

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	(神谷)
第07回	10/22	量子統計力学の基礎、古典統計力学の応用と問題	(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	

前半の出題範囲

講義資料ダウンロード: <http://conf.msl.titech.ac.jp/StatisticsC.html>

- ・ 出題範囲は基本的に教科書の範囲
- ・ 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。
- ・ ただし、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(C) 前半の習得目標

- ・ 統計分布関数の考え方: 等確率の原理、最大配置数
位相空間、小正準集団、正準集団、大正準集団
- ・ 統計力学の問題の解き方: 統計分布関数、分配関数の使い方
自由エネルギー
- ・ エネルギー等分配則

課題 2021/10/22

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 追加質問を受け付ける

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22日(金) 23:59:59

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 2021/10/19 で出た質問

Q: $k_B T$ の値

A: 300Kで26meVになることを確認してみてください。次元も $PV=nRT$ から $k_B T$ がエネルギーであることを確認できます。

Q: 古典統計力学と量子統計力学で扱う問題のスケールはどの程度か？

A: 長さでの区別はありません。プランク定数 h が無視できるか、量子力学のエネルギー準位間隔が $k_B T$ より十分小さいか、 $(e - \mu) / k_B T \gg 1$ の場合、古典近似 (Boltzmann分布) がよい近似になります。

Q: 古典統計力学では粒子を区別できないとして W や分配関数を $N!$ で割る必要があった。Boltzmann分布以外では必要がないのか。

Q: フェルミ粒子は粒子の交換に反対称とのことだが、古典統計力学のように粒子の区別を論じる必要はないのか

A: Fermi-Dirac分布、Bose-Einstein分布は、粒子を区別できないとして、各状態に配置できる電子数だけの条件から導出されている。

Q: Bose-Einstein凝縮はBose-Einstein分布を関係しているのか

A: 後半の講義で説明

Q: 試験勉強はどのようなことをしたらよいか

課題 2021/10/19 で出た質問

Q: Lagrangeの未定乗数法では β を $1 / k_B T$ として扱っているので未知の定数ではないのではないか

Q: 温度 T や化学ポテンシャル μ がLagrangeの未定乗数という意味のみを持っていたが、他の物理的意味はあるのか

Q: $\beta = 1 / k_B T$ になる理由がよくわからない

Q: $\beta = 1 / k_B T$ の導出は結局やっていなかったように思う。詳しく説明してほしい

Q: Γ_0 空間の a^M の体積が何を表しているかわからない

Q: μ 空間、 Γ 空間、 Γ_0 空間がよくわからない

Q: μ 空間と Γ 空間は古典統計力学を考えることを前提にしているから出てくるのか

Q: 量子統計では位相空間を考えてはいけないので、 μ 空間と Γ 空間を考えなくてもいいのか

次回説明

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

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

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) \quad \text{Schrödinger方程式}$$
$$\left\{ -\frac{1}{2} \sum \nabla_i^2 + V(\{\mathbf{r}_i\}) \right\} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$$

粒子の力学方程式を量子化:

N 個の粒子の位置 $\{\mathbf{r}_i\}$ 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

波動関数

全エネルギー

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

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

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

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

(より近似が高いのは Hartree-Fock方程式)

$$h_i(\mathbf{r}_i) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_m \frac{Z_m}{r_{im}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_m \int \frac{\varphi_m^*(\mathbf{r}_m)\varphi_m(\mathbf{r}_m)}{r_{im}} d\mathbf{r}_m$$

$$h_i\varphi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}_i): \text{平均場近似ではすべての } h_i \text{ は同じ}$$

解釈 (注: ε_i は束縛条件 $\int |\Psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1$ 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: 古典力学のハミルトニアンを量子化 (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

(第一)量子化: 古典論の物理量に量子論の交換関係を適用すること

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

$$H\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) \Rightarrow E_j, \Psi_j(\{\mathbf{r}_i\})$$

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)

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

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

多粒子系の量子力学的取り扱い

一粒子方程式の解 => 粒子ごとの状態 (エネルギー準位、波動関数)

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



粒子の配置 (どの状態にいくつ粒子を配置するか) 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

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

フォトン、フォノンの場合: 1回の粒子対の入れ替えに対して対称

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

量子統計力学 (基礎) の仮定:

- ・ 他の電子の配置が一電子状態に影響を与えない : 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

