外部に放出され、負の速度 v_x をもつ電子は吸収される。

表面積 dS から単位時間に放出される電子数は

$$\frac{2}{h^3} v_x f(\mathbf{p})dSd\mathbf{p} \quad (8.77)$$

$v_x < 0$ のときはこの値は負になって吸収される電子数になるので、

v_x を $0 \sim \infty$ で積分すれば、放出される正味の電子数になる。

電気素量 e をかけて単位面積当たりの電流密度にすると

$$j_x = \frac{2e}{h^3} \int v_x f(\mathbf{p})d\mathbf{p} \quad (8.80)$$

§ 8.7 熱電子放出

$$j_x = \frac{2e}{h^3} \int v_x f(\mathbf{p}) d\mathbf{p} \quad (8.80)$$

電子が外部に放出されたとき、 v_y, v_z は変わらないとすると、外部に電子が放出される条件は

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = E_F + W + \frac{p_x'^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \quad (8.80a)$$

(8.80)の右辺の積分は次の範囲でとる

$$E_x = \frac{p_x^2}{2m} = E_F + W + \frac{p_x'^2}{2m} > E_F + W \quad (8.80a)$$

$$j_x = \frac{2e}{h^3} \int v_x f(\mathbf{p}) dp_x dp_y dp_z = \frac{2e}{h^3} \int f(\mathbf{p}) dE_x dp_y dp_z \quad (8.80)$$

E に関する積分範囲は

$$E > E_F + W + \frac{p_y^2 + p_z^2}{2m} = E_1 \quad (8.81)$$

$$j_x = \frac{2e}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \int_{E_1}^{\infty} \frac{1}{\exp[\beta(E-\mu)]+1} dE \quad (8.82)$$

§ 8.7 熱電子放出

$$j_x = \frac{2e}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \int_{E_1}^{\infty} \frac{1}{\exp[\beta(E-\mu)]+1} dE \quad (8.82)$$

$$\begin{aligned} \int_{E_1}^{\infty} \frac{1}{\exp[\beta(E-\mu)]+1} dE &= \int_{E_1}^{\infty} \frac{\exp[-\beta(E-\mu)]}{\exp[-\beta(E-\mu)]+1} dE = -\frac{1}{\beta} \ln[e^{-\beta(E_1-\mu)} + 1] \Big|_{E_1}^{\infty} \\ &= \frac{1}{\beta} \ln[e^{-\beta(E_1-\mu)} + 1] \end{aligned} \quad (8.83)$$

$$j_x = \frac{2e}{\beta h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \ln(e^{-X} + 1) \quad (8.83)$$

$$X = \beta(E_1 - \mu) = \beta \left(E_F - \mu + W + \frac{p_y^2 + p_z^2}{2m} \right) \quad (8.85)$$

$T \ll T_F$ では $E_F \sim \mu$ なので、

$$X = \beta \left(W + \frac{p_y^2 + p_z^2}{2m} \right) \quad (8.85a)$$

一般に仕事関数 W は数 eV、 $W \gg k_B T$ ($k_B T$ は 2000K でも 0.2 eV 程度) なので、 $X \gg 1$ 、 $\ln(e^{-X} + 1) \sim e^{-X}$ と近似できる (Boltzmann 近似)

$$\int_{E_1}^{\infty} \frac{1}{\exp[\beta(E-\mu)]+1} dE \sim \int_{E_1}^{\infty} \exp[-\beta(E-\mu)] dE = \frac{1}{\beta} e^{-\beta(E_1-\mu)} \quad (8.83)$$

§ 8.7 熱電子放出

$$j_x = \frac{2e}{h^3} \int v_x f(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \frac{2e}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z \int_{E_1}^{\infty} \frac{1}{\exp[\beta(E-\mu)]+1} dE \quad (8.82)$$

$$\sim \frac{2ek_B T}{h^3} e^{-\beta W} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_y^2}{2m}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{p_z^2}{2m}} dp_z$$

$$|j_x| = AT^2 e^{-\frac{W}{k_B T}} \quad \text{Richardson-Dashmannの式} \quad (8.87)$$

$$A = \frac{4\pi m_e k_B^2}{h^3} = 120.17 \text{ A}/(\text{cm}^2 \text{K}^2) \quad \text{Richardson-Dashman定数}$$

電子の有効質量 m^* を使うと

$$A^* = \frac{4\pi m^* k_B^2}{h^3} = 120.17 \frac{m^*}{m_e} \text{ A}/(\text{cm}^2 \text{K}^2) \quad \text{有効Richardson-Dashman係数}$$

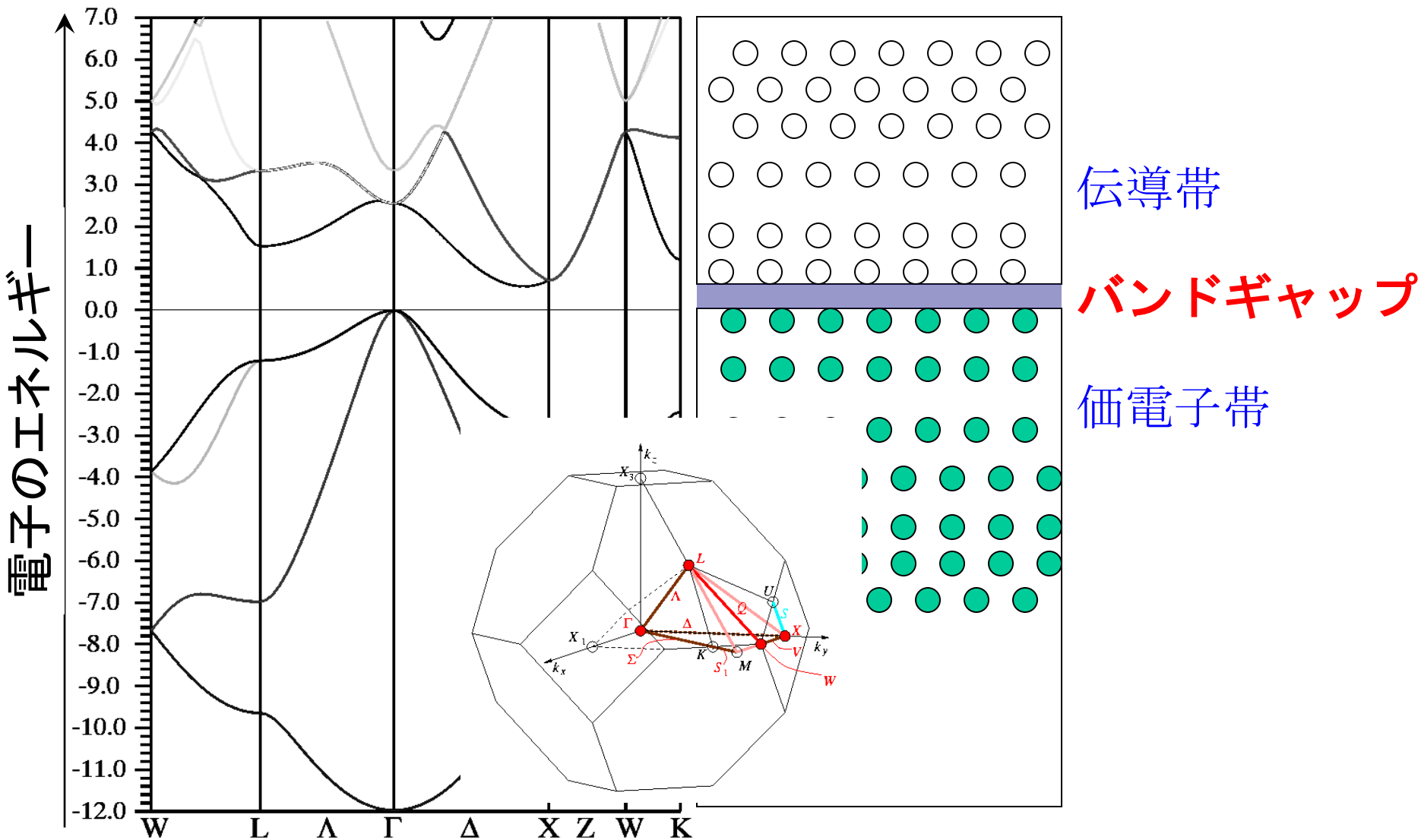
8-1表 A と W に対する実験値

	A (A/cm ² ·K ²)	W (eV)	W (eV, 光電効果)
W	75	4.5	4.49
Ta	55	4.2	4.16
Cs	160	1.8	2.14 ± 0.05

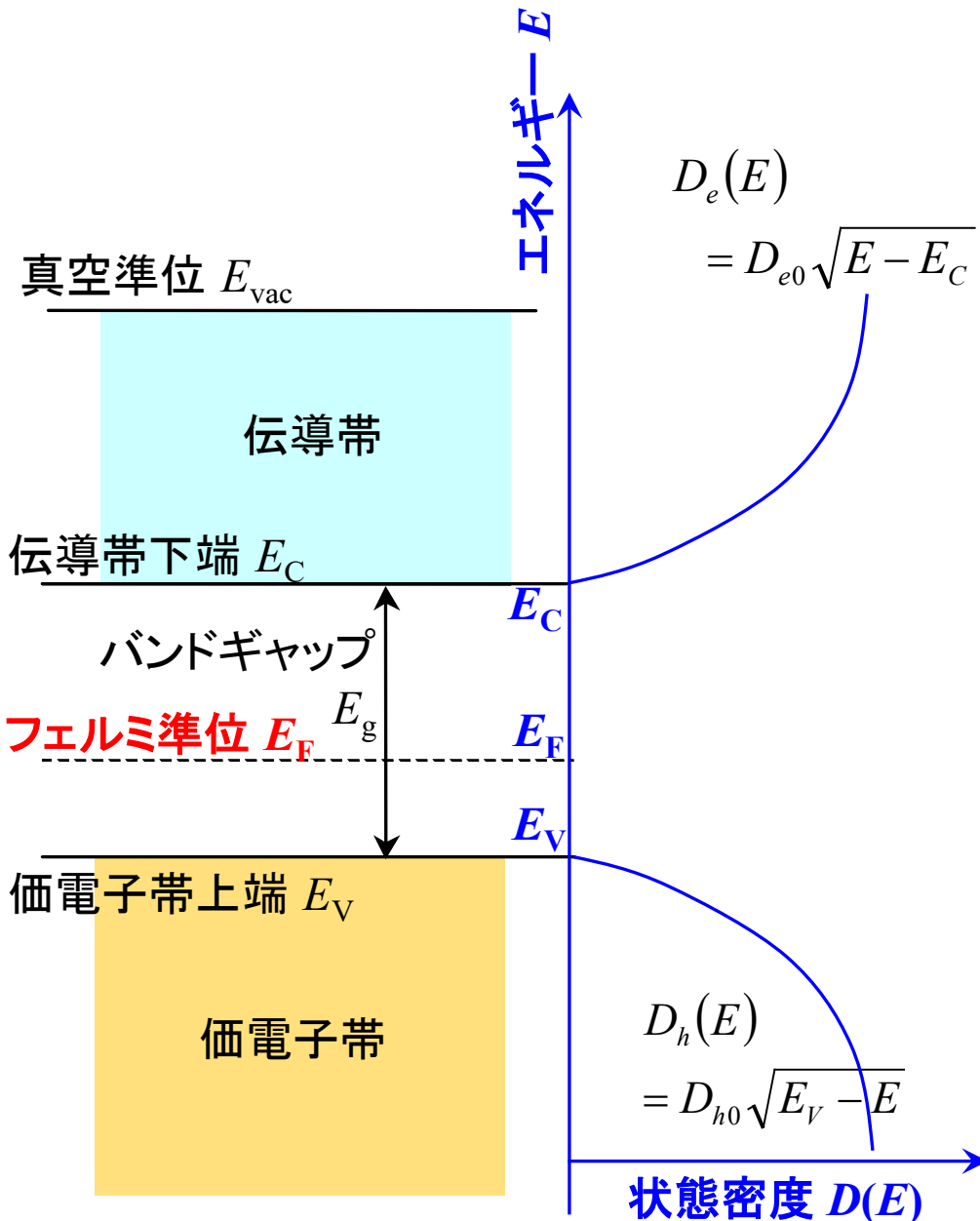
Fermi-Dirac統計の応用: 理想フェルミ気体

半導体中の電子

シリコンの電子構造 (バンド構造)



半導体の電子構造



$$E(k) \sim E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2$$

E に関する状態密度

$$D(E) = N(E)/V = \frac{2\pi(2m^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E} \quad (9.41)$$

Fermi-Dirac分布関数

$$f(E) = \frac{1}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1} \quad (8.5)$$

半導体中:

原子核の総電荷 $Z = \sum Z_i$ と

総電子数 N_e

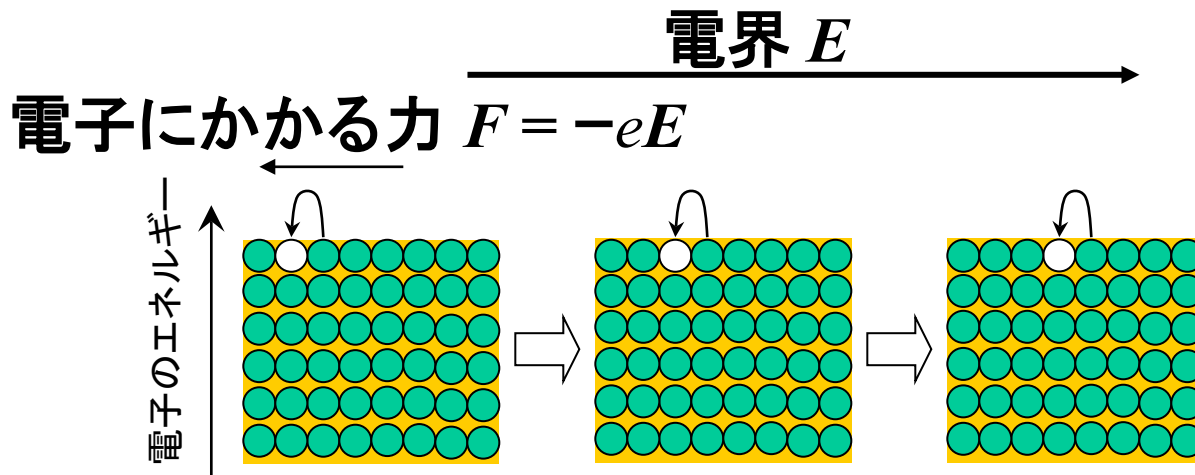
が等しく、**電荷中性条件**を満たす

- ・ 電子数の条件 (電荷中性条件)

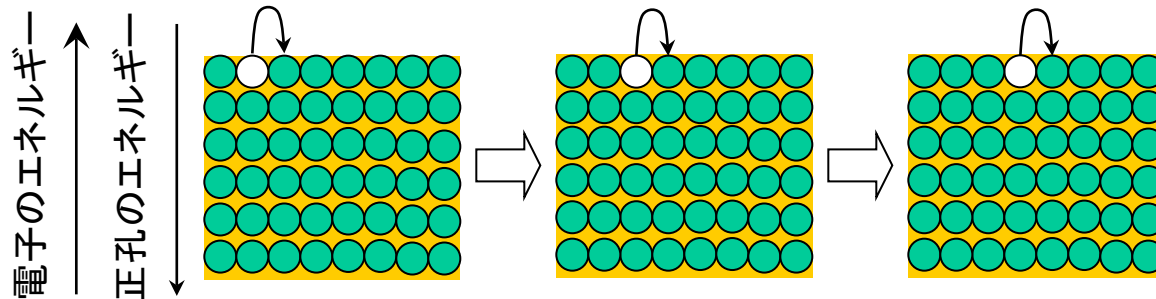
$$N_e = \int D(E) f(E) dE$$

- ・ 真性半導体では、0 Kでは価電子帯上端 E_V まで電子が詰まっている

正孔: 直観的な説明



電子の孔にかかる見かけの力 $F = +eE$



多数の電子の中に少数の”孔”があるとき、孔だけを扱う方がわかりやすい

=> 力と”孔”の加速の向きを合わせるため、電荷を正にする

電子と正孔: 電荷中性条件の書き換え

0 Kにおける全電子数の条件 $N_e = \int_{-\infty}^{\infty} f(E)D(E)dE = \int_{-\infty}^{E_V} D_h(E)dE$

有限温度における全電子数の条件 \Rightarrow 電荷中性条件に置き換える

$$N_e = \int_{-\infty}^{\infty} f(E)D(E)dE$$

N_e は N_A 程度の大きな数なので、扱いにくい

$$\Rightarrow N'_e = \int_{-\infty}^{\infty} f(E)D(E)dE - N_e = 0 \text{ を基準に考える}$$

$$N'_e = \int_{-\infty}^{E_V} f(E)D_h(E)dE - \int_{-\infty}^{E_V} D_h(E)dE + \int_{E_C}^{\infty} f(E)D_e(E)dE = -n_h + n_e = 0$$

$$n_h = \int_{-\infty}^{E_V} (1 - f(E))D_h(E)dE = \int_{-\infty}^{E_V} f_h(E)D_h(E)dE$$

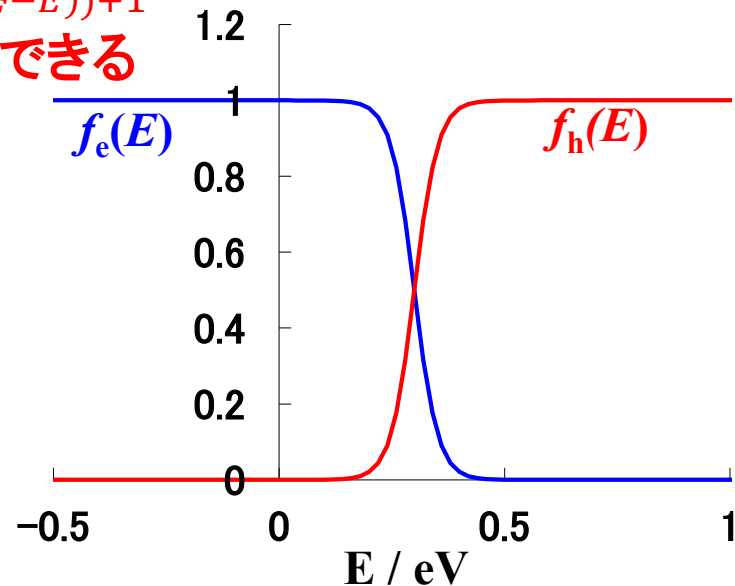
$$f_h(E) = 1 - f(E) = \frac{\exp(\beta(E - E_F))}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1} = \frac{1}{\exp(\beta(E_F - E)) + 1}$$

