

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	10/1	熱力学の復習	(神谷)
第02回	10/5	気体分子運動論 Maxwell分布	(神谷)
第03回	10/8	Maxwell分布 古典統計力学の基礎 I (位相空間)	(神谷)
第04回	10/12	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)	(神谷)
第05回	10/15	正準理論、量子統計力学における等確率の原理	(神谷)
第06回	10/19	大正準理論 量子統計力学の基礎 I (Pauliの排他律、Fermi-Dirac分布)	(神谷)
第07回	10/22	量子統計力学の基礎 II (Bose-Einstein分布)	(神谷)
第08回	10/26	復習	(神谷)
第09回	11/2	理想Bose気体、固体の比熱 (Einstein、Debyeの比熱式)	(松石)
第10回	11/5	光子と熱輻射	(松石)
第11回	11/9	理想Fermi気体、金属中の電子	(松石)
第12回	11/12	半導体中の電子、Fermi準位、ドーピング	(松石)
第13回	11/16	スピン系の磁化率	(松石)
第14回	11/19	復習	
第15回	11/26	試験	

課題 2021/10/19

課題:

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。

問題2 何か質問を1つ書け。

提出方法: OCW-i

ファイルは、一般的に読める形式であればよい。
(JPEGなどの画像ファイルも可)

提出期限: 10月19日(火) 23:59:59

課題 2021/10/15

課題:

古典統計力学と量子統計力学における等重率の原理の違いについて簡単に説明せよ

古典統計力学

- ・ 位相空間内の実現可能な状態は、エネルギーが同じで位相空間の体積が同じであれば、十分長い時間では等しい確率で起こる

量子統計力学

すべての固有状態 (固有値ではない) が等確率で出現する

量子力学の基本

1. 物理量はすべて「演算子」である (C数も演算子の一種)
2. 共役な物理量 $\hat{A}, \hat{B}$ は交換関係 $\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = i\hbar$ を満たす
3. 物理量 P が固有値方程式 $\hat{P}|\varphi_P\rangle = P|\varphi_P\rangle$ (P は実数) を満たすとき、 $|\varphi_P\rangle$ を $\hat{P}$ の固有関数あるいは固有状態、 P を固有値と呼ぶ。
* P が実数となるためには、 $\hat{P}$ はエルミート演算子
 $\hat{P} = \hat{P}^{t*}$ である必要がある: 「 $\hat{P}$ はオブザーバブル」
4. $\hat{P}$ がオブザーバブルであれば、固有状態で $\hat{P}$ を測定したときの値は必ず P になる ($\langle\varphi_P|\hat{P}|\varphi_P\rangle = P$)。
5. $\hat{P}$ がオブザーバブルでない場合、 $\hat{P}$ の測定値は確率でしか得られず、多数の測定をした期待値は $\langle\varphi_P|\hat{P}|\varphi_P\rangle$ になる。

系の固有状態

1. ハミルトニアン $\hat{H}$ が定常状態の Schrödinger 方程式 $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ を満たすとき、 $|\Psi\rangle$ を系の固有関数あるいは固有状態、 E を固有エネルギーと呼ぶ。

量子力学の基本

固有値方程式を解いた解(固有状態)は、「良い量子数」によって指定される

⇒ 系の状態は「良い量子数」によって指定される

良い量子数の例:

自由並進運動: p_x, p_y, p_z (k_x, k_y, k_z)

調和振動子: n

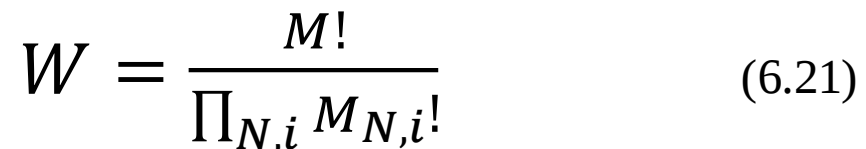
3次元井戸型ポテンシャル: n_x, n_z, n_y

水素原子: n, l, m

スピンを考慮する場合: n, l, m, s

大正準集団

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)



Γ_0 空間での最大確率の分布

制約条件

- 体系の数一定 $\quad \quad \quad : \sum_{N,i} M_{N,i} = M \quad \quad \quad (6.22)$

- 全エネルギー一定 $\quad : \sum_{N,i} E_i M_{N,i} = E_0 \quad \quad \quad (6.23)$

- 全粒子数一定 $\quad \quad \quad : \sum_{N,i} N M_{N,i} = N_0 \quad \quad \quad (6.24)$