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

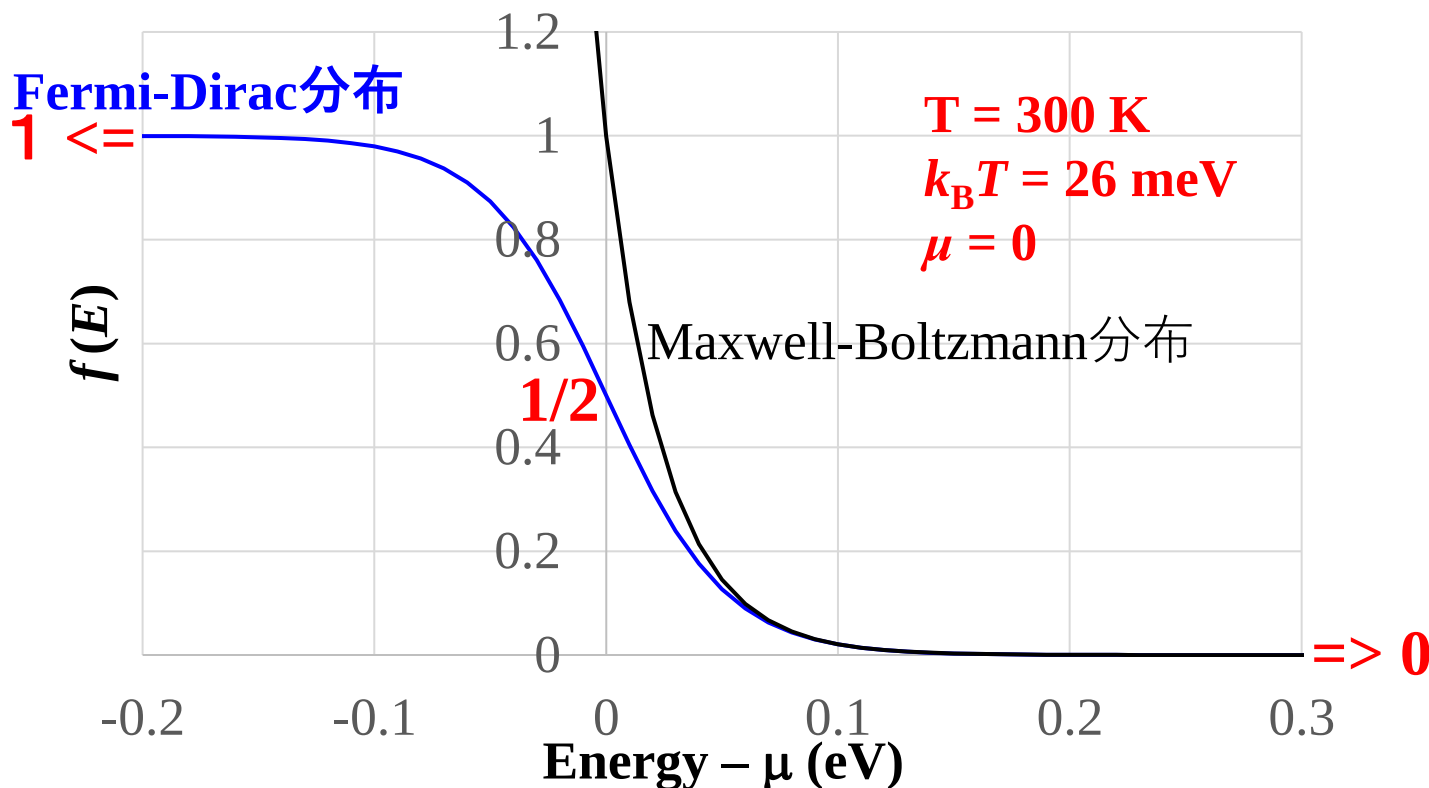
$$\frac{n_i}{g_i} = e^{-\beta(e_i - \mu)}$$