※ 正孔は電子が空いた“孔”とみなすことができる

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} f_e(E)D_e(E)dE$$

$$f_e(E) = \frac{1}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1}$$

$$N'_e = -n_h + n_e = 0 \Rightarrow n_h = n_e: \text{電荷中性条件}$$



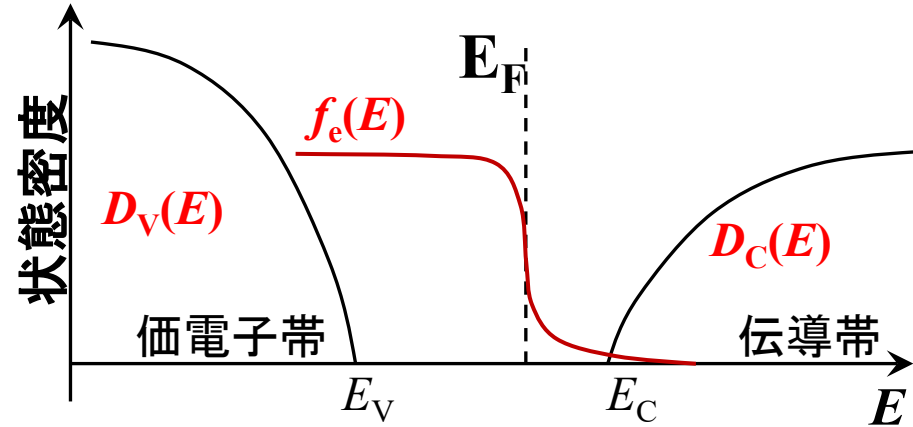
自由電子密度

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} f_e(E) D_e(E) dE$$

$$f_e(E) = \frac{1}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1}$$

$$D_e(E) = D_{C0} \sqrt{E - E_C} \quad (9.41)$$

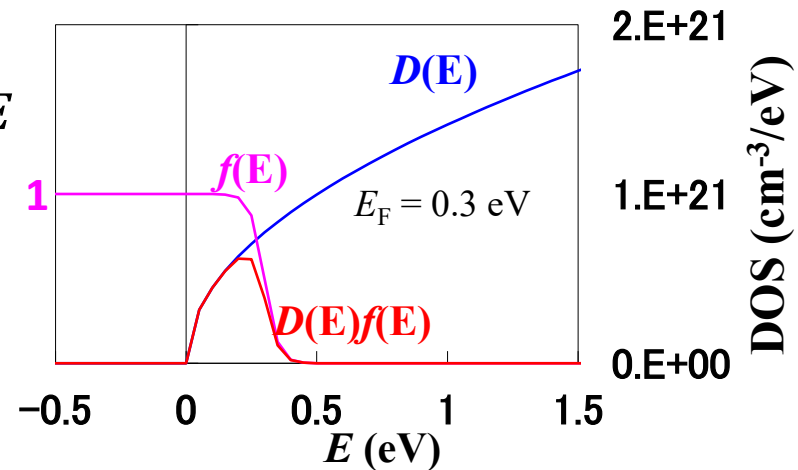
$$D_{C0} = \frac{\sqrt{2} m_e^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3}$$



非縮退半導体 $\beta(E - E_F) \gg 1$ では

$$n_e \sim \int_{E_C}^{\infty} \frac{\sqrt{2} m_e^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_C} \exp(-\beta(E - E_F)) dE$$

$$= \frac{\sqrt{2} m_e^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} e^{-\beta(E_C - E_F)} \int_0^{\infty} \sqrt{e} \exp(-\beta e) de$$



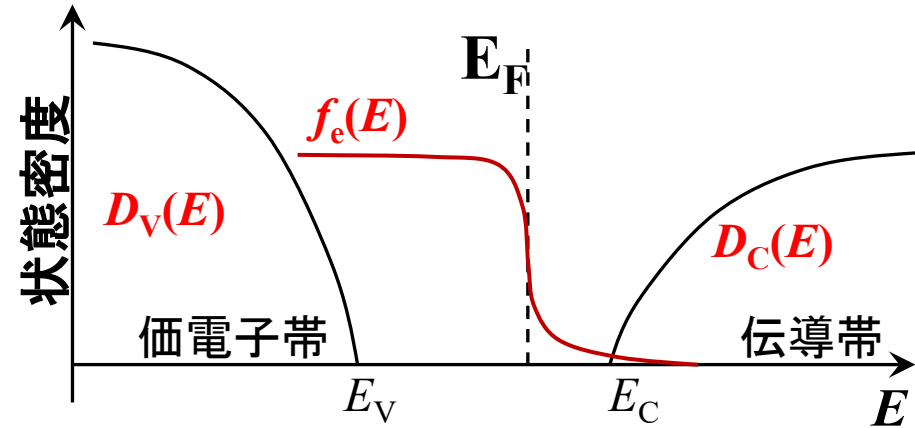
自由電子密度、自由正孔密度

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} f_e(E) D_e(E) dE$$

$$f_e(E) = \frac{1}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1}$$

$$D_e(E) = D_{C0} \sqrt{E - E_C} \quad (9.41)$$

$$D_{C0} = \frac{\sqrt{2} m_e^*{}^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3}$$



非縮退半導体 $\beta(E - E_F) \gg 1$ では

$$n_e \sim \int_{E_C}^{\infty} \frac{\sqrt{2} m_e^*{}^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_C} \exp(-\beta(E - E_F)) dE$$

$$= \frac{\sqrt{2} m_e^*{}^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} e^{-\beta(E_C - E_F)} \int_0^{\infty} \sqrt{e} \exp(-\beta e) de$$

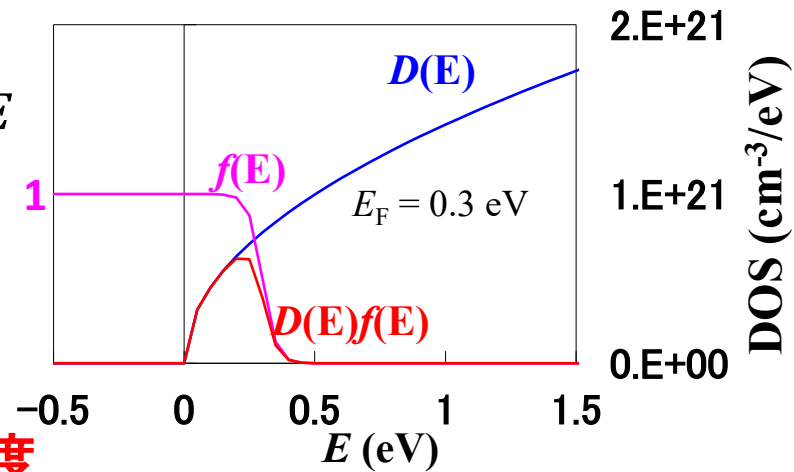
$$n_e = N_C \exp(-\beta(E_C - E_F))$$

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{伝導帯有効状態密度}$$

同様に

$$n_h = N_V \exp(-\beta(E_F - E_V))$$

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{価電子帯有効状態密度}$$



自由電子密度: 積分式の導出

$$n_e \sim \frac{\sqrt{2} m_e^{*2/3}}{\pi^2 \hbar^3} e^{-\beta(E_C - E_F)} \int_0^\infty \sqrt{e} \exp(-\beta e) de$$

$$\sqrt{e} = x, e = x^2, de = 2x dx$$

$$\int_0^\infty \sqrt{e} \exp(-\beta e) de = \int_0^\infty 2x^2 \exp(-\beta x^2) dx$$

$$\int_0^\infty x^2 \exp(-x^2) dx = \frac{1}{4} \sqrt{\pi}$$

$$n_e \sim \frac{\sqrt{2} m_e^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} e^{-\beta(E_C - E_F)} \int_0^\infty 2x^2 \exp(-\beta x^2) dx = \frac{1}{2\pi^{3/2}} \frac{1}{\beta^{3/2}} \frac{m_e^{*3/2}}{\hbar^3} e^{-\beta(E_C - E_F)}$$

$$n_e = N_C \exp(-\beta(E_C - E_F))$$

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{伝導帯有効状態密度}$$

同様に

$$n_h = N_V \exp(-\beta(E_F - E_V))$$

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{価電子帯有効状態密度}$$

§ 8.3 Fermi統計を使わないといけない条件

$$e_i > \mu \text{ の状態に対して } \exp(\beta(e_i - \mu)) \gg 1 \quad (\text{A})$$

の場合は、Fermi-Dirac分布は Boltzmann分布の形に漸近する

$$f_i = \frac{1}{\exp(\beta(e_i - \mu)) + 1} \sim \exp(-\beta(e_i - \mu)) \quad (8.20)$$

自由電子 (金属) の場合に Boltzmann近似を使うと:

$$N = \frac{2V}{(2\pi)^3} 4\pi \int_0^\infty k^2 \exp(-\beta \left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - \mu \right)) dk = \frac{V}{4\pi^{3/2}} \left(\frac{2m}{\beta \hbar^2} \right)^{3/2} e^{\beta\mu} \quad (8.23)$$

$$e^{\beta(e_i - \mu)} = \frac{3\pi^{1/2}}{4} \left(\frac{T}{T_F} \right)^{3/2} e^{\beta e_i} \sim 1.33 \left(\frac{T}{T_F} \right)^{3/2} e^{\beta e_i} \quad (8.25)$$

$T \gg T_F$ であれば、(A)式的前提を満たす (Boltzmann近似が使える)。

$$E_F = k_B T_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} : \text{電子密度 } N/V \text{ が大きいと } E_F, T_F \text{ が高い}$$

※ Fermi統計を使わないといけない: 縮退電子ガス (「系は縮退している」)

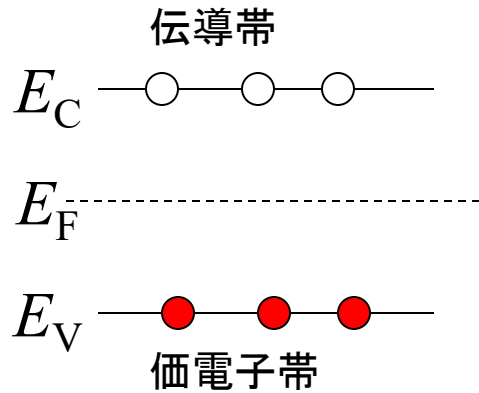
- ・ T が Fermi温度より十分低い: 金属では $T_F > 10^4$ K なので、通常は縮退している

※ 古典統計 (Boltzmann分布) を使える: 非縮退電子ガス

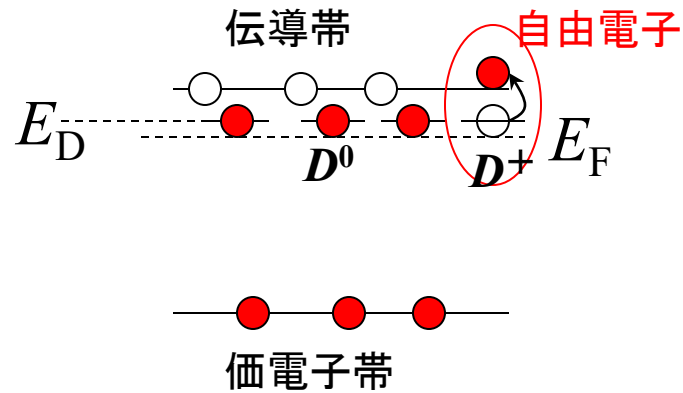
- ・ T が Fermi温度より十分高い: 半導体で電子密度 N/V が低い場合
高くなると「縮退半導体」になる

不純物 (ドーピング) 半導体

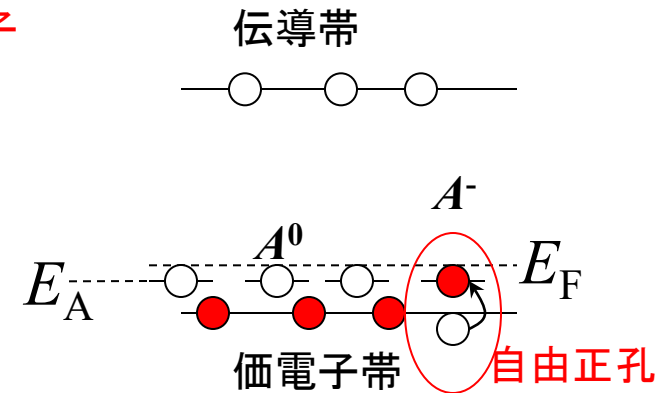
真性半導体



n型半導体



p型半導体



ドナー (donor): 電子を与える (donate) ことができる電子状態

はき出せる電子をもっている状態が電気的中性 : D^0

一部のドナーは電子をはき出してイオン化している: D^+

ドナー準位 E_D ドナー密度 N_D

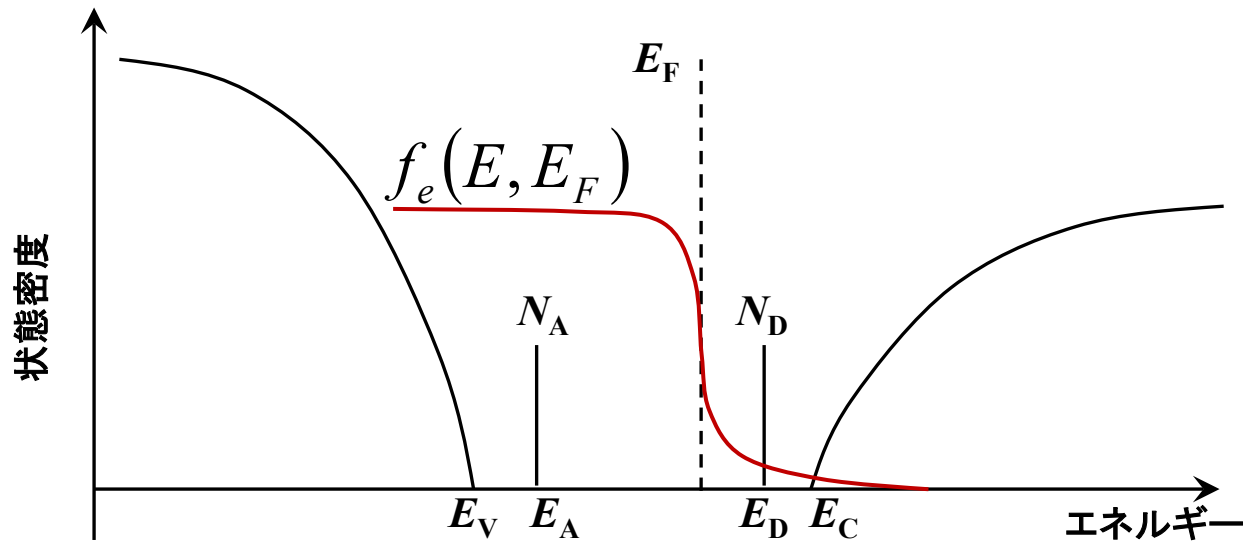
アクセプター (acceptor): 電子を受け取る (accept) ことができる電子状態