のもと、

$$\ln W = \ln \frac{M!}{\prod_{N,i} M_{N,i}!} = \ln M! - \ln \prod_{N,i} M_{N,i}!$$

$$= \ln M! - \sum_{N,i} \ln M_{N,i}!$$

$$= M(\ln M - 1) - \sum_{N,i} M_{N,i}(M_{N,i} - 1)$$

を最大化

大正準分布

ラグランジュの未定乗数法:

$$F(M_{1,1}, \dots, M_{N,i}, \dots, \alpha, \beta, \gamma) = M(\ln M - 1) - \sum_{N,i} M_{N,i}(\ln M_{N,i} - 1) \\ - \alpha(\sum_{N,i} M_{N,i} - M) - \beta(\sum_{N,i} E_{N,i} M_{N,i} - E_0) - \gamma(\sum_{N,i} N M_{N,i} - N_0)$$

$$\frac{\partial F}{\partial M_{N,i}} = -\frac{\partial}{\partial M_{N,i}} (M_{N,i} \ln M_{N,i} - M_{N,i})$$

$$-\alpha \frac{\partial}{\partial M_{N,i}} M_{N,i} - \beta \frac{\partial}{\partial M_{N,i}} E_{N,i} M_{N,i} - \gamma \frac{\partial}{\partial M_{N,i}} N M_{N,i} = 0$$

$$\times -\ln M_{N,i} + 1 - 1 - \alpha - \beta E_{N,i} - \gamma N = 0$$

$$\Rightarrow \ln M_{N,i} = -\alpha - \beta E_{N,i} - \gamma N$$

$$M_{N,i} = \exp(-\alpha - \beta E_{N,i} - \gamma N) = \exp(-\alpha) \exp(-\gamma N) \exp(-\beta E_{N,i})$$

$$\exp(-\alpha) = \frac{M}{Z_G}$$

$$\exp(-\gamma) = \lambda^N \text{ と置き、}$$

$$M_{N,i} = \frac{M}{Z_G} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) \quad (6.25)$$

大正準分布

$$\sum_{N,i} M_{N,i} = M \quad (6.22)$$

$$\Rightarrow \sum_{N,i} \frac{M}{Z_G} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) = M$$

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

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

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

大正準分布

λ の意味: 化学ポテンシャル

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

Boltzmann分布の導入と同様、 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ は温度に対応。 λ は?

$$\cdot p_{N,i} = \frac{M_{N,i}}{M} = \frac{\lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})} \quad (6.27)$$

から、

$$\text{エネルギーの平均値: } \langle E \rangle = \sum_{N,i} E_{N,i} p_{N,i} = \frac{\sum_{N,i} E_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}$$

$$\text{粒子数の平均値: } \langle N \rangle = \sum_{N,i} N p_{N,i} = \frac{\sum_{N,i} N \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}$$

・ 体積一定, $\beta \rightarrow \beta + d\beta$, $\lambda \rightarrow \lambda + d\lambda$

$$d(\ln Z_G) = \frac{1}{Z_G} dZ_G = \frac{-\sum_{N,i} E_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) d\beta + \sum_{N,i} N \lambda^{N-1} \exp(-\beta E_{N,i}) d\lambda}{Z_G}$$

$$d(\ln Z_G) = -\langle E \rangle d\beta + \langle N \rangle \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (6.28)$$

λ の意味: 活量と化学ポテンシャル

ギブス—デュエムの関係式 (p.51) より

$$d\left(\frac{pV}{T}\right) = Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) + \frac{U}{T^2}dT + \frac{p}{T}dV \quad (2.53)$$

体積一定の時

$$d\left(\frac{pV}{k_B T}\right) = Nd\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) + \frac{U}{k_B T^2}dT \quad (6.29)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad \Rightarrow \quad d\beta = -\frac{1}{k_B T^2}dT \text{ から}$$

$$d(\ln Z_G) = -\langle E \rangle d\beta + \langle N \rangle \frac{d\lambda}{\lambda} \quad (6.28)$$

$$= \langle N \rangle d(\ln \lambda) + \frac{\langle E \rangle}{k_B T^2}dT \quad (6.30)$$

(6.29)と(6.30)を比較

$$\ln \lambda = \frac{\mu}{k_B T^2} \quad \Rightarrow \quad \lambda = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad \begin{array}{l} \text{活量 (溶液)} \\ \text{フガシティ (気体)} \end{array} \quad (6.31)$$

$$\frac{pV}{T} = k_B \ln Z_G \quad \Rightarrow \quad pV = k_B T \ln Z_G \quad (6.32)$$

活量 (フガシティ)

坪村宏、化学平衡と平衡定数、化学と教育 p.722、46巻11号 (1998)

反応 $aA + bB \Rightarrow cC + dD$ の平衡定数

$$K = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (2)$$

- ・ 理想気体、理想溶液では C_i は化合物 i の分圧、濃度
- ・ 実在気体、実在溶液では フガシティ、活量 a_i

【問題点】

log の引数は無次元でなければいけないが、(1)の K は単位を持つ。

注: 物理で log や exp などが出てくる場合、引数は標準値や単位を用いて無次元化されている。

グラフの y 軸で伝導度 σ をプロットするとき、本来は $\log(\sigma / (\text{Scm}^{-1}))$ が正しい。

なぜか圧力の単位は atm、濃度の単位は mol/L。

活量は固体で1、気体で $p(\text{O}_2)$ でよいのか？

坪村宏、化学平衡と平衡定数、化学と教育 p.722、46巻11号 (1998)