Fermi-Dirac分布関数

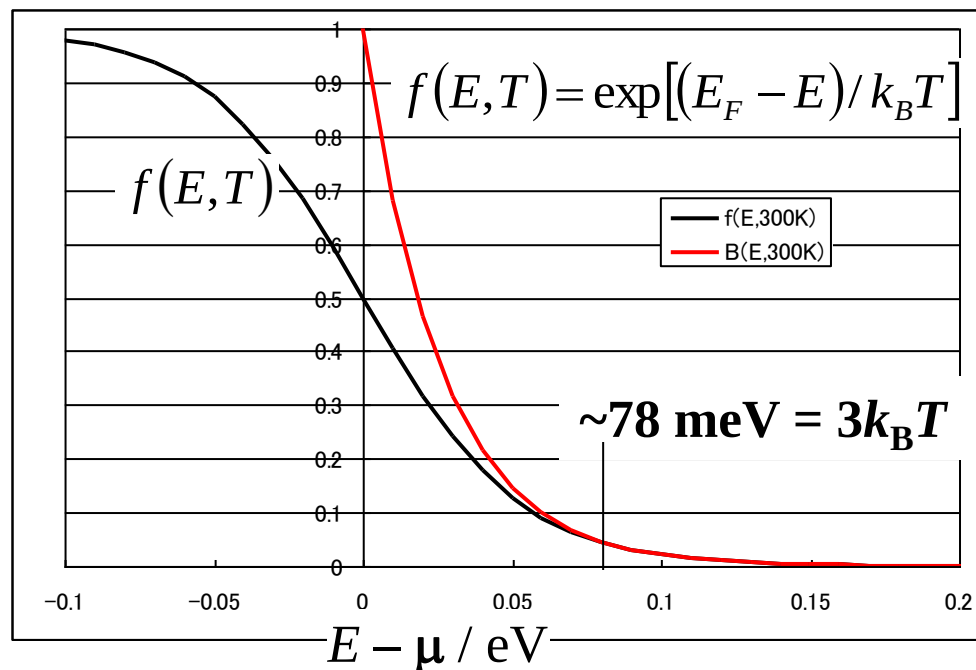
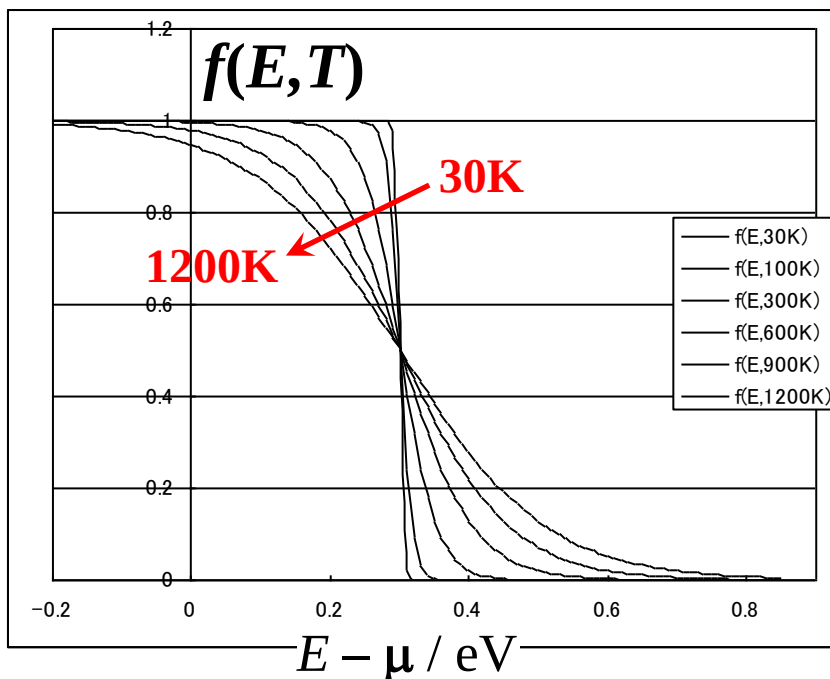
Fermi-Dirac分布:
$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1}$$