電子を受け取れる状態が電気的中性 : A^0

一部のアクセプターは電子を受け取ってイオン化している: A^-

アクセプター準位 E_A アクセプター密度 N_A

ドナー準位、アクセプター準位の状態



中性ドナー密度 $N_D^0 = N_D - N_D^+$

$$N_D^0 = N_D \frac{1}{\exp(\beta(E_D - E_F)) + 1}$$

イオン化ドナー密度 N_D^+

$$\sim N_D \exp(-\beta(E_D - E_F)) \quad (\beta(E_D - E_F) \gg 1)$$

$$N_D^+ = N_D \left(1 - \frac{1}{\exp(\beta(E_D - E_F)) + 1} \right) \sim N_D (1 - \exp(-\beta(E_D - E_F))) \quad (\beta(E_D - E_F) \gg 1)$$

$$\sim N_D \exp(-\beta(E_F - E_D)) \quad (\beta(E_F - E_D) \gg 1)$$

イオン化アクセプター密度 N_A^-

$$N_A^- = N_A \frac{1}{\exp(\beta(E_A - E_F)) + 1}$$

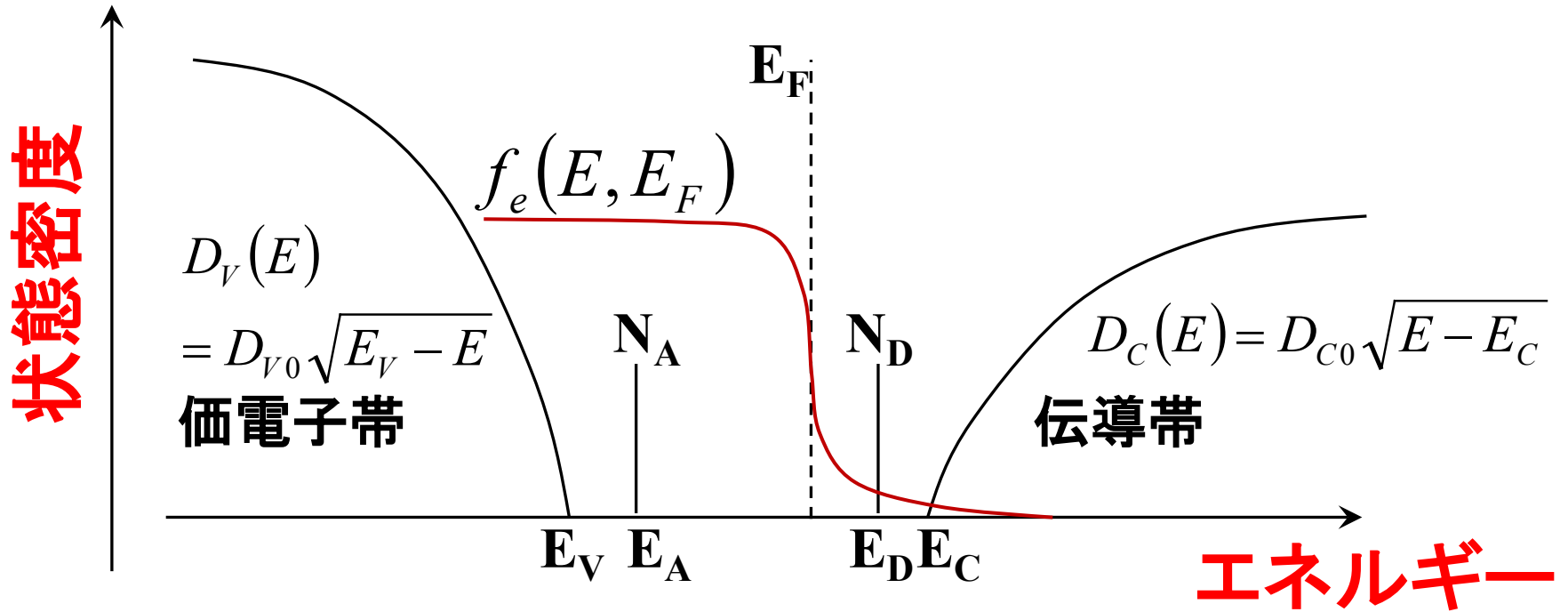
中性アクセプター密度 $N_A^0 = N_A - N_A^-$

$$\sim N_A \exp(-\beta(E_A - E_F)) \quad (\beta(E_A - E_F) \gg 1)$$

$$N_A^0 = N_A \left(1 - \frac{1}{\exp(\beta(E_A - E_F)) + 1} \right) \sim N_A (1 - \exp(-\beta(E_A - E_F))) \quad (\beta(E_A - E_F) \gg 1)$$

$$\sim N_A \exp(-\beta(E_F - E_A)) \quad (\beta(E_F - E_A) \gg 1)$$

どうやってフェルミ準位を求めるか？



電荷中性条件

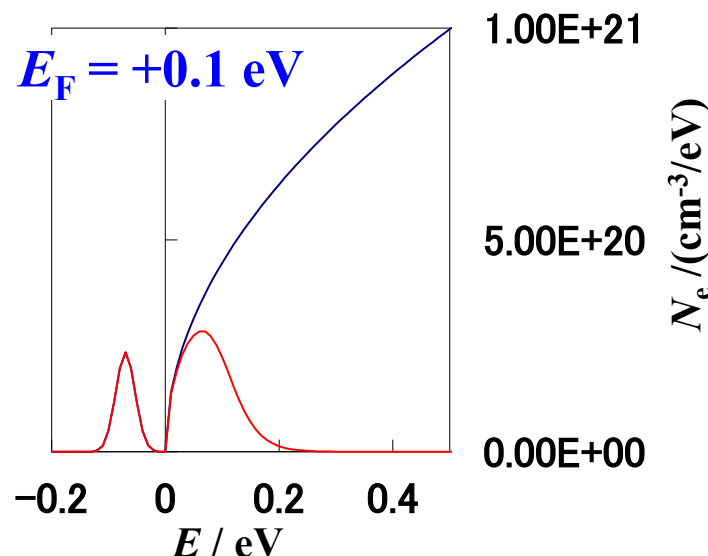
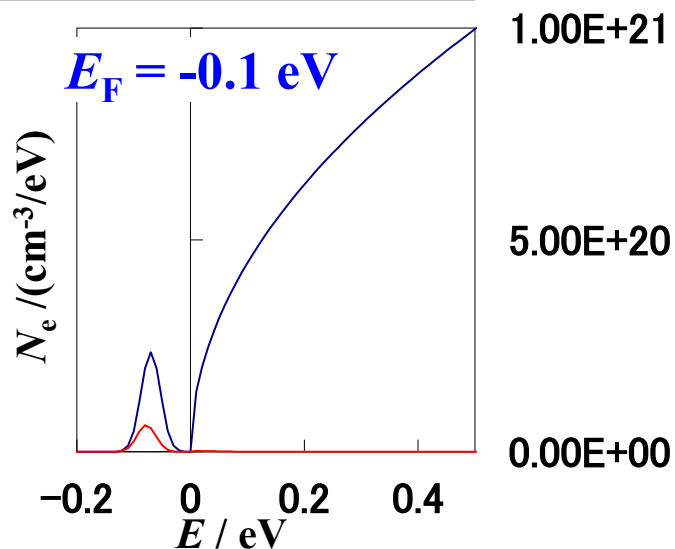
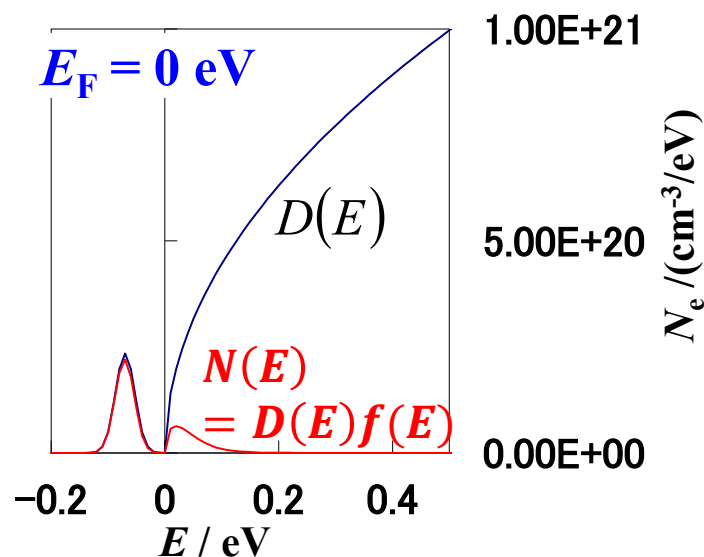
$$N_A^- + N_e = N_D^+ + N_h \quad \longrightarrow \quad E_F$$

$$N_e = \int_{E_C}^{\infty} D_C(E) f_e(E, E_F) dE$$

$$N_D^+ = N_D [1 - f_e(E_D, E_F)]$$

どうやってFermi準位を求めるか？

T=	300 K
E_F =	0 eV
N_c =	5.20E+18 cm ⁻³
D_c =	1.41 E+21
E_c =	0 eV
N_v =	5196000000 cm ⁻³
D_v =	1.41 E+22
E_v =	-1.1 eV
E_D =	-7.00E-02 eV
N_D =	1.00E+19 cm ⁻³
W_D =	2.00E-02 eV
a2=	1.73E+03
AD=	2.35E+20



電荷中性条件 $n_e + N_A^- = n_h + N_D^+ \rightarrow E_F$

Fermi準位の求め方: 図解

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} D_e(E) f_e(E, E_F) dE$$

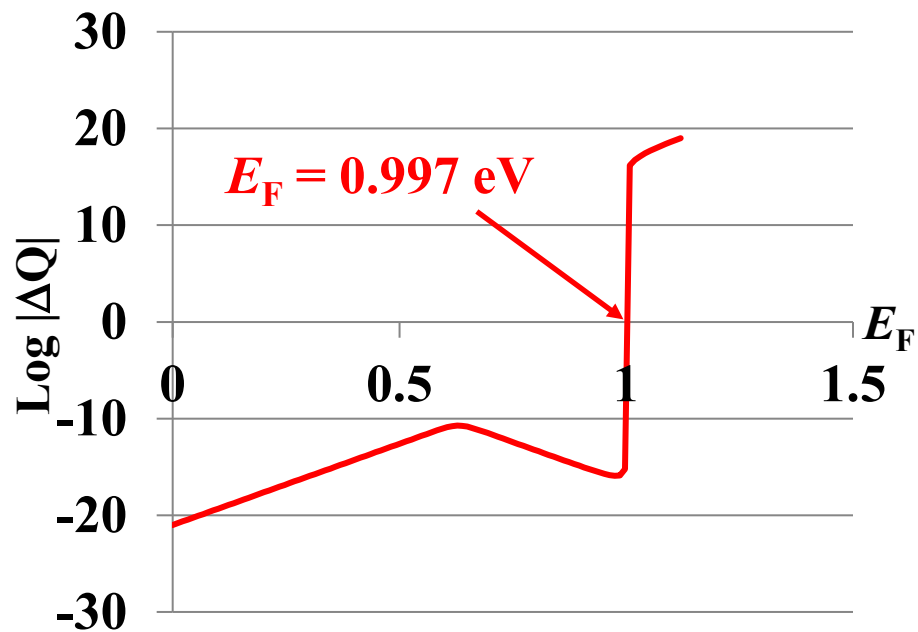
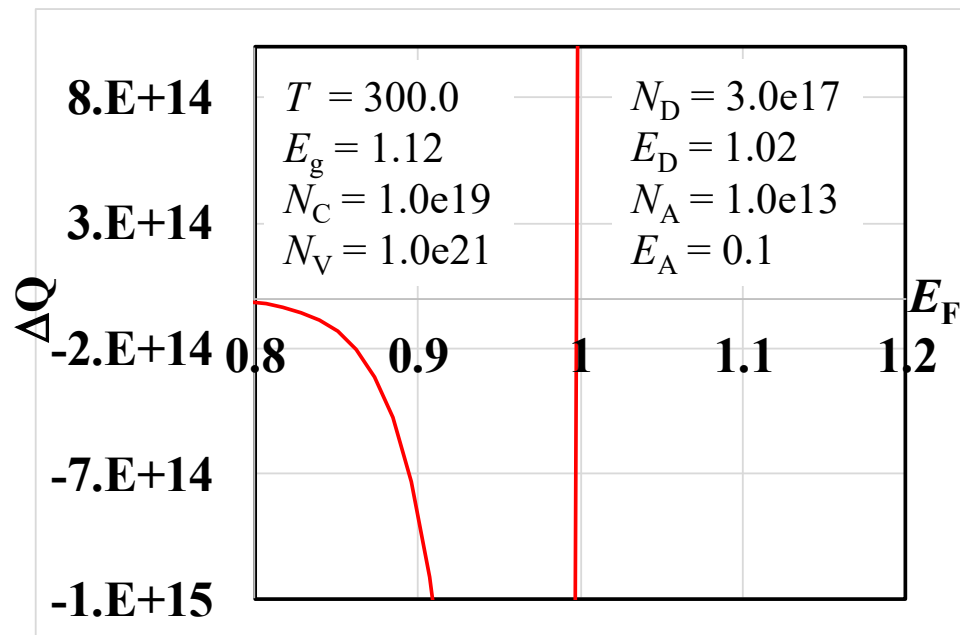
$$n_h = \int_{-\infty}^{E_V} D_h(E) f_h(E, E_F) dE$$

$$N_D^+ = N_D [1 - f_e(E_D, E_F)]$$

$$N_A^- = N_A [1 - f_h(E_A, E_F)]$$

$$f_h(E, E_F) = 1 - f_e(E, E_F)$$

$\Delta Q = (n_e + N_A^-) - (n_h + N_D^+)$ を E_F に対してプロットし、ゼロ点を求める



Fermi準位の計算: プログラム

$\Delta Q(E_F) = (n_e + N_A^-) - (n_h + N_D^+) = 0$ を満たす E_F を求める。

Newton法は発散しやすい \Rightarrow 二分法を使う

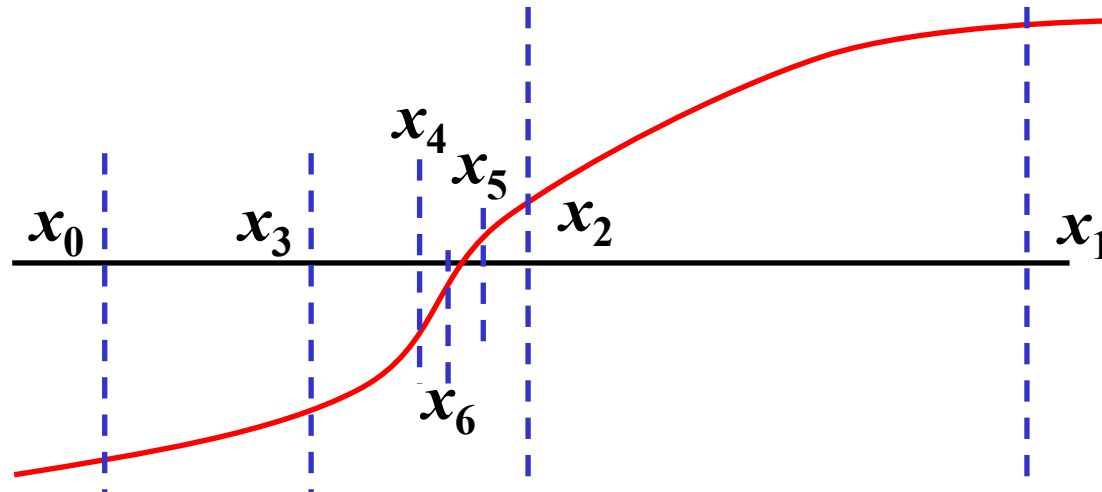
数値積分の講義資料: <http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/python/index-numericalanalysis.html>

原理: $f(x)$ が単調関数であれば、解 x は $f(x_0) < 0$ かつ $f(x_1) > 0$

(あるいは $f(x_0) > 0$ かつ $f(x_1) < 0$) を満たす区間 $[x_0, x_1]$ に1つ存在する。

手順: $f(x_0) < 0$ かつ $f(x_1) > 0$ の場合を考える ($f(x_0) \cdot f(x_1) < 0$ で判断)。

1. $x_2 = (x_0 + x_1) / 2.0$
2. $f(x_2) > 0$ ($f(x_0) \cdot f(x_2) < 0$) であれば、 x_1 を x_2 で置き換える
 $f(x_2) < 0$ ($f(x_1) \cdot f(x_2) < 0$) であれば、 x_0 を x_2 で置き換える
3. $|x_1 - x_0|, |f(x_1) - f(x_0)|$ が必要な精度以下になったら、
解を x_2 にして反復終了
4. 1. に戻って反復



Fermi準位の計算: プログラム

プログラム: EF-T-semiconductor.py

使用法: python EF-T-semiconductor.py EA NA ED ND Ec Nv Nc

使用例: python EF-T-semiconductor.py 0.05 1.0e15 0.95 1.0e16 1.0 1.2e19 2.1e18

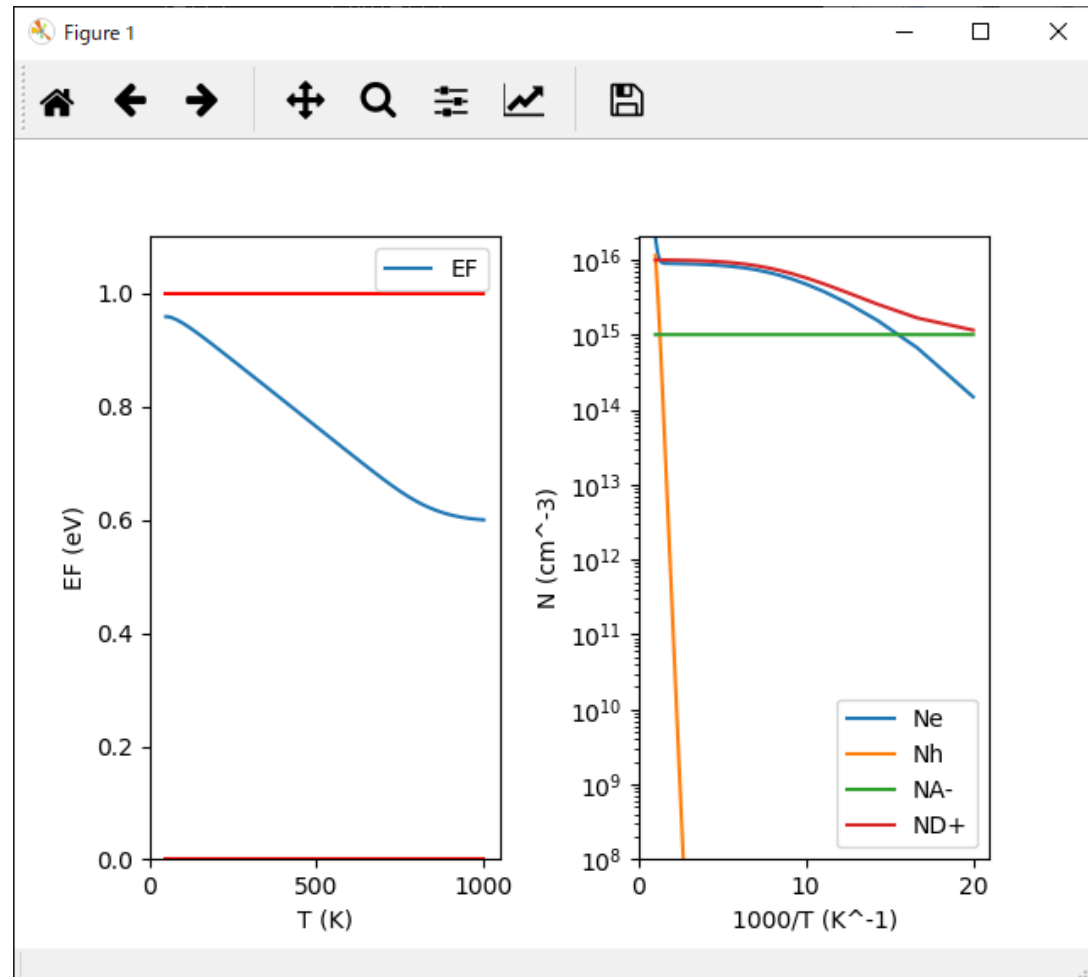
$E_V = 0$, $E_c = 1.0$ eV (= バンドギャップ)