反応 $aA + bB \Rightarrow cC + dD$ の平衡定数

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad a_i \text{ は化合物 } i \text{ の活量} \quad (1)$$

成分 a の化学ポテンシャル μ_a は、標準状態の μ_a^0 を用いて

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln(a_a) \quad (3)$$

と書ける。つまり、活量 a_a は標準状態を基準とした値であり、**標準状態の活量は $a_a = 1$ である。**

気体の場合は、 $a_a = p/p_0$ と、標準状態の圧力 p_0 を基準にするが、一般的に**標準状態の圧力を 1 とする**圧力単位を取るため、 **f_a がその圧力単位での分圧になる。**

平衡定数 K も本来は標準状態の濃度との比によって定義されるので、本来は無次元であるが、実際には圧力の単位を atm、濃度の単位を mol/L として使われている。

$$K = \frac{(C_C/C_0)^c (C_D/C_0)^d}{(C_A/C_0)^a (C_B/C_0)^b}$$

参考: 第一原理量子計算による相安定性計算

粒子 a の化学ポテンシャルの定義:

$$\mu_a = \left(\frac{\partial G}{\partial N_a} \right)_{T,p,(N_a \text{ 以外})}$$

第一原理量子計算: 全エネルギーを計算 ($U, H \sim G$)

熱平衡: $G = \sum_a n_a \mu_a$

G : 自由エネルギー

μ_a 化学種 a の化学ポテンシャル、 n_a は 化学種 a の数
 a には原子の他、電子を含む ($\mu_e = E_F$)

化学ポテンシャルを標準状態からの差 $\Delta\mu_M$ で表すと便利

0 K: $H_A(T, p, N_a) = \sum_A (E_A + PV_A) = \sum_a n_a \mu_a$

相 A, B 間の化学平衡: $\mu_{a,A} = \mu_{a,B}$

相 A が安定相 (平衡相) である条件:

与えられた組成に対して、 G が最小になる

参考: 第一原理量子計算による相安定性計算

1. SrTiN_2 の例: 可能性のある相: Sr , Ti , N_2 , SrN , Sr_2N , SrN_2 , SrN_6 , TiN , Ti_2N , など

2. 熱力学条件: 自由エネルギー = 構成元素の化学ポテンシャルの和

例: $\Delta\mu_{\text{Sr}} + \Delta\mu_{\text{Ti}} + 2\Delta\mu_{\text{N}} = \Delta H_{\text{SrTiN}_2}$ (量子計算で求められる)

$\mu_e = \mu_e^0 + \Delta\mu_e$: 元素 e の化学ポテンシャル (μ_e^0 は単体の化学ポテンシャル)

化学ポテンシャルは合成条件におけるパラメータ: 計算結果は μ_e に関するマップになる

3. 自由エネルギー (計算されるのは一般的にエンタルピー) に関する相安定条件

$$\Delta\mu_{\text{Sr}} + \Delta\mu_{\text{Ti}} + 2\Delta\mu_{\text{N}} = \Delta H_{\text{SrTiN}_2} = -5.87\text{eV} < 0$$

2. 異相として単体が析出しない条件

$$\Delta\mu_{\text{Sr}} < 0 \text{ ①}, \Delta\mu_{\text{Ti}} < 0 \text{ ②}, \Delta\mu_{\text{N}} < 0 \text{ ③}$$

3. 他の異相が出現しない条件:

$$2\Delta\mu_{\text{Ti}} + \Delta\mu_{\text{N}} < \Delta H_{\text{Ti}_2\text{N}} \text{ ④}$$