- $E - \mu = 0$ 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」

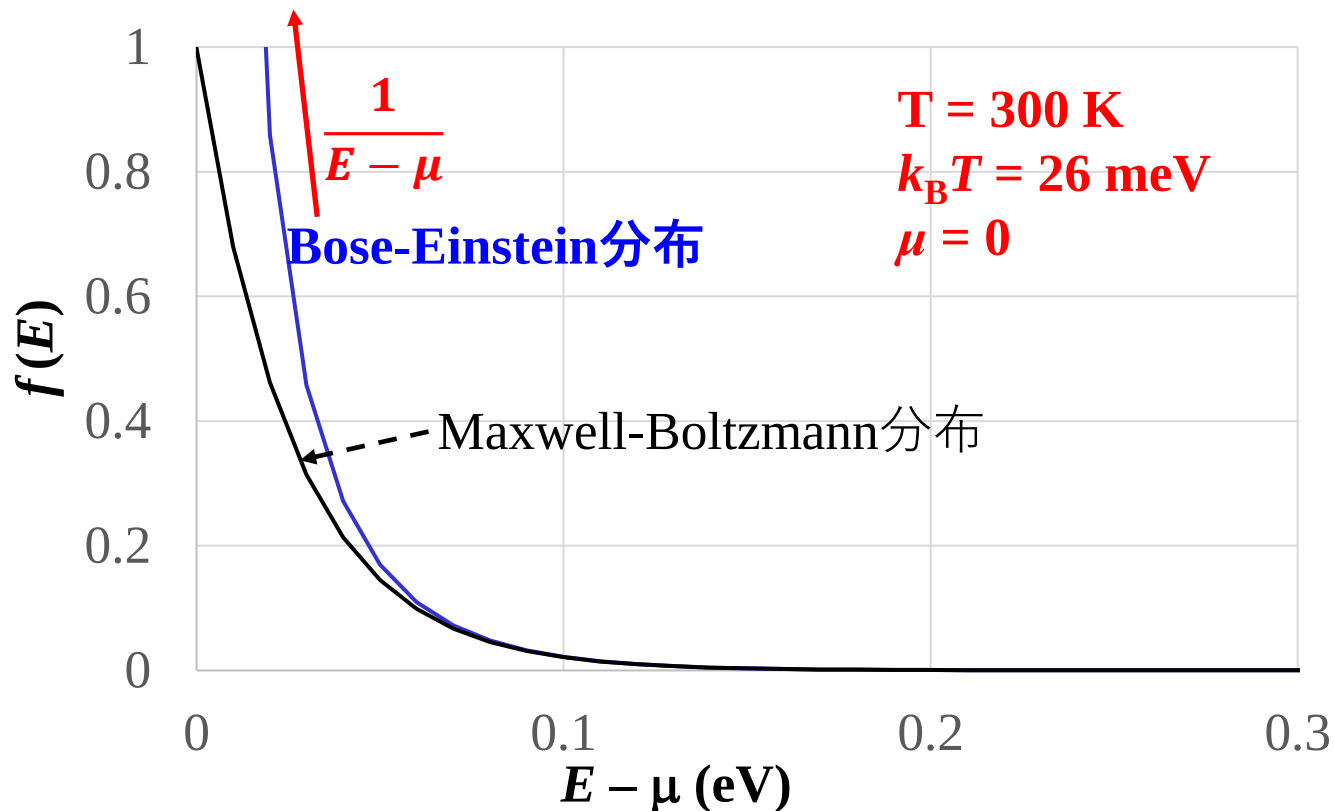
⇔ 「統計的に縮退した電子ガス」

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)

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



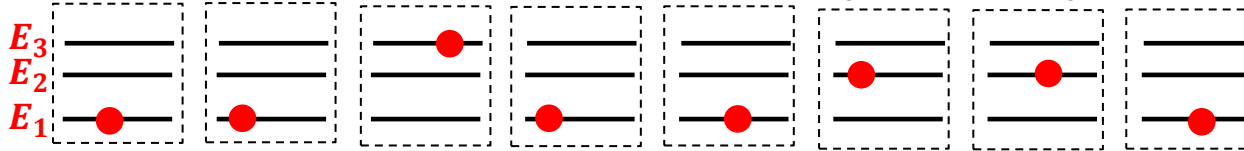
各種統計における粒子の可能な配置

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。

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



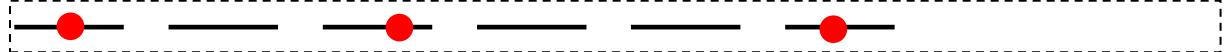
Fermi-Dirac統計

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。

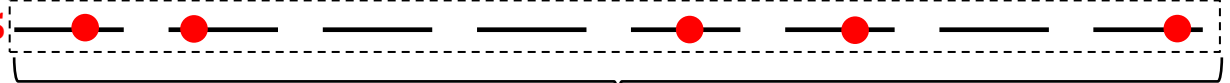
$N_1, N_2, N_3 \dots$ に制約条件は入れる必要はない。全粒子数の条件は未定乗数法で入る。