$E_A = 0.05$ eV, $N_A = 10^{15}$ cm⁻³,

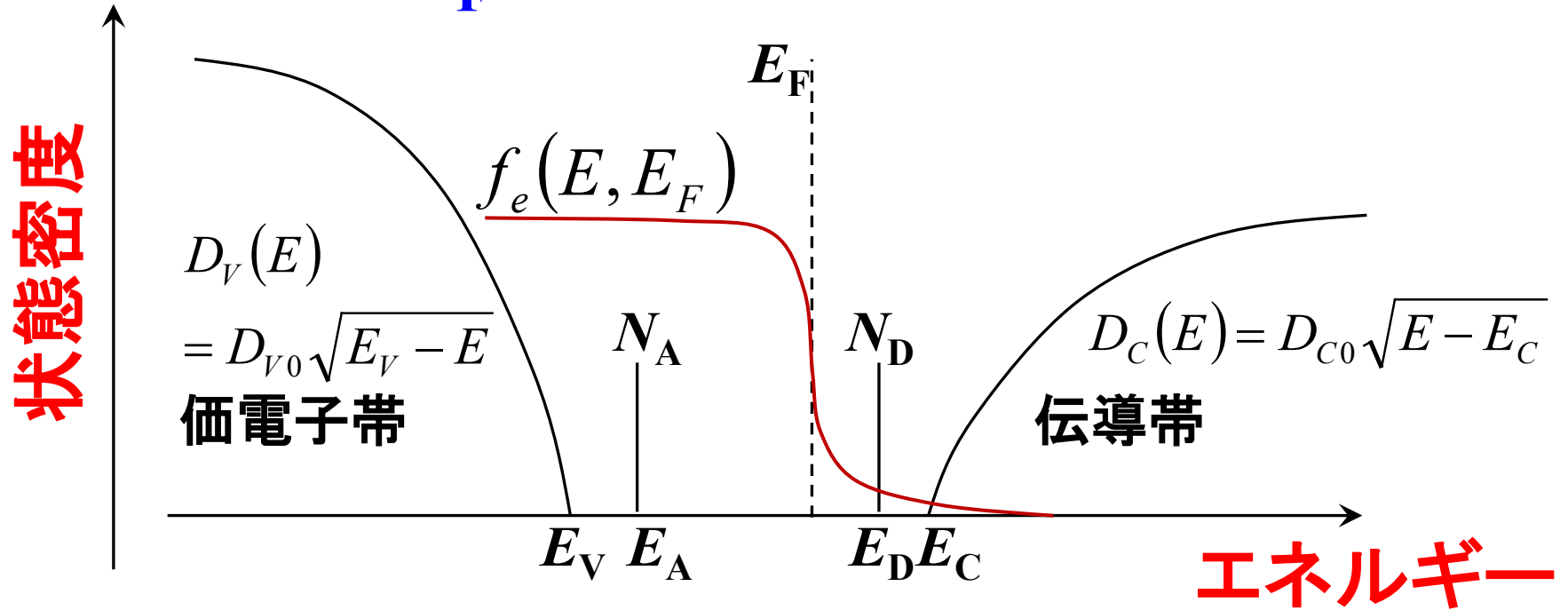
$E_D = 0.95$ eV, $N_D = 10^{16}$ cm⁻³

$N_c = 1.2 \times 10^{19}$ cm⁻³

$N_v = 2.1 \times 10^{18}$ cm⁻³



どうやって E_F を決めるか: Boltzmann近似



非縮退半導体 $\beta(E - E_F) \gg 1$

$$n_e = N_C \exp(-\beta(E_C - E_F))$$

$$n_h = N_V \exp(-\beta(E_F - E_V))$$

$$N_D^+ \sim N_D \exp(-\beta(E_F - E_D))$$

$$(\beta(E_F - E_D) \gg 1)$$

$$N_A^- \sim N_A \exp(-\beta(E_A - E_F))$$

$$(\beta(E_A - E_F) \gg 1)$$

電荷中性条件 $n_e + N_A^- = n_h + N_D^+ \Rightarrow E_F$

Fermi準位: 真性半導体

電荷中性条件 $n_e = n_h$

$$n_e = N_C \exp(-\beta(E_C - E_F))$$

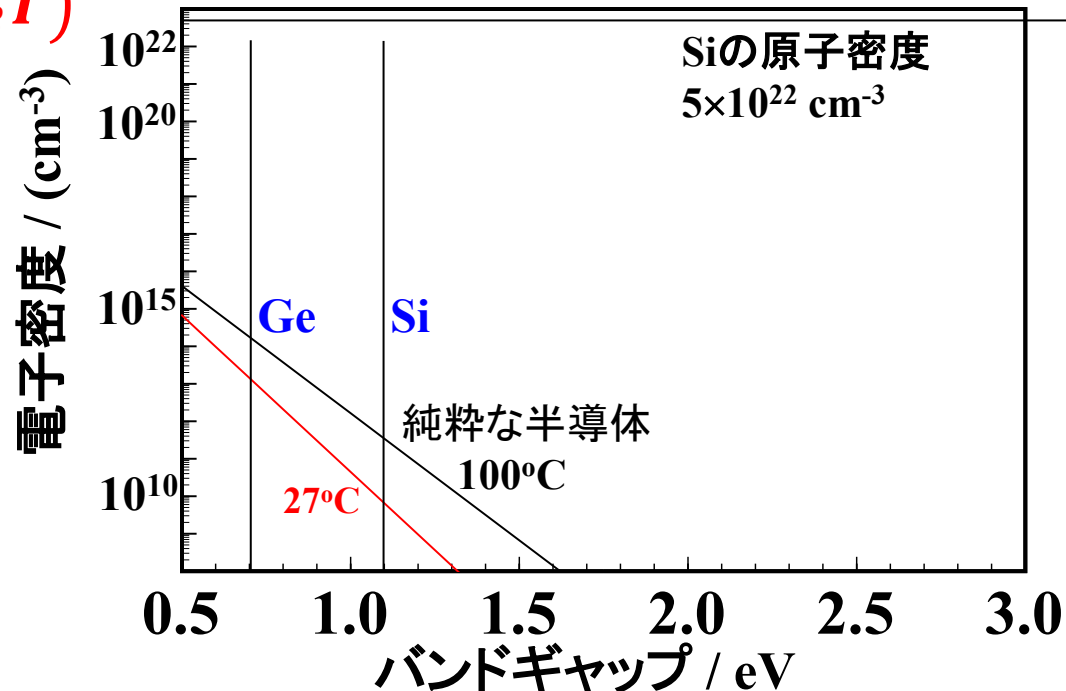
$$n_h = N_V \exp(-\beta(E_F - E_V))$$

$$N_C \exp(-\beta(E_C - E_F)) = N_V \exp(-\beta(E_F - E_V))$$

$$\exp(2\beta E_F) = \frac{N_V}{N_C} \exp(\beta(E_C + E_V))$$

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{k_B T}{2} \log\left(\frac{N_V}{N_C}\right) = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3k_B T}{4} \log\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right)$$

$$n_e = \sqrt{N_C N_V} \exp(-E_g / 2k_B T)$$



Fermi準位: 価電子帯、アクセプターを無視できる場合

$-\beta(E_F - E_D) \gg 1$ の場合 (Boltzman近似)

電荷中性条件 $n_e = N_D^+$

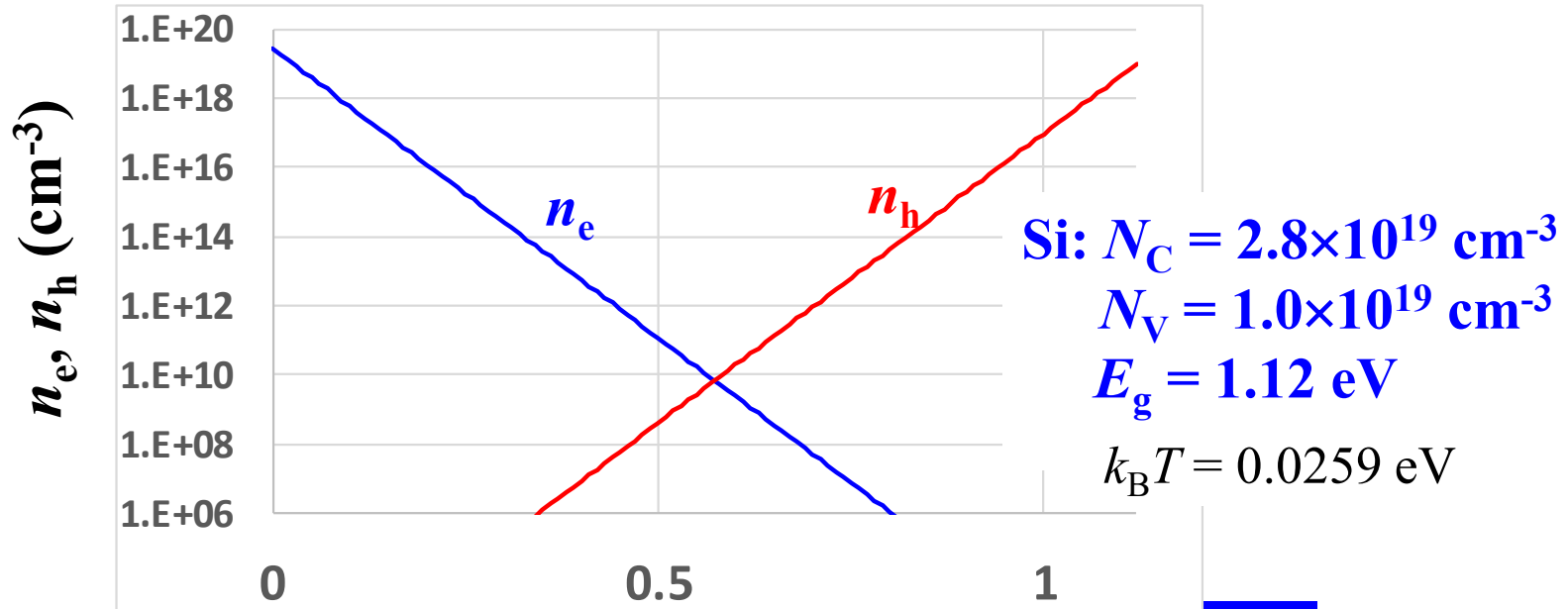
$n_e = N_C \exp(-\beta(E_C - E_F)) \Rightarrow E_C - E_F = -k_B T \log(n_e/N_C)$ で E_F が計算できる

$N_D^+ = N_D \exp(-\beta(E_F - E_D))$

$N_C \exp(-\beta(E_C - E_F)) = N_D \exp(-\beta(E_F - E_D))$

$E_F = \frac{E_C + E_D}{2} + \frac{k_B T}{2} \log\left(\frac{N_D}{N_C}\right)$

$n_e = \sqrt{N_C N_D} \exp\left(-\frac{E_C - E_D}{2k_B T}\right)$



$$E_C - E_F = E_g - (E_V - E_F) \text{ (eV)}$$

Fermiエネルギーの温度依存性

真性半導体 $N_D = N_A = 0$

電荷中性条件 $n_e = n_h$

$$N_C \exp(-\beta(E_C - E_F)) = N_V \exp(-\beta(E_F - E_V))$$

$$E_F = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{k_B T}{2} \log\left(\frac{N_V}{N_C}\right)$$

$$n_e = n_h = \sqrt{N_V N_C} \exp\left(-\frac{E_C - E_V}{2k_B T}\right) = \sqrt{N_V N_C} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$$

N型半導体 $n_h \sim 0, N_A = 0$

電荷中性条件

$$n_e = N_D^+ \sim N_D \exp(-\beta(E_F - E_D))$$

$$(\beta(E_F - E_D) \gg 1)$$

$$E_F = \frac{E_C + E_D}{2} + \frac{k_B T}{2} \log\left(\frac{N_D}{N_C}\right)$$

$$n_e = \sqrt{N_C N_D} \exp\left(-\frac{E_C - E_D}{2k_B T}\right)$$

P型半導体 $n_e \sim 0, N_D = 0$

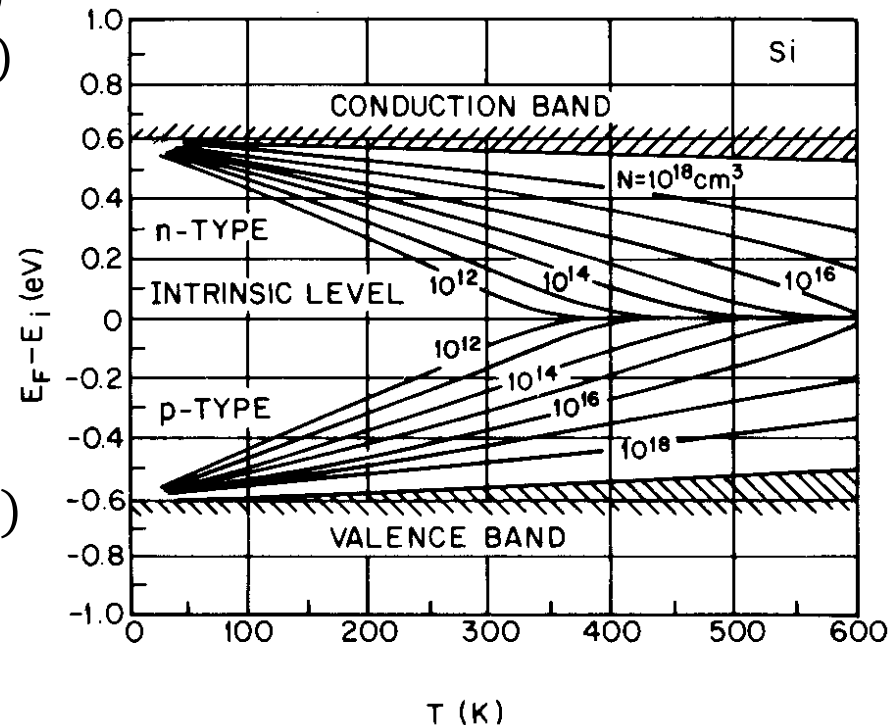
電荷中性条件

$$n_h = N_A^- \sim N_A \exp(-\beta(E_A - E_F))$$

$$(\beta(E_A - E_F) \gg 1)$$

$$E_F = \frac{E_V + E_A}{2} - \frac{k_B T}{2} \log\left(\frac{N_A}{N_V}\right)$$

$$n_h = \sqrt{N_V N_A} \exp\left(-\frac{E_A - E_V}{2k_B T}\right)$$



キャリア密度の温度依存性とドナー準位

真性領域 – 出払い領域 – 凍結領域
 (– 外因性領域、不純物領域 –)

基本パラメータ

$$E_g = 1.12 \text{ eV}$$

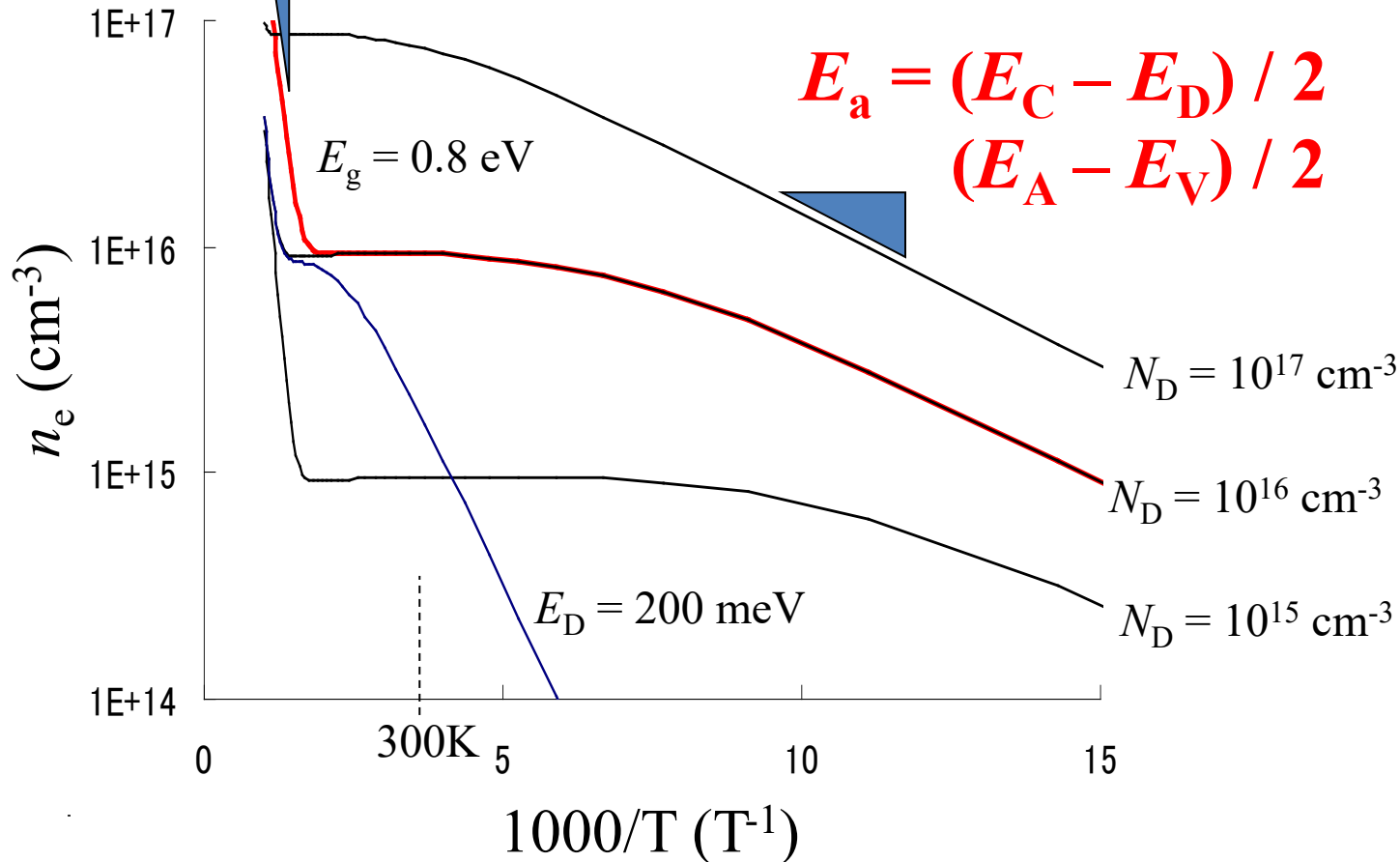
$$E_D = 45 \text{ meV}$$

$$N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$E_a = E_g / 2$$

$$E_a = (E_C - E_D) / 2$$

$$(E_A - E_V) / 2$$



Fermi粒子の統計: スピン系の磁化率

典型金属の常磁性磁化率: Pauli常磁性

キッテル固体物理学入門 第8版

磁性の種類:

- ・ 常磁性: 磁場 B を印加すると B 方向に 比例して磁化 M が発生する $M = \chi B$
- ・ 反磁性: 磁場 B を印加すると B と逆方向に比例して磁化 M が発生する $M = -\chi B$
- ・ 強磁性: 磁場 B を印加しなくても自発磁化 M_0 があり、 B を反転させると M_0 も反転する $M = M_0 + \chi B$

磁場 B を印加下の自由電子: $T \ll T_F$ として $f(e) = 1$ ($e < E_F$) とする

- ↑向きの磁気モーメント $+\mu$ のスピンをもつ電子のエネルギーは μB だけ安定化し、
- ↓向きの磁気モーメント $-\mu$ のスピンをもつ電子のエネルギーは μB だけ不安定化する

$$\uparrow \text{向きスピンの数 } N_{\uparrow} = \int_0^{E_F + \mu B} N(e) de \sim \int_0^{E_F} N(e) de + \mu B N(E_F)$$

$$\downarrow \text{向きスピンの数 } N_{\downarrow} = \int_0^{E_F - \mu B} N(e) de \sim \int_0^{E_F} N(e) de - \mu B N(E_F)$$

$$\text{全磁気モーメント } M = \mu(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) \sim 2\mu^2 N(E_F) B$$

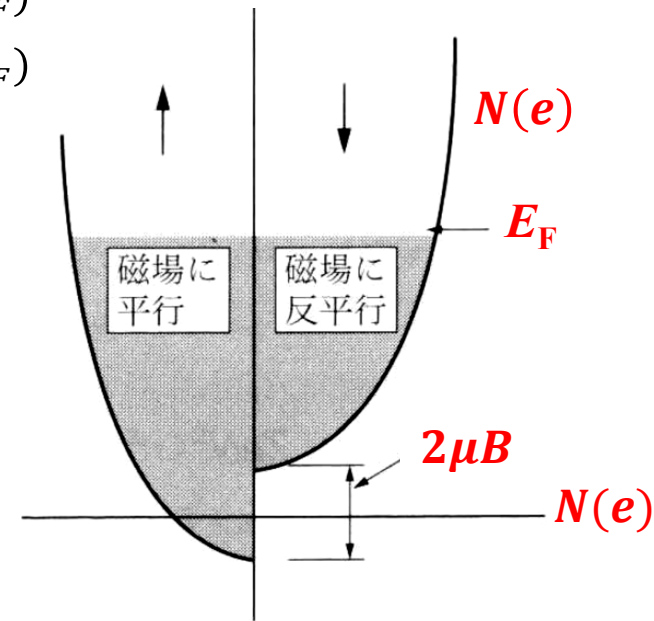
電子が $S = 1/2$, 磁気モーメントが $\mu = S\mu_0 = 1/2\mu_0$ であることと

$$N(E_F) = (2S + 1) \frac{3N}{2k_B T_F} \text{ から}$$

$$M = \frac{3N\mu_0^2}{2k_B T_F} B \quad \text{Pauliのスピン磁化率}$$

説明は飛ばすが、自由電子は同時に反磁性を示す

$$M_L = -\frac{1N\mu_0^2}{2k_B T_F} B \quad \text{Landauの反磁性スピン磁化率}$$



気体の熱伝導率

キッテル固体物理学入門 第8版、丸善

熱伝導率 K の定義: 熱流と温度勾配の比例係数

$$\text{熱流 } j_v = -K \frac{dT}{dx} \quad K: \text{熱伝導率}$$

気体の分子運動論から比熱の式を導出:

- ・ 粒子が局所的な温度 $T + \Delta T$ の領域から T の領域に進む
- ・ 粒子は $c\Delta T$ のエネルギーを放出する

c : 1粒子の比熱

- ・ 粒子の平均自由行程 $l_x = v_x \tau$ の両端における温度差 ΔT

τ : 平均散乱時間

v_x : x 方向の速度

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} l_x = \frac{dT}{dx} v_x \tau$$

熱流は時間当たりの熱の移動なので、粒子数 n と速度 v_x に比例する

$$j_v = -ncv_x \Delta T = -nc \langle v_x^2 \rangle \tau \frac{dT}{dx} = -nc \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \tau \frac{dT}{dx}$$

ここで、全比熱 $C = nc$ 、平均自由行程 $l = v\tau$ を使って

$$j_v = -\frac{1}{3} C v l \frac{dT}{dx}$$

熱伝導率 $K = \frac{1}{3} C v l$: 気体だけでなく、フォノン、電子ガスにも使える

電子の熱伝導率: Wiedemann-Frantzの法則

キッテル固体物理学入門 第8版、丸善

気体の熱伝導率 $K = \frac{1}{3} C v l$

$T \ll T_F$ の電子の速度はFermi速度 v_F

電子比熱 $C_V = \frac{\pi^2}{2} k_B N \frac{T}{T_F}$

$E_F = k_B T_F = \frac{1}{2} m v_F^2$

$K_{el} = \frac{1}{3} C v l = \frac{1}{3} \frac{\pi^2}{2} k_B N \frac{T}{T_F} v_F^2 \tau = N \frac{\pi^2 k_B^2}{3m} \tau T$

電気伝導度 $\sigma = e n \mu = e^2 n \tau / m$ (移動度 $\mu = e \tau / m$)

Wiedemann-Frantzの法則:

$$\frac{K_{el}}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} T$$

(非常に低温の場合を除いて)

金属の熱伝導率と電気伝導率の比は温度に比例する

$$L = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}: \text{Lorenz数}$$

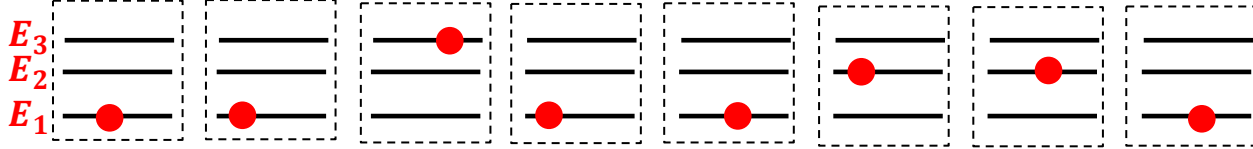
各種統計における粒子の可能な配置

Maxwell-Boltzmann統計、正準統計 => 試験によく出る。Isingモデルなど。

1個の粒子が複数の準位を作り、そのどれか1つの状態を取る。

N_i のうち取りうる準位は $N_1+N_2+\dots+N_{i-1}$ だけ減少。全粒子数の条件は未定乗数法で入る。

$$W = W_1 W_2 W_3 \dots = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!} \frac{(N-N_1-N_2)!}{N_3!(N-N_1-N_2-N_3)!} \dots = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$

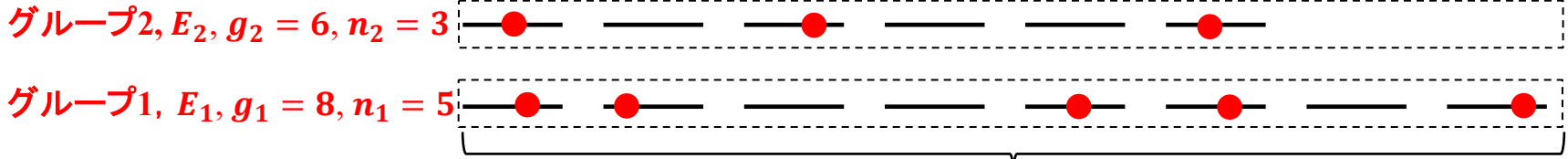


Fermi-Dirac統計

N 個の粒子が作る準位のそれぞれに0個あるいは1個の粒子が入れる。

$N_1, N_2, N_3 \dots$ に制約条件は入れる必要はない。全粒子数の条件は未定乗数法で入る。

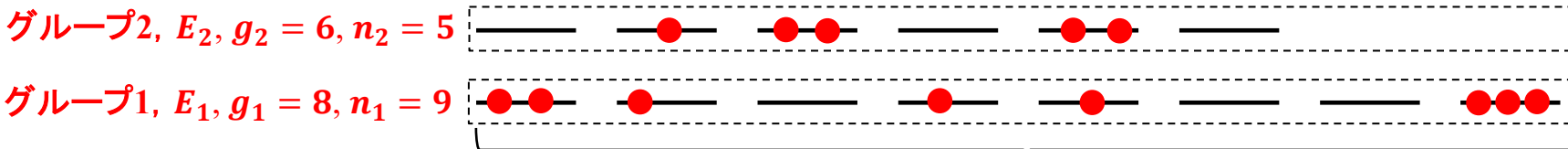
$$W = W_1 W_2 W_3 \dots = \frac{g_1!}{N_1!(g_1-N_1)!} \frac{g_2!}{N_2!(g_2-N_2)!} \frac{g_3!}{N_3!(g_3-N_3)!} \dots = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i-N_i)!}$$



Bose-Einstein統計

N 個の粒子が作る準位のそれぞれに0個以上の粒子が入れる

$$W = W_1 W_2 W_3 \dots = \frac{(g_1+N_1-1)!}{N_1!(g_1-1)!} \frac{(g_2+N_2-1)!}{N_2!(g_2-1)!} \frac{(g_3+N_3-1)!}{N_3!(g_3-1)!} \dots = \prod_i \frac{(g_i+N_i-1)!}{N_i!(g_i-1)!}$$



縮退度 g_i

縮退度 g_i

§ 7.2 電子相関のないFermi分布

Fermi-Dirac分布の導出

電子相関が小さい電子: 金属、伝導帯、価電子帯の電子

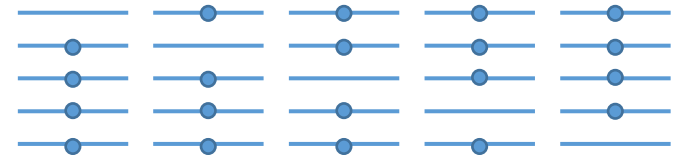
- ・ 1つの状態を占められる電子は最大 1つ
- ・ エネルギー E_i をもつ状態が g_i 個 (縮退) あり、そのうち n_i 個を電子が占めている
- ・ E_i は占有電子数 n_i によって変わらない

$$\text{全体の配置数 } W = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (7.11)$$

全粒子数、全エネルギーの制約条件から

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{1 + \exp(\beta(E_D - E_F))} \quad (7.26)$$

グループ内の配置



グループ内の配置

$g_i = 5, n_i = 4$ の場合

$$\frac{5!}{4!(5-4)!} = \frac{5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1} = 5$$

電子相関のあるFermi分布

太田英二、坂田亮-半導体の電子物性光学、裳華房

電子相関: E_i は占有電子数 n_i によって変化 (一般に n_i が増えると E_i は上がる)

ドナー準位: g_i 重に縮退しているが、電子が1つ入ると E_i が上がり、
2つ目以上は入れなくなる

- ・ 中性ドナー は g_{D0} に縮退し、 $N_D^0 = N_D - N_D^+$ 個の電子が占めており、
イオン化ドナーは g_{D+} に縮退し、 $N_D^+ = N_D - N_D^0$ 個の状態が残っている

$$\text{ドナー準位の配置数 } W_D = \frac{N_D!}{N_D^0!(N_D - N_D^+)!} g_{D0}^{N_D^0} g_{D+}^{N_D - N_D^0}$$

$$\frac{N_D^0}{N_D} = f_D(E_D) = \frac{1}{\frac{g_{D0}}{g_{D+}} \exp(\beta(E_D - E_F)) + 1}$$

アクセプター準位: $\frac{N_A^-}{N_A} = f_A(E_A) = \frac{1}{\frac{g_{A0}}{g_{A-}} \exp(\beta(E_A - E_F)) + 1}$

$$\frac{N_A^0}{N_A} = \frac{1}{\frac{g_{A-}}{g_{A0}} \exp(\beta(E_F - E_A)) + 1}$$

縮退度はドナーやアクセプターの軌道によって変わる: Si中のPやBの例:

中性ドナーでは \uparrow, \downarrow スピンの2つの状態のうち1つだけを電子が占めているので $g_{D0} = 2$,

イオン化すると占有電子数が0になるので $g_{D+} = 1$

イオン化アクセプターではすべてを電子が占有しているので $g_{A-} = 1, g_{A0} = 2$

Siの価電子帯上端のように、さらにバンドが2つ縮退していると $g_{A0} = 4$

§ 5.8 イジング模型: 2準位モデル (古典論)

Ising model: 分極系の単純化されたモデル

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

=> 粒子数 $N=1$ 固定、温度 T での統計平均: **正準集合**

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

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

磁場 H 中のスピン μ のエネルギー: $U = \mu H$

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

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

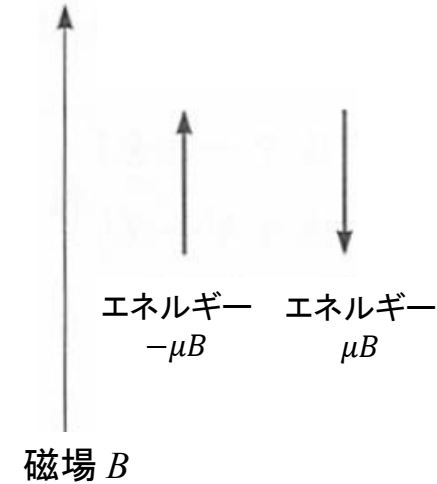
磁気モーメントの統計平均

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

$\beta\mu B \ll 1$ のときは

$$\langle \mu \rangle \sim \frac{1}{k_B T} \mu^2 B \quad \Leftrightarrow \quad \text{自由に回転できる極性気体分子: } \frac{P}{N/V} \sim \frac{1}{3k_B T} p_0^2 E$$

5-8図 磁場中のイジング・スピン



量子論による分極率 (磁化率) の計算: 2準位系

Kittel 固体物理学 第8版、丸善出版

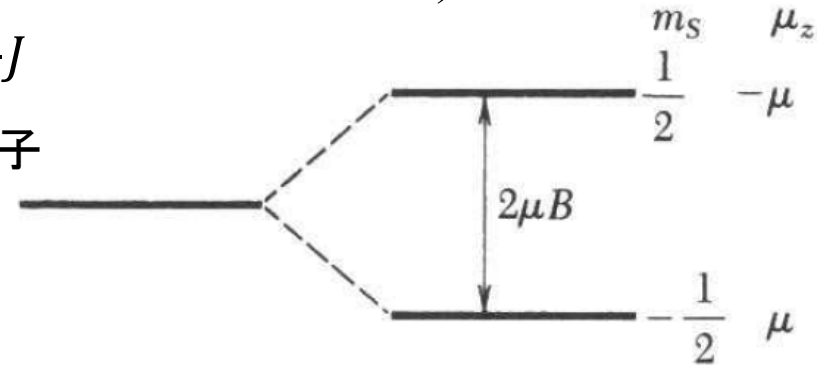
量子論でのイオンや原子の磁気モーメント: $\mu_a = -g\mu_B J$

J : 全角運動量量子数 (= 軌道角運動量 L + スピン角運動量 S)

磁気量子数 $m_J = J, J-1, \dots, -J+1, -J$

$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$: Landeの g 因子

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$: Bohr磁子



$J = \frac{1}{2}, m_J = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ の2準位系の場合、 $\mu = |m_J|\mu_B$ として

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

$$\langle \mu \rangle = \mu \cdot \tanh(\beta \mu B) \sim \frac{\mu^2}{k_B T} B \quad (\beta \mu B \ll 1)$$

量子論による分極率 (磁化率) の計算: 多準位系

キッテル固体物理学 第8版、丸善出版

全角運動量量子数 J

=> 磁気量子数(古典論の $\cos\theta$ に対応) $m = J, J-1, \dots, -J+1, -J$

磁気モーメント μ_a の B 方向 (z 方向) の成分: $\mu_{a,z} = -mg\mu_B$

磁場 B 中の磁気モーメントのエネルギー $U_p = -\mu_a \cdot H = mg\mu_B B$

$$\langle \mu \rangle = \frac{\sum_m (mg\mu_B) e^{\beta mg\mu_B B}}{\sum_m e^{\beta mg\mu_B B}}$$

分配関数 (状態和) $Z = \sum_{m=-J}^J e^{\beta mg\mu_B B}$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \ln \sum_{m=-J}^J e^{\beta mg\mu_B B} = \frac{\sum_{m=-J}^J (mg\mu_B B) e^{\beta mg\mu_B B}}{\sum_{m=-J}^J e^{\beta mg\mu_B B}} = \langle \mu \rangle B$$