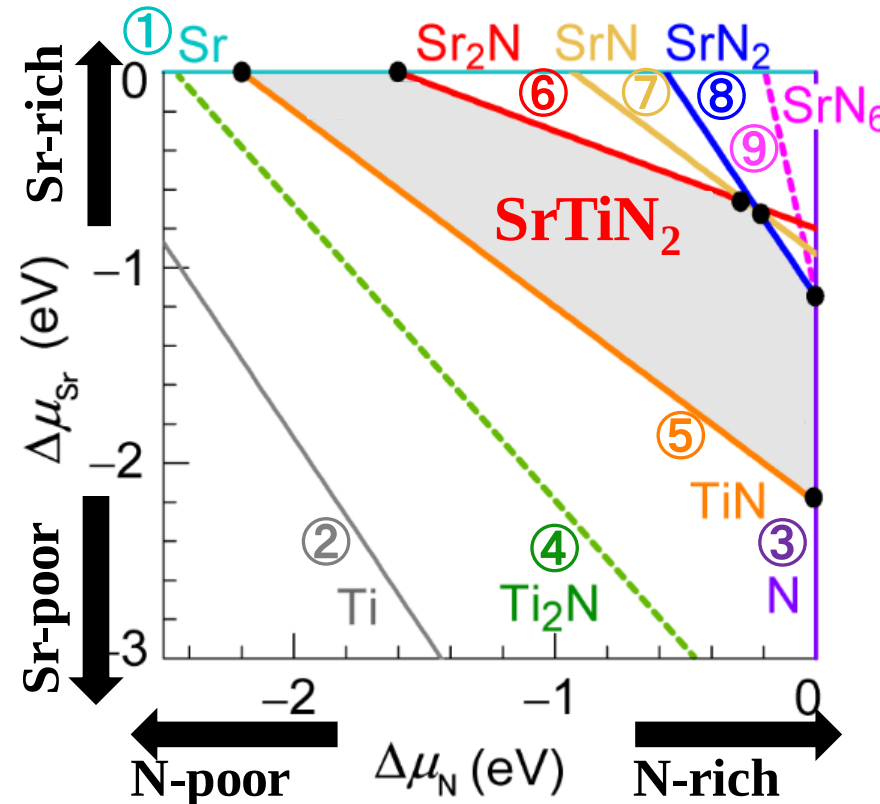
$$\Delta\mu_{\text{Ti}} + \Delta\mu_{\text{N}} < \Delta H_{\text{TiN}} \text{ ⑤}$$

$$2\Delta\mu_{\text{Sr}} + \Delta\mu_{\text{N}} < \Delta H_{\text{Sr}_2\text{N}} \text{ ⑥}$$

$$\Delta\mu_{\text{Sr}} + \Delta\mu_{\text{N}} < \Delta H_{\text{SrN}} \text{ ⑦}$$

$$\Delta\mu_{\text{Sr}} + 2\Delta\mu_{\text{N}} < \Delta H_{\text{SrN}_2} \text{ ⑧}$$

$$\Delta\mu_{\text{Sr}} + 6\Delta\mu_{\text{N}} < \Delta H_{\text{SrN}_6} \text{ ⑨}$$



大正準分布・大分配関数: まとめ

$$\lambda = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad (6.31) \quad \Rightarrow \quad \lambda^N = \exp(N\beta\mu)$$

大正準分布 温度 T 一定、エネルギーと粒子数が変化する系の平衡分布

$$p_{N,i} = \frac{M_{N,i}}{M} = \frac{\lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})}{\sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i})} = \frac{\exp \beta(\mu N - E_{N,i})}{\sum_{N,i} \exp \beta(\mu N - E_{N,i})} \quad (6.33)$$

大分配関数

$$Z_G = \sum_{N,i} \lambda^N \exp(-\beta E_{N,i}) = \sum_{N,i} \exp \beta(\mu N - E_{N,i}) \quad (6.34)$$

熱力学ポテンシャル Ω

$$d(\ln Z_G) = -\langle E \rangle d\beta + \langle N \rangle \frac{d\lambda}{\lambda}$$

$$Z_G = \exp[-\beta\Omega(V, T, \mu)] \quad (6.42)$$

$$\Omega(V, T, \mu) = -k_B T \ln Z_G: \text{熱力学ポテンシャル}$$

$pV = k_B T \ln Z_G$ (6.32) に (6.42) を代入

$$pV = k_B T [-\beta\Omega(V, T, \mu)] \quad \Rightarrow \quad \Omega = -pV \quad (6.43)$$

$$d\Omega = -pdV - Vdp \quad (6.44)$$

ギブス-デュエムの関係 $Nd\mu + SdT - Vdp = 0$ と (6.44) から

$$d\Omega = -pdV - Nd\mu - SdT$$

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} \quad (6.45)$$

$$p = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} \quad (6.46)$$

$$S = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad (6.47)$$

量子統計力学の基礎

- 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

Schrödinger方程式

古典的なハミルトニアン $H(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i, t) = \sum_r \frac{1}{2m_i} |\mathbf{p}_i|^2 + V(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$

交換関係 $\hat{x}_i \hat{p}_{x,i} - \hat{p}_{x,i} \hat{x}_i = i\hbar \rightarrow \hat{x}_i = x_i, \hat{p}_{x,i} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_i}$

ハミルトニアン中の物理変数 (x, p など) を演算子 (Q数) とみなし、量子力学的交換関係を満たすように置き換える

$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$ **Schrödinger方程式**

$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \right\} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$$

$$H\Psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t)$$

粒子の力学方程式を量子化: 粒子の位置 r_i に関する方程式

E は H 演算子の固有値: 全エネルギー

Ψ : $|\Psi|^2$ が電子密度分布

一電子Schrödinger方程式

Schrödinger方程式

$$H\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r})$$

波動関数

$$\Psi(\mathbf{r})$$

全エネルギー

$$E$$

変数分離 $\Psi(\mathbf{r}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\varphi_N(\mathbf{r}_N)$

$$H(\mathbf{r}) = \sum h_i(\mathbf{r}_i)$$

制約条件 $\int |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1 \Rightarrow$ 未定乗数 ε