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

グループ2, $E_2, g_2 = 6, n_2 = 3$



グループ1, $E_1, g_1 = 8, n_1 = 5$

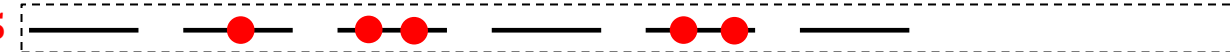


Bose-Einstein統計

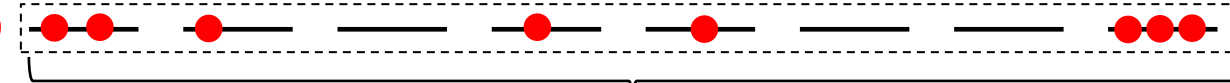
N 個の粒子が作る準位のそれぞれに 0 個以上の粒子が入れる

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

グループ2, $E_2, g_2 = 6, n_2 = 5$

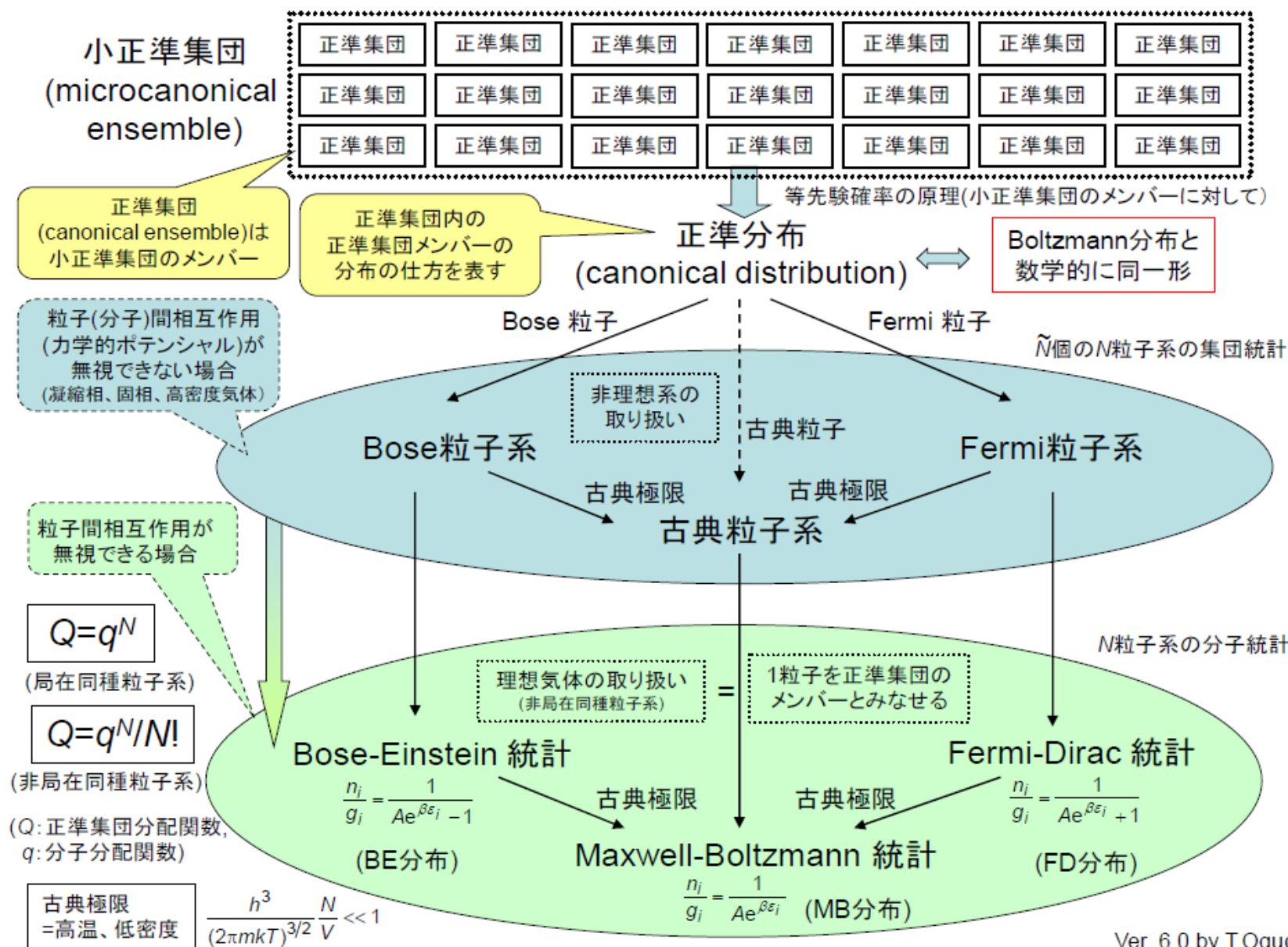


グループ1, $E_1, g_1 = 8, n_1 = 9$



縮退度 g_i

縮退度 g_i



Ver. 6.0 by T.Oguchi

(Image reproduced by permission of T. Oguchi.)

§ 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

大分配関数 $Z_G = \sum_{\{n_i\}} \exp(\beta \sum_i (n_i \mu - E))$ (和記号の $\{n_i\}$ は、すべての独立な n_i の組を取る)

$$= \sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp(\beta n_i (\mu - e_i)) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \prod_i \exp(\beta n_i (\mu - e_i))$$

$$= \sum_{n_1} \exp(\beta n_1 (\mu - e_1)) \sum_{n_2} \exp(\beta n_2 (\mu - e_2)) \cdots$$

$$= \prod_i \sum_{n_i} \exp(-\beta n_i (e_i - \mu))$$

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

$$Z_G = \prod_i \sum_{n_i=0}^1 \exp(-\beta n_i (e_i - \mu)) = \prod_i (1 + \exp(-\beta (e_i - \mu)))$$