$X = \beta g\mu_B B$ において、分配関数は

$$Z = \sum_{m=-J}^J e^{mX} = e^{-JX} (1 + e^X + e^{2X} + \dots + e^{2JX})$$

$$a = 1 + e^X + e^{2X} + \dots + e^{2JX}$$

$$ae^X = e^X + e^{2X} + \dots + e^{2JX} + e^{(2J+1)X}$$

$$\ast a(e^X - 1) = (e^{(2J+1)X} - 1)$$

$$Z = \frac{e^{(J+\frac{1}{2})X} - e^{-(J+\frac{1}{2})X}}{e^{X/2} - e^{-X/2}} = \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2}X\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2}X\right)}$$

量子論による分極率 (磁化率) の計算: 多準位系

キッテル固体物理学 第8版、丸善出版

分配関数 (状態和)

$$Z = \sum_{m_J=-J}^J e^{m_J X} = \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2}X\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2}X\right)} \quad X = \beta g \mu_B B$$

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = \ln \sum_{m=-J}^J e^{\beta m g \mu_B B} = \frac{\sum_{m=-J}^J m g \mu_B B e^{\beta m g \mu_B B}}{\sum_{m=-J}^J e^{\beta m g \mu_B B}} = \langle \mu \rangle B$$

$$\begin{aligned} \langle \mu \rangle &= \frac{1}{B} \frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \ln \sinh\left(\frac{2J+1}{2}X\right) - \ln \sinh\left(\frac{1}{2}X\right) \right\} \\ &= g \mu_B \left\{ \frac{2J+1}{2} \coth\left(\frac{2J+1}{2}X\right) - \frac{1}{2} \coth\left(\frac{1}{2}X\right) \right\} \quad \left(\coth(x) = \frac{\cosh(x)}{\sinh(x)} \right) \\ &= g J \mu_B \left\{ \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2}X\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2}X\right) \right\} \end{aligned}$$

$$\langle \mu \rangle = g J \mu_B B J (\beta g J \mu_B B)$$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad \text{Brillouin関数}$$

量子論による分極率 (磁化率) の計算: 多準位系

キッテル固体物理学 第8版、丸善出版

$$\langle \mu \rangle = gJ\mu_B B_J(\beta gJ\mu_B B)$$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad \text{Brillouin関数}$$

$$x = \beta g\mu_B B \gg 1: \langle \mu \rangle \sim gJ\mu_B \text{ に漸近}$$

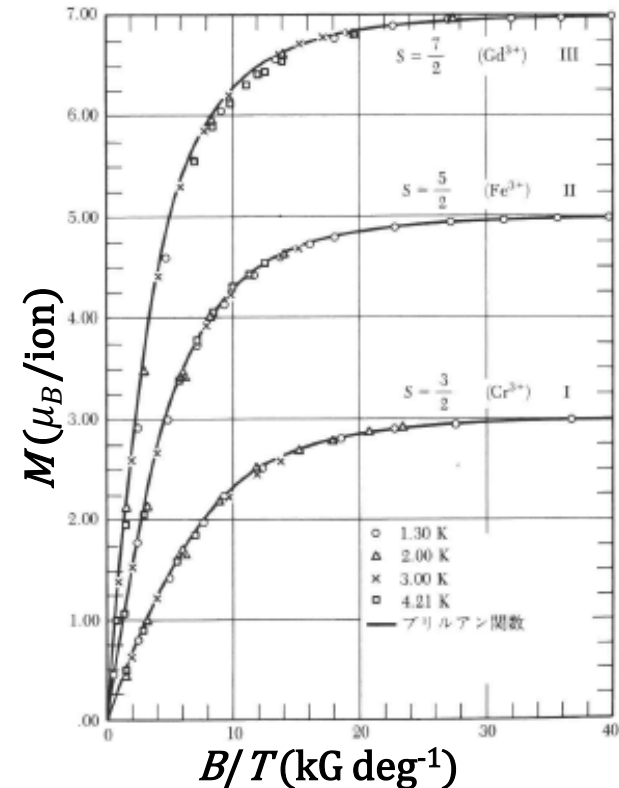
$$x = \beta g\mu_B B \ll 1: \frac{\langle \mu \rangle}{B} \sim \frac{J(J+1)}{3k_B T} g^2 \mu_B^2 = \frac{C}{T}$$

Curieの法則

比較: 古典論 (自由極性分子 1分子の分極率)

$$\frac{P}{E} = p_0 L(\beta p_0 E) \chi \sim \frac{1}{3k_B T} p_0^2 \quad (5.49)$$

(I) クロム酸カリヨウバン、
(II) 鉄ヨウバン、
(III) 硫酸ガドリニウム・
8水塩
の磁化特性



分極率 (磁化率): 古典論と量子論

古典論 ($\mu = p_0, E \Rightarrow B$)

$$M = \mu L(\beta\mu B) \quad (5.49)$$

$$L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha}$$

Langevin関数

量子論 ($\mu = gJ\mu_B, x = \beta gJ\mu_B B = \beta\mu B$)

$$M = \mu B_J(\beta\mu B)$$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right)$$

Brillouin関数

$L(\alpha)$ で $\alpha = \frac{2J+1}{2J} x$ とおくと、細かい係数以外は一致する

$$\frac{2J+1}{2J} L\left(\frac{(2J+1)}{2J} x\right) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)}{2J} x\right) - \frac{1}{x}$$

$$x \ll 1 \text{ のとき、} \coth(x) = \frac{\cosh(x)}{\sinh(x)} \sim \frac{1}{x}$$

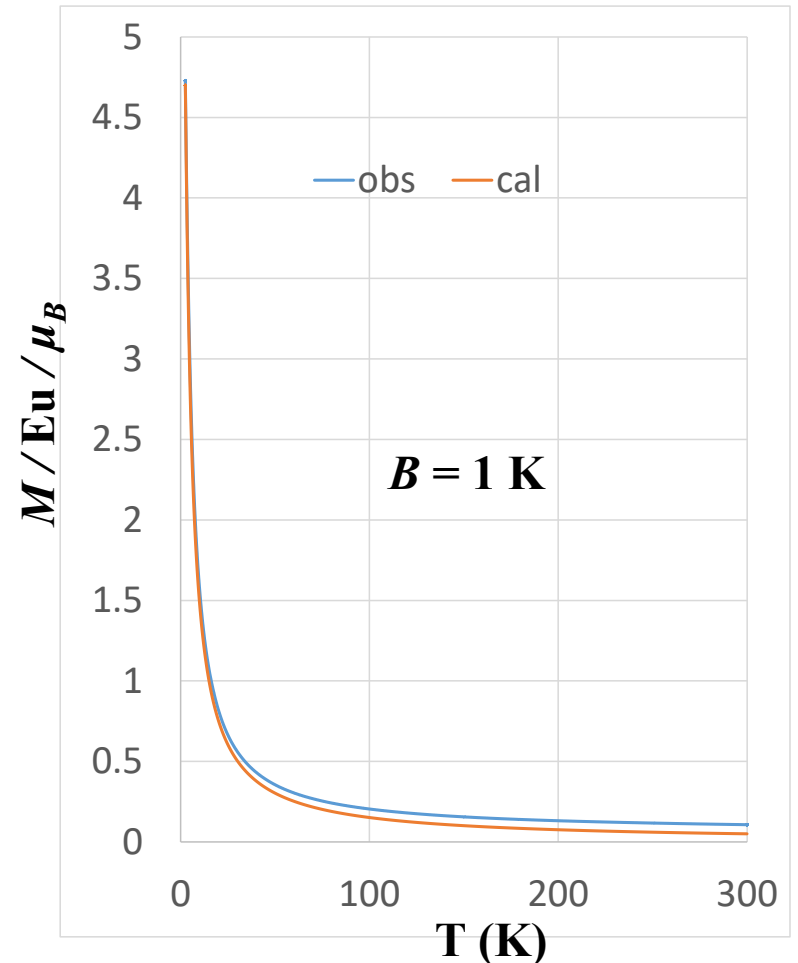
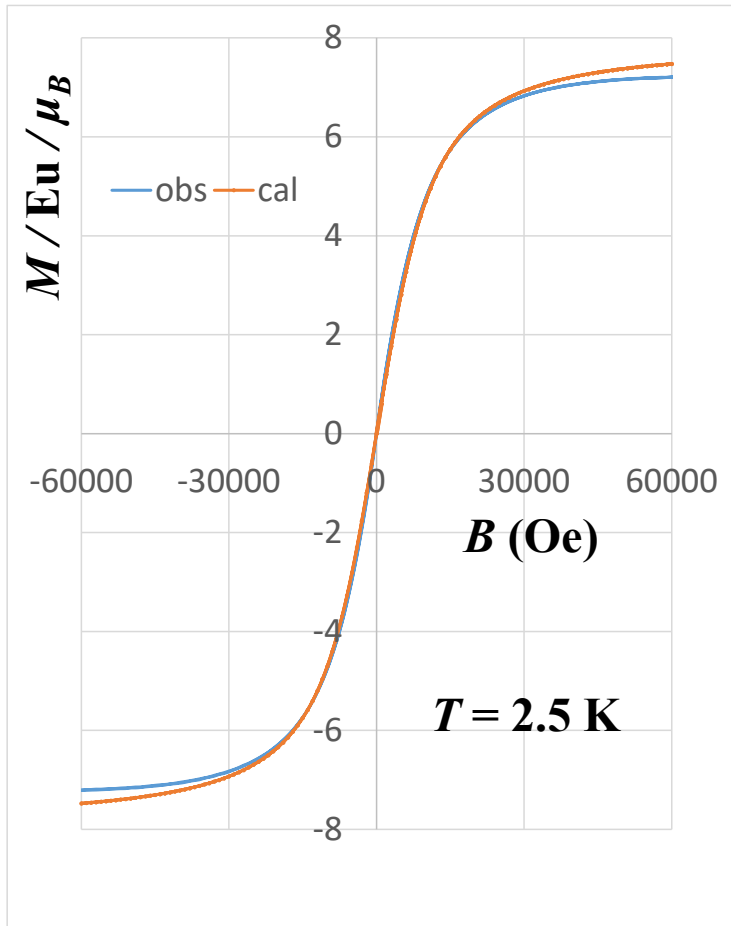
磁化特性の解析例

Eu2+-M.xlsx

Eu²⁺ドープ蛍光体の磁化特性。縦軸はEu当たりの磁気モーメント (ボア磁子単位)

応用例: 磁性を発現しているイオン種を同定する (Eu²⁺ か Eu³⁺ か など)

Eu²⁺ 濃度の定量



極低温におけるBose粒子: Bose-Einstein凝縮

§ 9.4 理想 Bose 気体: Bose 凝縮

理想 Bose 気体: 粒子間の相互作用、粒子の大きさが無い

$$e_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (9.32)$$

エネルギーは各粒子の和 $E = \sum_k n_k e_k \quad (9.31)$

全粒子数 $N = \sum_k n_k = \sum_k f_k \quad (9.33,34)$

Bose 統計 $f_k = \frac{1}{e^{\beta(e_k - \mu)} - 1} \quad (9.35)$

μ は全粒子数 N の条件から決められる

μ : 化学ポテンシャル

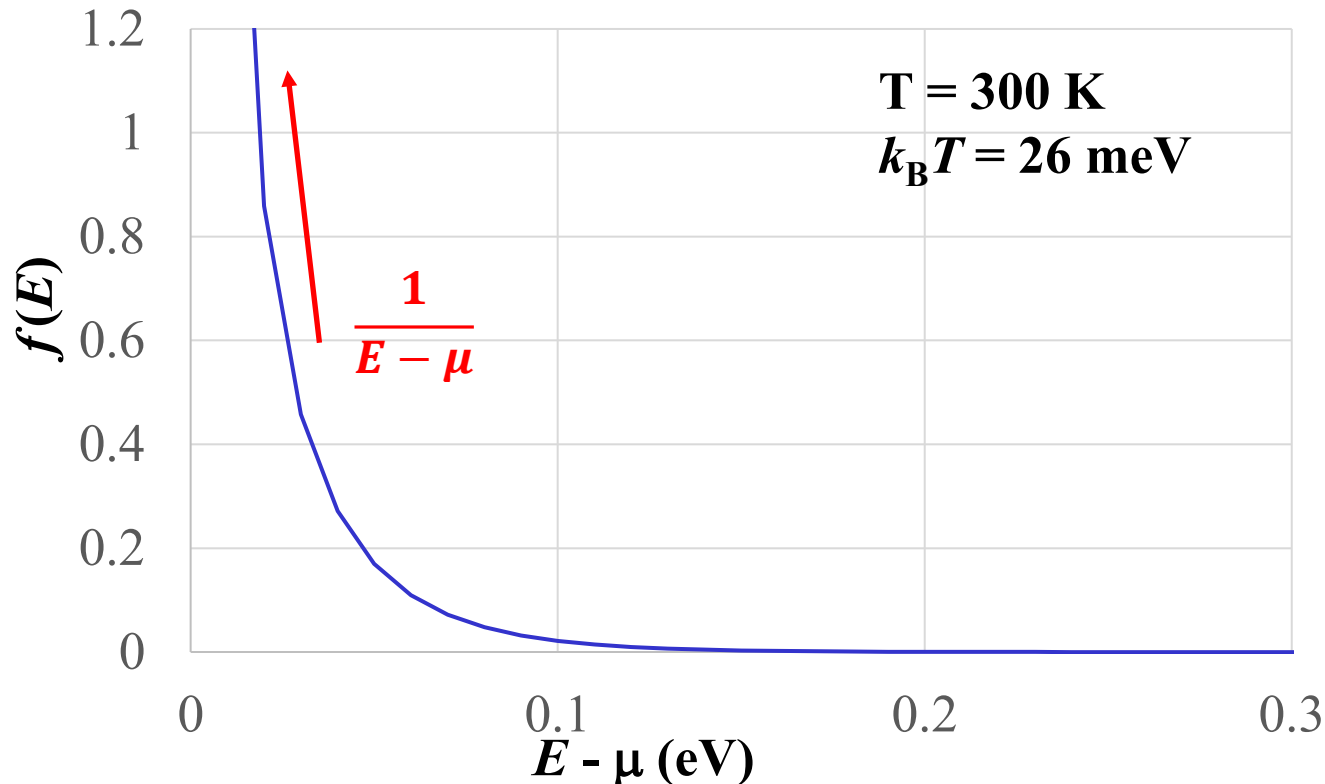
(電子の場合はフェルミエネルギー E_F)

Bose-Einstein分布の特徴

Bose-Einstein分布:
$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] - 1}$$

$(E - \mu) / k_B T \gg 1$ の場合: **Maxwell-Boltzmann**近似に漸近 (古典領域)

- $E \rightarrow \mu$ で $(E - \mu)^{-1}$ に従って発散
- $f(E) \geq 0$ でなければいけないので、BE統計は、 $\mu \leq E$ のみで意味がある
- E の最小値を 0 にとると、 $\mu < 0$ のみ許される



§ 9.4 理想 Bose 気体: Bose-Einstein 凝縮のあらずじ

$$N/V = \frac{1}{\lambda_T^3} F_{3/2}(\alpha) \leq \frac{1}{\lambda_T^3} F_{3/2}(0) = \frac{2.612}{\lambda_T^3} \quad \alpha = -\beta\mu, y = \beta e$$

矛盾: Bose 分布では入れる粒子数の上限はないのに、積分形にすると上限が現れる

原因: $f(e) = \frac{1}{\exp[\beta(e-\mu)]-1}$ は $e = \mu$ で無限大に発散するので、 $\mu = 0$ のときは、

$N(e) \propto \sqrt{e}$ との積分が 0 にならずに基底状態の粒子数 n_0 が有限になる

そもそも: Bose 粒子は一つの状態にいくつでも入れる

$\Rightarrow T = 0$ では $n_0 = N, n_k = 0$ ($k = 1, 2, \dots$)

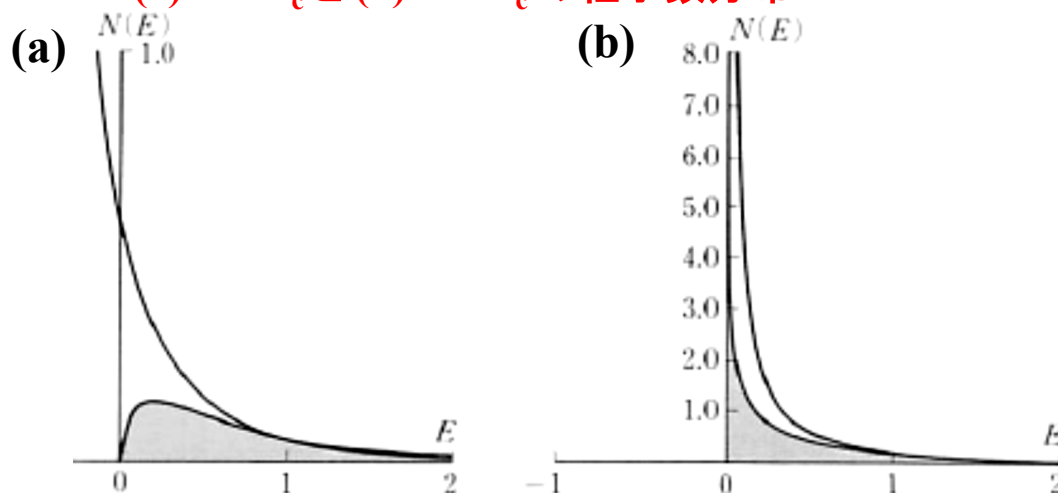
$T > 0$ では $k > 0$ の状態にも励起される。

温度が低くなると、励起準位だけでは全粒子を収容できなくなる

$\Rightarrow \mu = 0$ となり、大部分の粒子は $k = 0$ (基底状態) にある: Bose 凝縮

Bose 凝縮: n_0 が全粒子数程度の大きな数になる

(a) $T > T_c$ と (b) $T < T_c$ の粒子数分布



Bose-Einstein分布の粒子数の積分形？

磯井恒丸、熱学・統計力学

状態密度 ($2S+1 = 2$) $N(e)/V = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{e}$ (9.41)