一電子Schrödinger方程式: Hartree方程式

$$h_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_m \frac{Z_m}{r_{im}} + \sum_m \int \frac{\varphi_m^*(\mathbf{r}_m)\varphi_m(\mathbf{r}_m)}{r_{im}} d\mathbf{r}_m$$

$$h_i\varphi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}_i)$$

解釈 (注: ε_i は $\int |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1$ に関する未定乗数)

ε_i : 電子のエネルギー準位

ϕ_i : 一電子の波動関数

多粒子系の量子力学的取り扱い

量子方程式:

電子: Schrödinger方程式

光子 (フォトン): Maxwellの方程式を量子化

格子振動 (フォノン): 波動方程式を量子化

正確な方法: 全粒子に対する量子方程式を解き、
全粒子系の波動関数とエネルギー固有値を扱う

例: 電子の場合

$$H\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) \Rightarrow E_i, \Psi_i(\{\mathbf{r}_i\})$$

粒子の配置は解に含まれている。計算量が膨大



一粒子方程式の解 $\Rightarrow$ 粒子ごとの状態 (エネルギー準位、波動関数)

$$h_i \varphi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r}_i)$$

$$\Rightarrow \varepsilon_i, \varphi_i(\mathbf{r}_i), \Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_N(\mathbf{r}_N)$$

多粒子系の量子力学的取り扱い

一粒子方程式の解 $\Rightarrow$ 粒子ごとの状態 (エネルギー準位、波動関数)

$$h_i \varphi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon \varphi(\mathbf{r}_i)$$

$$\Rightarrow \varepsilon_i, \varphi_i(\mathbf{r}_i), \Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_N(\mathbf{r}_N)$$



どの準位にいくつ電子を配置するか (電子配置) を考える必要

- ・ Fermi粒子とBose粒子の違いを考慮

- ・ $\Psi(\mathbf{r})$ は電子の入れ替えに対する対称性を満たす必要がある

電子の場合: 1回の電子対の入れ替えに対して反対称

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) - \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1) \text{ など}$$

フォトン、フォノンの場合: 1回の電子対の入れ替えに対して対称

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = \psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1) \text{ など}$$

仮定:

- ・ 他の電子の配置が一電子準位に影響を与えない : 電子相関が弱い

- ・ 全エネルギーが一電子エネルギーの和で近似できる: 相互作用が弱い

§ 7.1 スピンと量子統計

- 量子力学の「物理的状态」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**

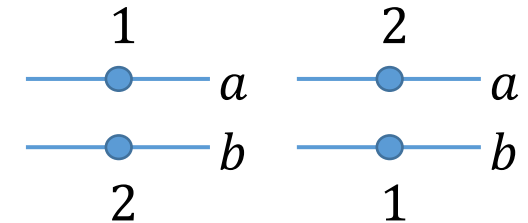
$$\psi = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)$$

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

- フェルミ粒子: 粒子の交換に対する波動関数が**反対称**

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

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



2粒子状態

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)

§ 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

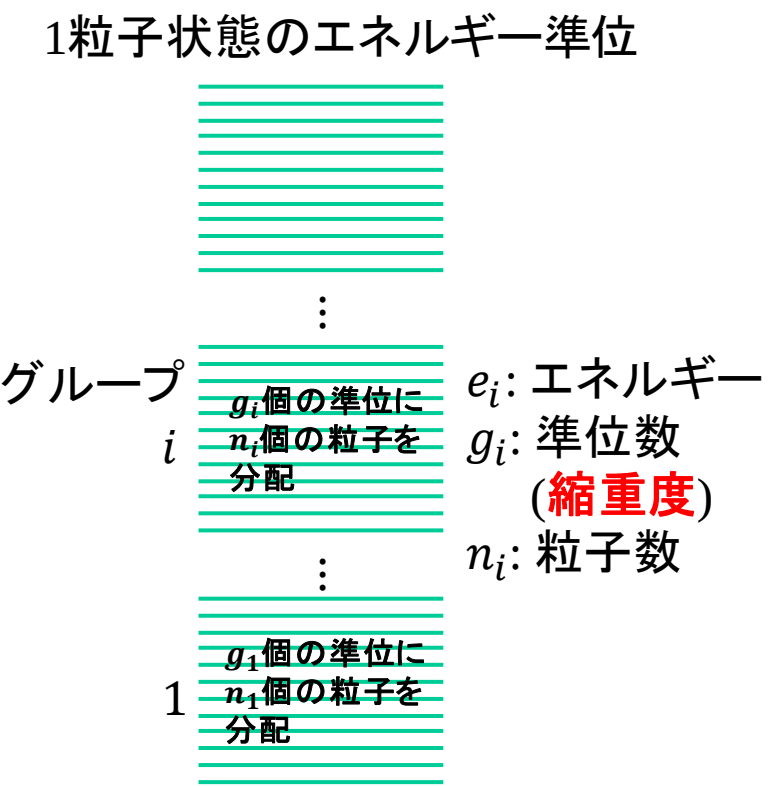
量子統計: 不確定性原理のため、物理状態は位相空間の一点に定まらない。
物理的状态は量子方程式の「固有状態」として決まる
=> すべてのエネルギー固有状態が等確率で出現する