$$f_i = -\frac{\partial}{\partial \beta e_i} \ln Z_G = \frac{\exp(-\beta (e_i - \mu))}{1 + \exp(-\beta (e_i - \mu))} = \frac{1}{\exp(\beta (e_i - \mu)) + 1} \quad (8.5)$$

Bose統計: $n_i = 0, 1, \cdots$ で和を取る

$$Z_G = \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp(-\beta n_i (e_i - \mu)) = \prod_i \frac{1}{1 - \exp(-\beta (e_i - \mu))}$$

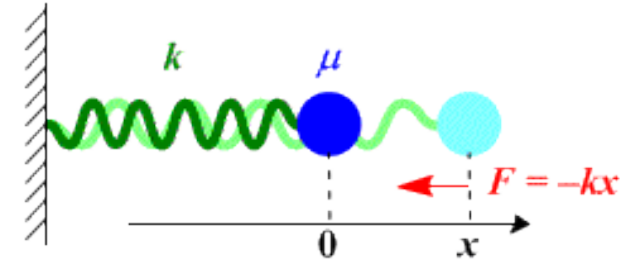
$$f_i = -\frac{\partial}{\partial \beta e_i} \ln Z_G = \frac{\partial}{\partial \beta e_i} \{ \sum_i [1 - e^{-\beta (e_i - \mu)}] \} = \frac{1}{\exp(\beta (e_i - \mu)) - 1}$$

調和振動子の量子力学での取り扱い

古典力学

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

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



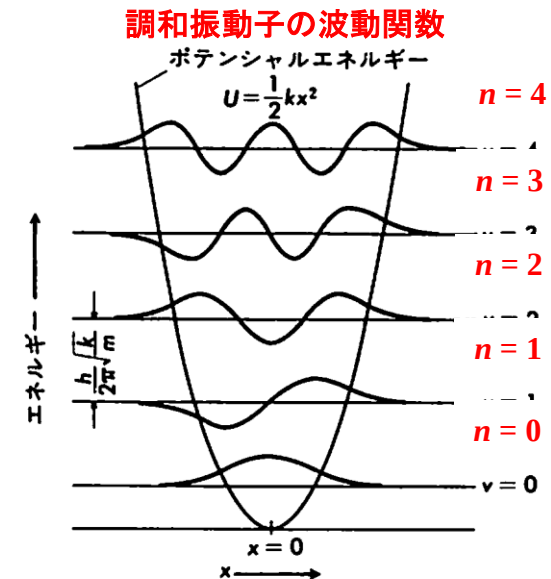
量子力学

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

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \begin{array}{l} \text{量子数 } n \text{ は古典力学の振幅 } A^+, A^- \text{ に対応} \\ n \text{ は } 0 \text{ から } \infty \text{ の整数をとれる} \end{array}$$

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