Bose-Einstein分布から、粒子密度 N/V は

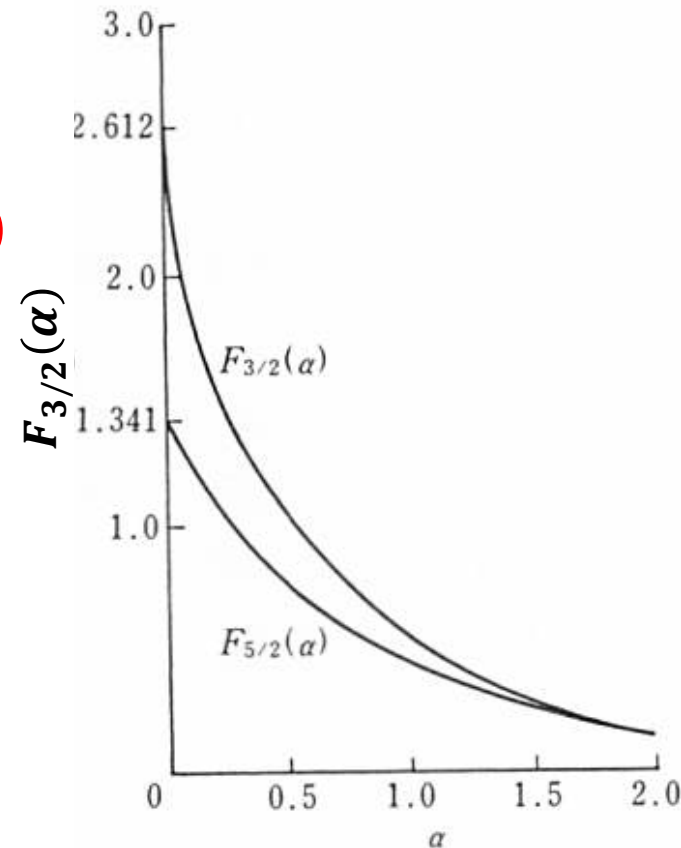
$$\begin{aligned} N/V &= \int_0^\infty N(e) \frac{1}{\exp[\beta(e-\mu)]-1} de \\ &= \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{e}}{\exp[\beta(e-\mu)]-1} de \end{aligned}$$

$$N/V = \left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right]^{3/2} F_{3/2}(\alpha) = \frac{V}{\lambda_T^3} F_{3/2}(\alpha)$$

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}: \text{熱的ド・ブROI波長}$$

$$\alpha = -\beta\mu$$

$$y = \beta e$$



Bose-Einstein積分 $F_\sigma(\alpha)$

$$N/V = \left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right]^{3/2} F_{3/2}(\alpha) = \frac{1}{\lambda_T^3} F_{3/2}(\alpha)$$

$$\alpha = -\beta\mu, \quad y = \beta e$$

$$F_\sigma(\alpha) = \frac{1}{\Gamma(\sigma)} \int_0^\infty \frac{y^{\sigma-1}}{e^{y+\alpha}-1} dy$$

・ $\sigma \leq 2$ のとき、 $y \rightarrow 0$ で積分が収束するためには
 $\alpha = -\beta\mu > 0$ である必要

・ $\alpha \rightarrow \infty$: $F_\sigma(\alpha) \propto e^{-\alpha}$ (9.48)

・ $\alpha > 0$: $F_\sigma(\alpha) = \sum_{n=1}^\infty \frac{e^{-n\alpha}}{n^\sigma}$ (9.49)

・ $F_\sigma(\alpha)$ は $\alpha = 0$ で最大値を取る

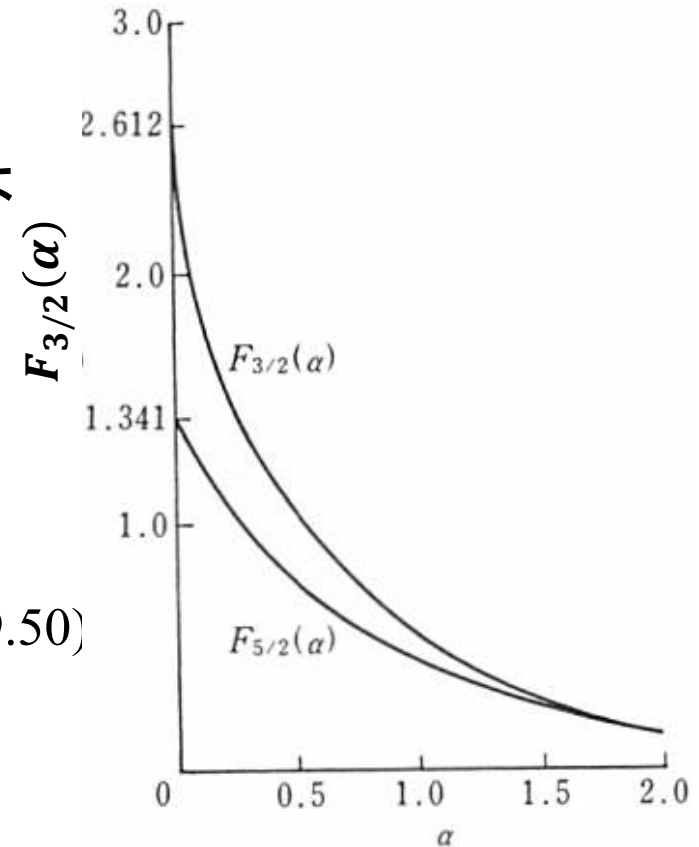
・ $F_\sigma(0) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^\sigma} = \zeta(\sigma)$

Riemannの ζ (ツェータ) 関数 (9.50)

最大値: $F_{3/2}(0) = 2.612$

$\Gamma(\sigma)$: Γ 関数、 $\sigma!$ を自然数に拡張

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z), \quad \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}, \quad \Gamma(1) = 1$$



Bose-Einstein分布の粒子数の積分形の矛盾

磯井恒丸、熱学・統計力学

$$N/V = \left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} F_{3/2}(\alpha) = \frac{1}{\lambda_T^3} F_{3/2}(\alpha) \quad (9.47)$$

$$F_\sigma(\alpha) = \frac{1}{\Gamma(\sigma)} \int_0^\infty \frac{y^{\sigma-1}}{e^{y+\alpha}-1} dy$$

$F_\sigma(\alpha)$ は $\alpha = 0$ で最大値を取るので、

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3} F_{3/2}(\alpha) < \frac{1}{\lambda_T^3} F_{3/2}(0) = 2.612 \frac{1}{\lambda_T^3}$$

$$\frac{N}{V} < 2.612 \frac{1}{\lambda_T^3}$$

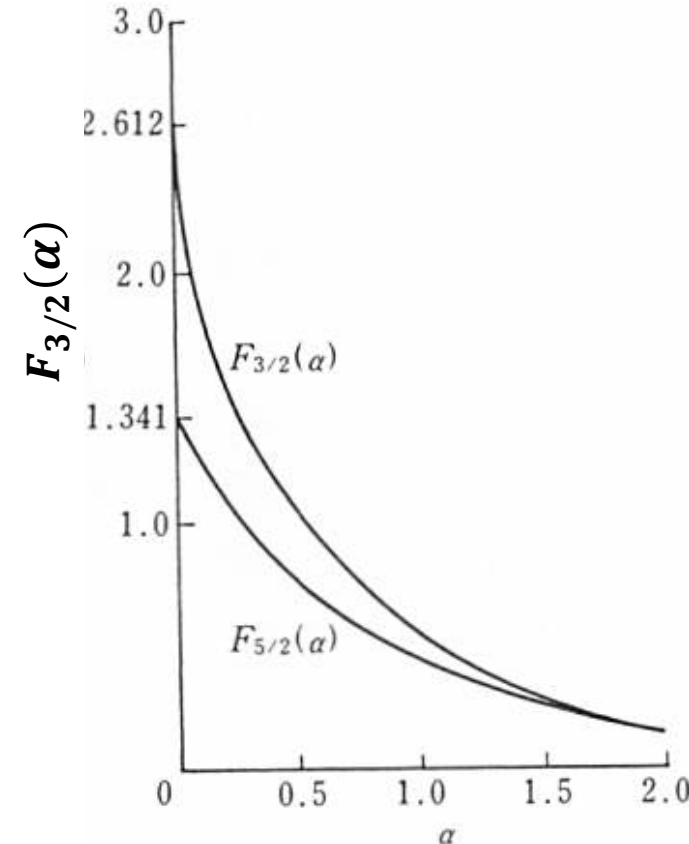
と、 $N_{\max}/V = 2.612 \frac{1}{\lambda_T^3} = 2.612 \left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}}$ 以上の

粒子数密度 $\frac{N}{V}$ は存在しえない??

別の表現: 粒子数密度 $\frac{N}{V}$ に対して

$$T < T_c(N) = \frac{h^3}{2\pi m k_B} \left[\frac{1}{F_{3/2}(0)} \frac{N}{V} \right]^{3/2}$$

では 全粒子を収容できなくなる??



§ 9.4 理想 Bose 気体: Bose-Einstein 凝縮

基底状態を特別扱いし、全粒子数を次のようにおく

$$N = n_0 + N' \quad (9.37,43)$$

$$N'/V = \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} F_{3/2}(\alpha) \quad (9.47)$$

$$\alpha = -\beta\mu, \quad y = \beta e \quad (9.37,42)$$

$$F_\sigma(\alpha) = \frac{1}{\Gamma(\sigma)} \int_0^\infty \frac{\sqrt{y}}{\exp(y+\alpha)-1} dy \quad (9.45)$$

基底状態は $e = 0$ なので、

$$n_0 = \frac{1}{\exp[-\beta\mu]-1}$$

$$-\beta\mu = \ln\left(1 + \frac{1}{n_0}\right) \sim \frac{1}{n_0}$$

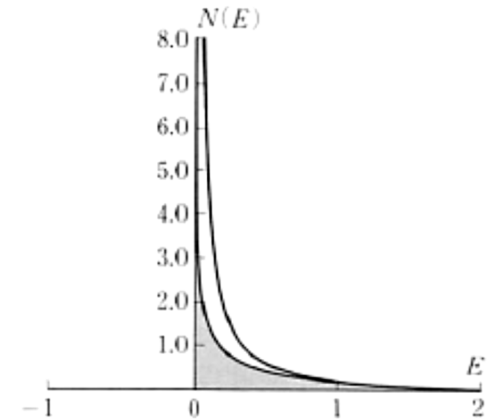
Bose 凝縮が起こる条件: n_0 が全粒子数程度の大きな数になる

$$\Rightarrow \alpha = -\beta\mu \rightarrow 0$$

このとき、基底状態 $e=0$ 近傍では $f(e) = \frac{1}{\exp(\beta e)-1} \sim \frac{k_B T}{e}$ と $N(e) \propto \sqrt{e}$ との積分が 0

にならず、 n_0 個の粒子を基底状態に収容できるようになる。

$\mu = 0$ の粒子数分布



宮下精二、熱・統計力学

§ 9.4 理想 Bose 気体: 転移温度

$$N'/V = \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} F_{3/2}(\alpha) \tag{9.47}$$

で T を一定として N' をプロットすると 9-5 図になる
 最大値は $F_{3/2}(\alpha) = \zeta(3/2) = 2.612$ から

$$N'_{max}/V = 2.612 \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{9.52}$$

$\alpha = -\beta\mu = 0$ のとき、

$$N = n_0 + N'_{max} \tag{9.53}$$

$$\frac{N}{V} > \frac{N'_{max}}{V} = 2.612 \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{9.54}$$

が Bose 凝縮の起こる条件となる。

$$N/V = N'_{max}/V = 2.612 \left(\frac{2\pi mk_B T_c}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{9.55}$$

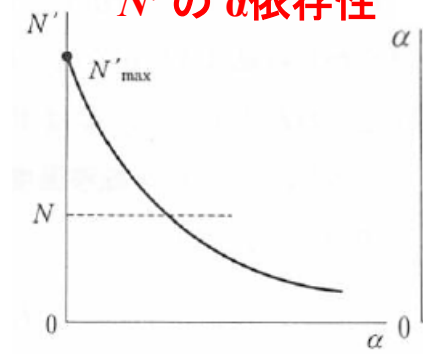
$$T_c = \frac{h^2}{2\pi mk_B} \left(\frac{N}{2.612V}\right)^{2/3} = \frac{0.5273h^2}{2\pi mk_B} \rho^{2/3} \tag{9.56}$$

で T_c を定義すれば、(9.54) 式より、

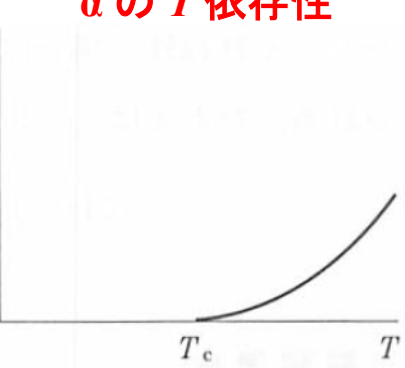
Bose 凝縮の起こる条件は

$T < T_c$: 転移温度

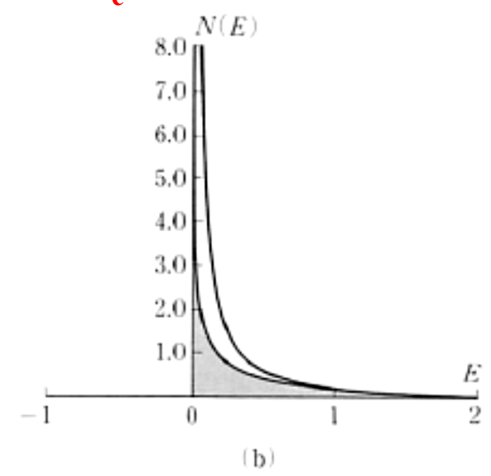
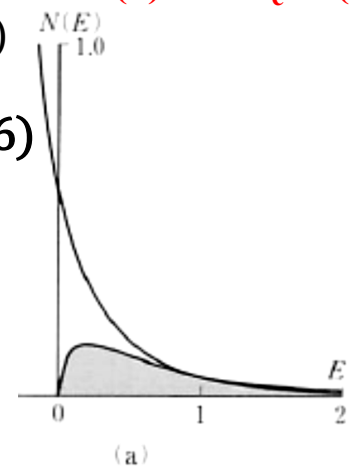
9-5 図
 N' の α 依存性



9-6 図
 α の T 依存性



(a) $T > T_c$ と (b) $T < T_c$ の粒子数分布



Bose凝縮の化学ポテンシャル: プログラム

プログラム: bose_condensation.py

使用法: python bose_condensation.py [Fs|mu] Tmin Tmax Tstep alphamin alphamax

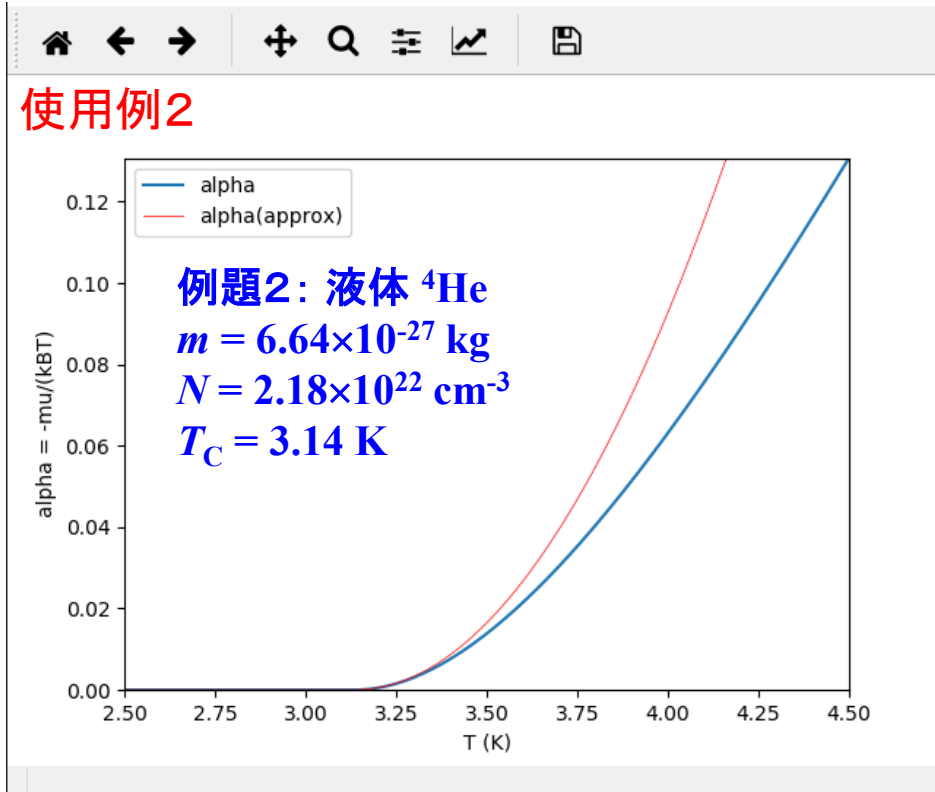
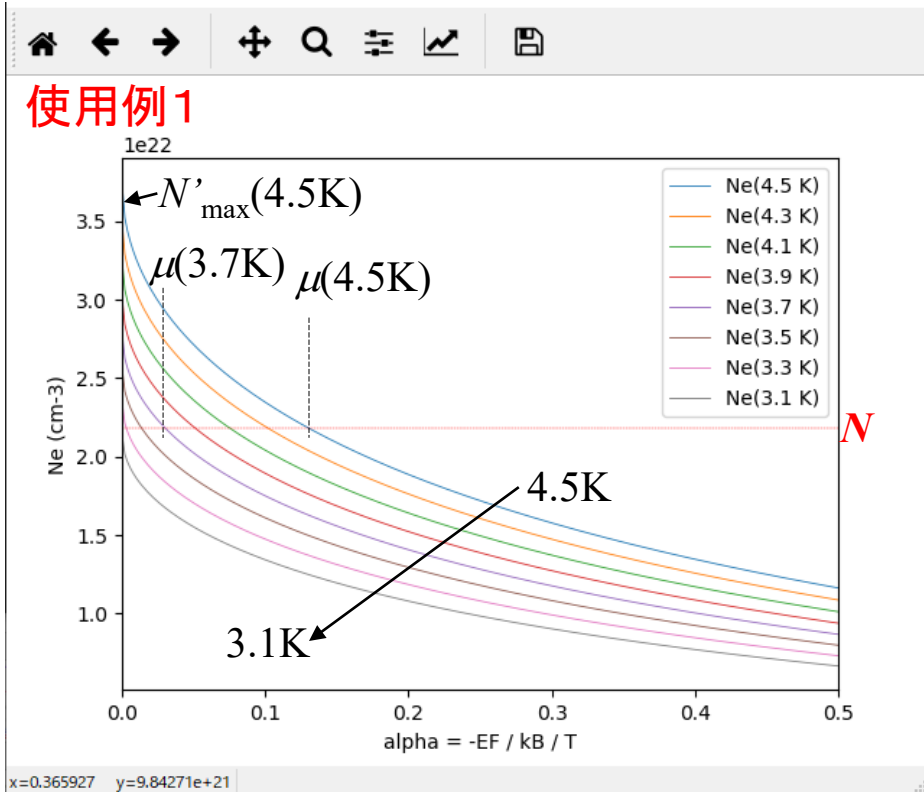
使用例1: python bose_condensation.py Fs 3 4.5 0.2 0 0.5 0.002