- 1 粒子状態のエネルギー準位が
ほぼ同じグループに分ける
(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

$$N = \sum_i n_i \tag{7.14a}$$

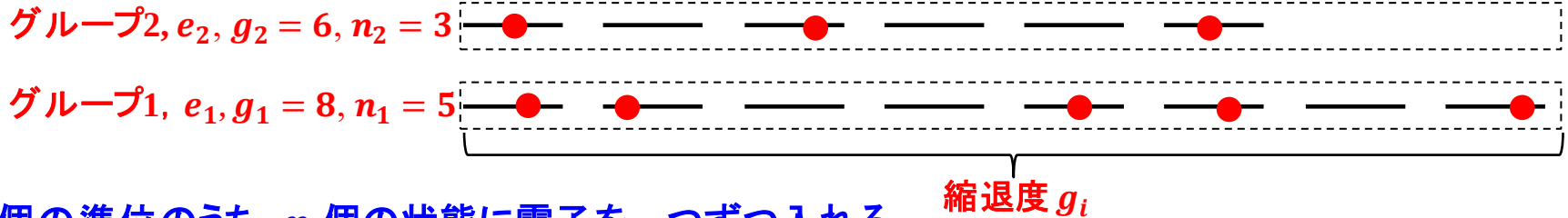
$$E = \sum_i e_i n_i \tag{7.14b}$$



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

グループ内の配置

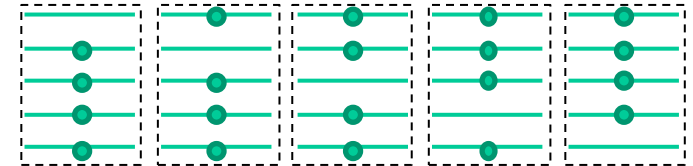
$$W_i = g_i C_{n_i} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (7.10)$$

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

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

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

$g_i = 5, n_i = 4$ の場合

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

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

(7.26) Fermi-Dirac分布 (Fermi分布)

Bose-Einstein統計: 教科書の数え方

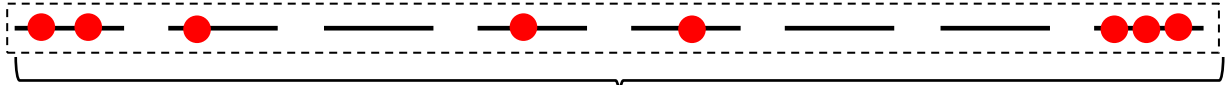
N 個の粒子が作る準位のグループ $i = 1, 2, \dots$ (縮重度 g_i) を考える。

準位のそれぞれに 0 個以上の粒子が入れる

グループ2, $E_2, g_2 = 6, n_2 = 5$



グループ1, $E_1, g_1 = 8, n_1 = 9$



縮退度 g_i

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

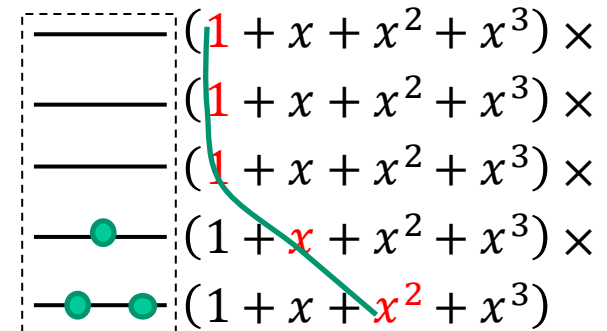
$$W_i = \sum_{k=0}^{g_i} \sum_{n_k=0, \sum n_k = n_i}^{\infty} 1$$

どうやって数えるか

- $(a_0 1 + a_1 x + a_2 x^2 + \dots)$ 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

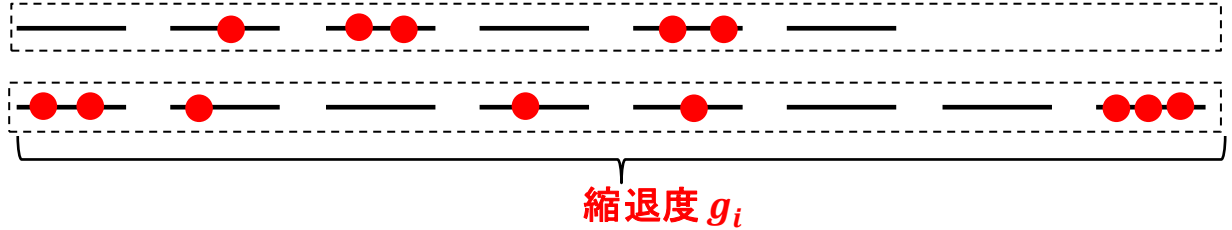
Bose-Einstein統計: 教科書の数え方

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2, $E_2, g_2 = 6, n_2 = 5$

グループ1, $E_1, g_1 = 8, n_1 = 7$



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} ($n_i = \sum n_k$) の係数に等しい

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

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

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

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

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

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

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

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

(7.20) Bose-Einstein分布 (Bose分布)

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

The diagram shows the expansion of $(1 + x + x^2 + x^3)^5$. A green line connects the x^3 term in the first factor to the x^0 term in the second, the x^2 term in the third, the x^1 term in the fourth, and the x^0 term in the fifth, resulting in x^6 . The x^3 term in the fifth factor is highlighted in red.

占有数	0	1	2	3
1	$(1 + x + x^2 + x^3) \times$			
2	$(1 + x + x^2 + x^3) \times$			
3	$(1 + x + x^2 + x^3) \times$			
4	$(1 + x + x^2 + x^3) \times$			
5	$(1 + x + x^2 + x^3) \times$			

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~

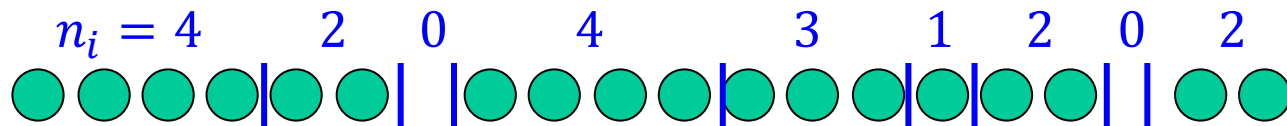
グループ内の配置数

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 $g_i - 1 = 8$



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

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

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

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

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

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

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

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

– $\sum_i dn_i$: 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

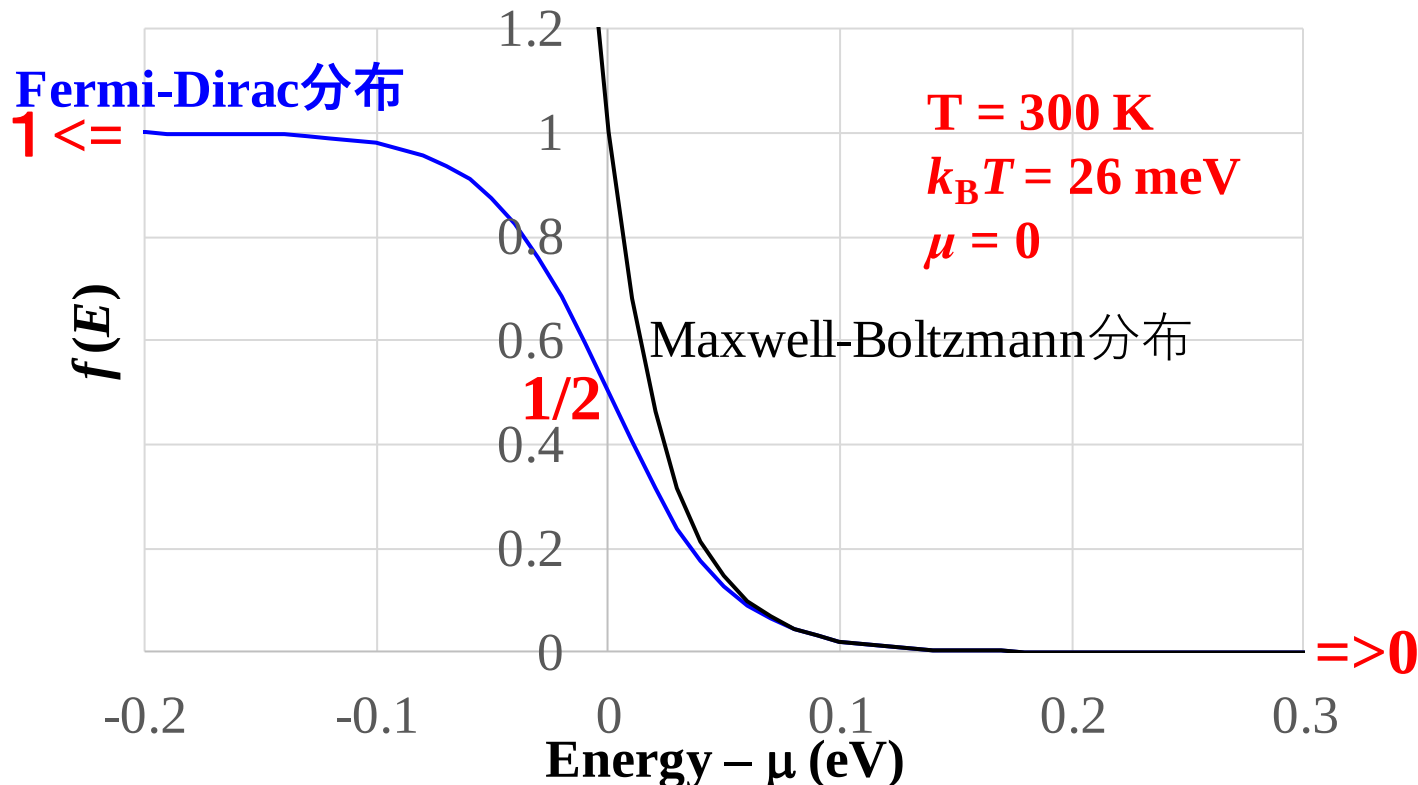
$$\frac{n_i}{g_i} = e^{-\beta(e_i - \mu)}$$