3.0~4.5 Kの範囲で0.2K毎に、 $F_{\sigma}(\alpha)$ を $\alpha = 0 \sim 0.5$, 0.02ステップで計算して $N(T)$ をプロット

使用例2: python bose_condensation.py mu 2.5 4.5 0.01

2.5~4.5 Kの範囲で0.01K毎に E_F , N , n_0 などを計算して $\alpha(T) = \mu(T) / k_B T$ をプロット

E_F の計算は二分法、数値積分はintegrate.quad()を使っている



§ 9.5 $T < T_c$ の理想 Bose 気体

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left(\frac{N}{2.612V} \right)^{2/3} = \frac{0.5273 h^2}{2\pi m k_B} \rho^{2/3} \quad (9.56)$$

温度が T_c より低いか高いかによって、系の性質は不連続に変わる: 相転移

$T < T_c$ の場合:

$\alpha = -\beta\mu = 0$ なので、形式的に Planck 分布に従う:

格子振動の場合と同様に熱力学的物理量を計算できる

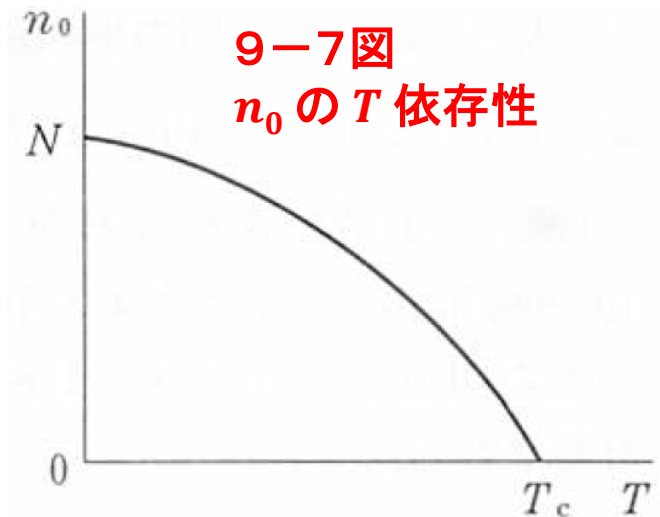
$$N'_{max}/V = 2.612 \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (9.52)$$

$$N/V = 2.612 \left(\frac{2\pi m k_B T_c}{h^2} \right)^{3/2} \quad (9.55)$$

と Bose 凝縮の条件 $N' = N'_{max}$ より、

$$N'/N = (T/T_c)^{3/2}$$

$$n_0 = N - N' = N \left[1 - (T/T_c)^{3/2} \right] \quad (9.58)$$



§ 9.5 内部エネルギーと定積モル比熱

Bose凝縮している基底状態は最低エネルギーだけを占めるので、
内部エネルギーには定数としてのみ寄与
=> 比熱の議論では定数項を無視する

内部エネルギー密度

$$U/V = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{e^{3/2}}{e^{\beta(e-\mu)} - 1} de \quad (9.59)$$

$\beta e = y$ として $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$ から、

$$U/V = \frac{3}{2} k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} F_{5/2}(\alpha) \quad (9.60)$$

$T < T_c$ では $\alpha = 0$ であるから、 $F_{5/2}(\alpha) = \zeta(5/2)$
 $U \propto T^{5/2}$

定積モル比熱は

$$C_V = \frac{15}{4} k_B \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \zeta(5/2) \quad (9.61)$$

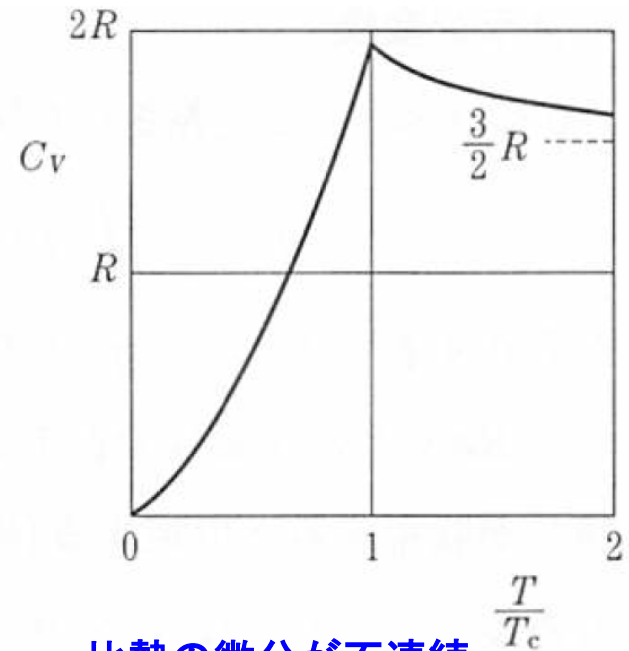
$T > T_c$ の計算については触れないが、結果は9-9図。

C_V のピーク値は

$$\frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} = 1.927R \quad (9.62)$$

9-9図

理想 Bose 気体の定積モル比熱



比熱の微分が不連続

比熱は自由エネルギーの2階微分

理想気体の Bose 凝縮は
三次の相転移

相転移の次数

Ehrenfestの定義

n 次の相転移: ギブスエネルギー G の n 次微分が不連続になる相転移

$$dU = TdS - pdV \quad dG = Vdp - SdT \quad dH = TdS + Vdp$$

$$(\partial G/\partial T)_p = -S$$

$$(\partial G/\partial p)_T = V$$

$$C_p = (\partial H/\partial T)_p = T(\partial S/\partial T)_p = T(\partial^2 G/\partial T^2)_p$$

一次相転移

エントロピーや体積が不連続に変化
潜熱が発生

二次相転移

エントロピーや体積は連続的に変化
潜熱はない
熱容量にとび

三次相転移

熱容量は連続的に変化、微分係数にとび

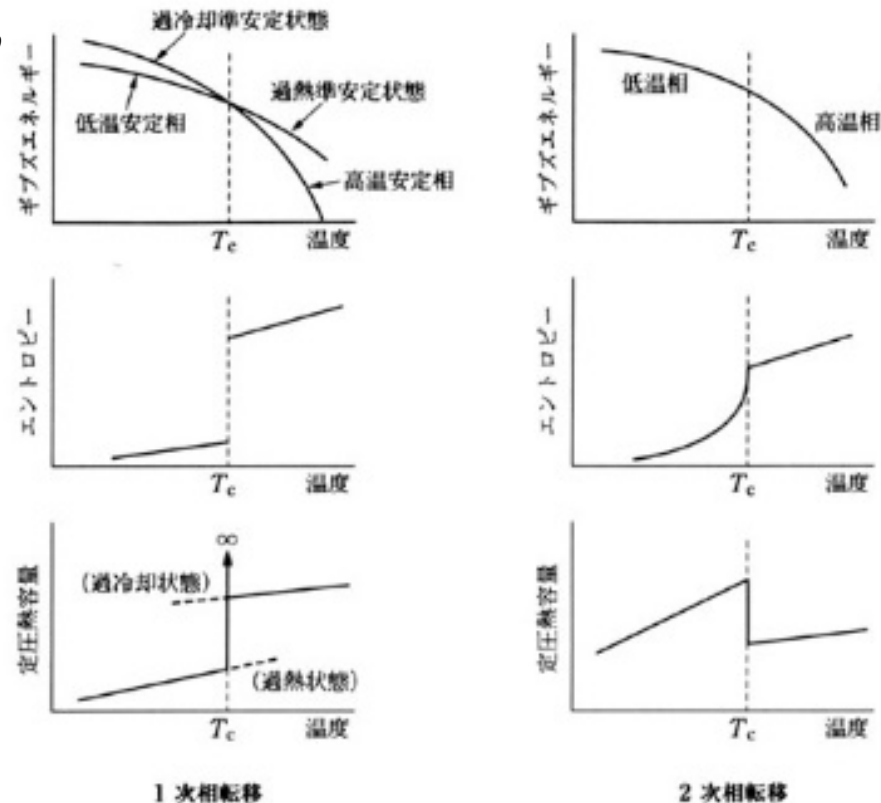
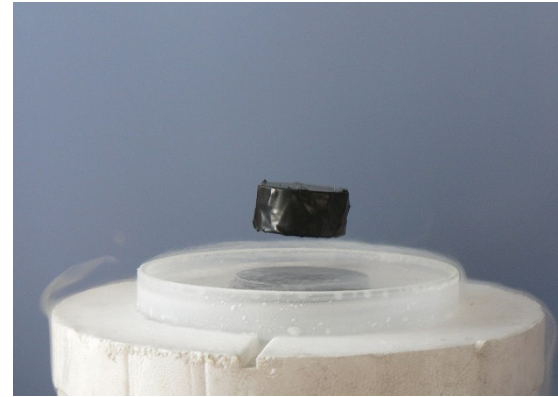


図8-1 1次および2次相転移におけるギブスエネルギー G 、エントロピー S 、定圧熱容量 C_p の温度依存性

Bose凝縮の例: 超伝導

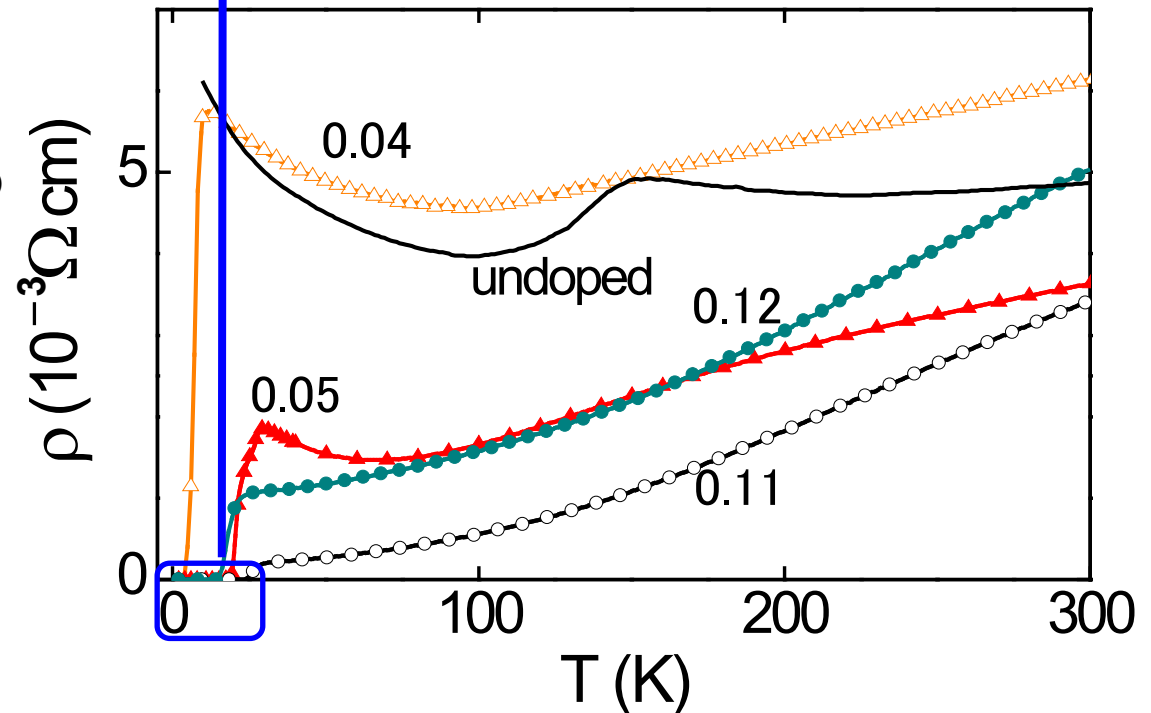
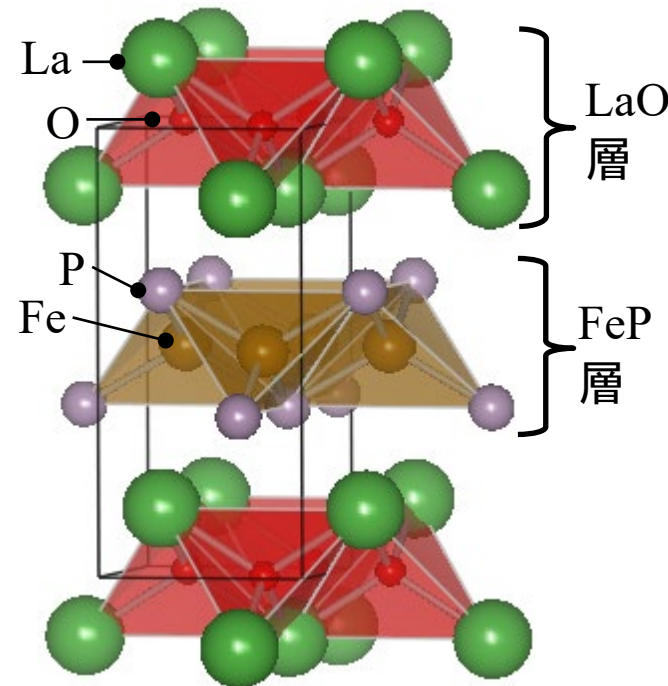
電子は $S = 1/2$ の Fermi 粒子 $\Rightarrow S = +1/2$ と $S = -1/2$ の電子がペアを作って Bose 粒子としてふるまう

- ・ 電気抵抗がなくなる
- ・ 磁石の上に浮く
リニアモーターカー



ref. wikipedia

鉄系超伝導体 LaOFeAs



Bose-Einstein凝縮の確認の難しさ

1925年 Einstein、理想Bose気体でBose-Einstein凝縮を理論的に予言

- ・ 絶対零度に近い極低温でないとはBE凝縮は現れない
- ・ 極低温ではほとんどの物質は固化してしまい、BE凝縮を確認できない

類似した現象として超伝導や超流動が発見された

1937年 Kapitsa、液体 ^4He の超流動を発見 (1978年ノーベル物理学賞)

1938年 London、超流動がBE凝縮であると主張

実測値 $T_c = 3.1\text{K}$ 、計算値 2.17K : 液体Heは理想Bose気体ではない

1911年 Onnes、超低温の水銀で超伝導を発見 (1913年ノーベル物理学賞)

発見当時、機構は全く不明

1957年 Bardeen, Cooper, Schrieffer、BCS理論を完成 (1972年ノーベル物理学賞)

1971年 Osheroff, Richardson, Lee等、 ^3He の超流動を発見 (1996年ノーベル賞)

Fermi粒子である ^3He がペア (Cooper対) を作ってBE凝縮する

理想的なボース気体 によるBE凝縮

1995年 Rb, Na, Li原子のレーザー冷却 ($< \mu\text{K}$) により、

理想Bose気体のBE凝縮が実証

(Cornell, Ketterle, Wieman、2001年ノーベル物理学賞)

Bose-Einstein凝縮にかかわる物理史

- 1900年 Planckの量子仮説 (黒体輻射のPlanckの公式、1918年ノーベル物理学賞)
- 1905年 Einstein、光量子仮説 (光電効果、1921年ノーベル物理学賞)
- 1923年 Compton、X線が粒子としてふるまう (1927年ノーベル物理学賞)
- 1924年 de Broglie、運動量 p の粒子が波長 $\lambda = h / p$ の波 (1929年ノーベル物理学賞)
- 1924年6月 Bose、Planckの公式の新しい導出法 (**Bose統計**) の論文を
Physical Reviewに投稿するが、掲載を拒否される。
EinsteinがBoseから論文を手紙で受け取る。
- 1925年 Einstein、**Bose-Einstein凝縮**を理論的に予言
- 1911年 Onnes、超低温の水銀で**超伝導**を発見 (1913年ノーベル物理学賞)
- 1957年 Bardeen, Cooper, Schrieffer、**BCS理論**を完成 (1972年ノーベル物理学賞)
超伝導は Fermi粒子である電子がペア (**Cooper対**) を作ってBE凝縮する
- 1937年 Kapitsa、液体 ^4He の**超流動**を発見 (1978年ノーベル物理学賞)
- 1938年 London、超流動がBE凝縮であると主張
実測値 $T_c = 3.1\text{K}$ 、計算値 2.17K : 液体Heは理想Bose気体ではない
- 1971年 Osheroff, Richardson, Lee等、 ^3He の超流動を発見 (1996年ノーベル賞)
- 1995年 Rb, Na, Li原子のレーザ冷却により、**理想Bose気体のBE凝縮**が実証
(Cornell, Ketterle, Wieman、2001年ノーベル物理学賞)