Fermi-Dirac分布関数

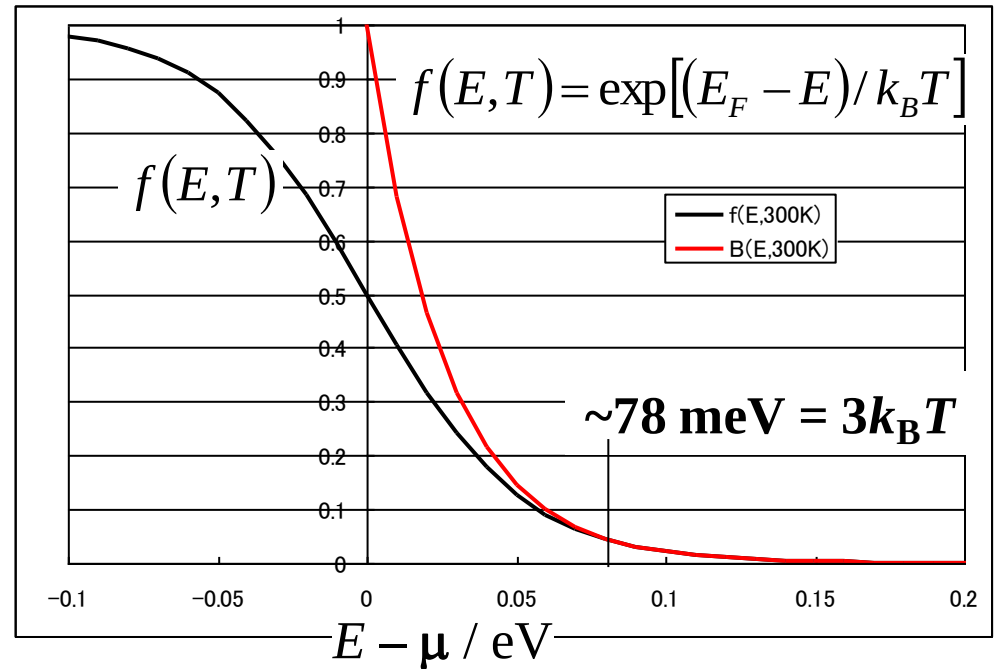
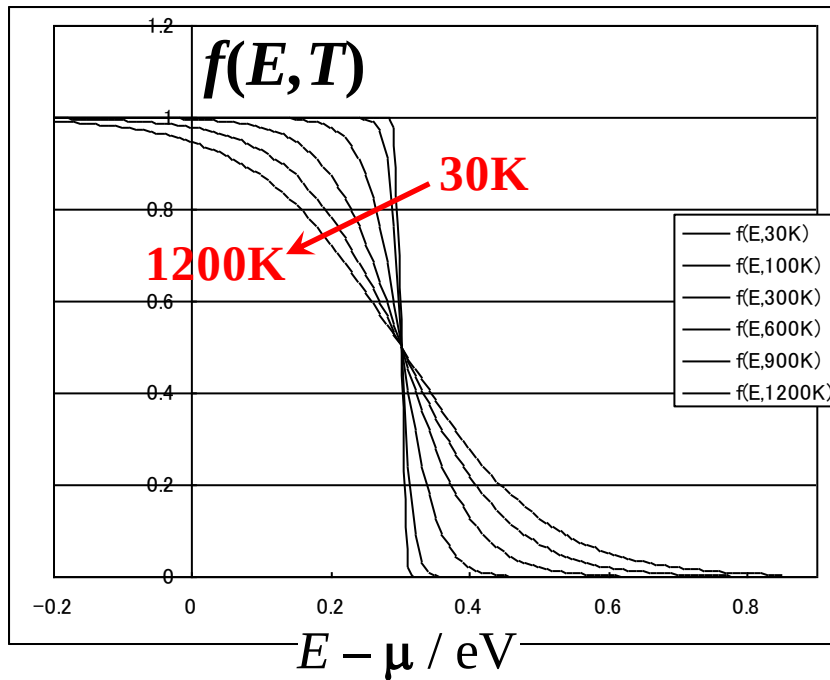
Fermi-Dirac分布: $f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1}$

- $E - \mu = 0$ 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



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

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

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

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

$$(E = E_F)$$

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

$(E - E_F)/k_B T$ 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)

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

