

講義資料

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

統計力学 (C)

元素戦略MDX研究センター 神谷利夫

フロンティア材料研究所 伊澤誠一郎

講義予定 MAT.C203 火・金 15:25~17:05

授業 10月2日(月)~11月27日(月) 10月31日(火) 金曜の授業を行う。

10月27日(金), 28日(土), 30日(月) 工大祭(準備・片付け含む)のため授業休み 11月22日(水)、11月28日(火)~12月45日(月) 期末試験・補講

第01回 10/4 熱力学の復習 (神谷)

第02回 10/8 熱力学の復習、気体分子運動論 Maxwell分布 (神谷)

第03回 10/11 Maxwell分布、古典統計力学の基礎 I (位相空間、等確率の原理) (神谷)

休講 10/15

第04回 10/18 古典統計力学の基礎 II (微視的状态の数、Boltzmann分布) (神谷)

第05回 10/22 古典統計力学の基礎 III (Gibbsのパラドックス、正準理論)、
古典統計力学の応用、古典統計力学の問題 (神谷)

第06回 10/25 大正準理論、量子統計力学の等確率の原理、量子統計分布関数 (神谷)

第07回 10/29 量子統計分布関数+全体質問 (神谷)

第08回 11/1 統計分布の復習 (伊澤)

授業休み 11/5 (工大祭準備)

第09回 11/8 固体の比熱 (伊澤)

第10回 11/12 理想Bose気体、光子と熱輻射 (伊澤)

第11回 11/15 理想Fermi期待、金属中の電子 (伊澤)

休講 11/19

第12回 11/22 半導体中の電子、Fermi準位、ドーピング (伊澤)

第13回 11/26 相転移+復習 (伊澤)

第14回 12/3 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/Lecture/StatisticsC/index.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

授業学習アンケート

T2SCHOLAR

Year / Q ▾ Home ダッシュボード マイコース アナリティクス 神t

2024 / 3

統計力学 (C) / Statistical Mechanics (Ceramics course)

コース 設定 参加者 評価 レポート ...

一般

すべてを折りたたむ ▾

 **フォーラム**
アナウンスメント

 URL
神谷担当分 (前半) 講義資料 完了マークする

 授業学修アンケート
授業学修アンケート Course Survey of Study Effectiveness

第1回 熱力学の復習

休講通知

休講通知

コースの表示状態

現在このコースは
学生に表示されています

表示 非表示

変更を保存する

教職員用ユーザガイド (For Faculty)

Japanese

- 簡易版
- 初めてのT2SCHOLAR
- T2SCHOLAR目的別ガイド

English

- Simplified Guide
- T2SCHOLAR Guide for Beginners
- Detailed Guide

課題 2024/10/25

課題1: 古典統計力学と量子統計力学における等確率の原理の違いについて簡単に説明せよ

古典統計力学:

エネルギーが $E \sim E + \Delta E$ の範囲にある状態について、位相空間で占める体積が同じ状態は等しい確率で出現する

量子統計力学:

固有状態は全て等しい確率で出現する

回答例の修正 2024/10/25

回答例: 量子力学では微視的状態は位相空間で**広がりを持つので**、
等しい確率で出現する

Q: 不確定性原理があるから、微視的状態が広がりを持って、すべての固有状態が等確率で出現するという論理が分かりません。微視的状態が広がりを持つとはどのような意味でしょうか。

【注意】

量子力学の不確定性原理は、量子力学の等確率の原理の根拠にはなっていません。

質問 2023/11/21

Q: 等確率の原理については、古典統計力学ではエネルギーと位相空間中の体積に依存するのに対し、量子統計力学ではエネルギー固有値のみに依存するのはなぜか

A: 物理にも数学にも、理論体系を構築する際に、「証明不能な仮定」が必要 (ゲーデルの不完全性定理):

公理

等確率の原理は、統計力学の公理。

公理を基盤に構築した物理理論が正しいかどうかは、実験結果を説明できるかどうかで判断する

質問 2024/10/25

Q: 古典統計力学で出てきた問題はどのような仮定が間違っていたのか

Q: 古典統計力学: エネルギー等分配則の問題のスライドの、『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』あたりの部分の説明をもう一度していただきたい。

A: エネルギーが連続関数であるとしたことが原因。古典統計力学でもエネルギーが離散的なIsingモデルでは、 $C_V(T \rightarrow 0) \rightarrow 0$ になる

量子力学が古典近似できる条件 (古典極限)

1. プランク定数 h が無視できる場合
2. 量子力学のエネルギー準位間隔が $k_B T$ より十分小さい場合 (エネルギーを連続とみなせる)

なぜ振動の自由度が消えたのか

(伊澤先生part) Debyeモデルでデュロン-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
- エネルギー準位の分裂 ΔE_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: $E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$

典型的な固体の格子振動数

音響フォノン 1 THz: $h\nu = 4 \text{ meV} \ll k_B T @ T = 300 \text{ K}$ ○

光学フォノン 500 cm^{-1} : $h\nu = 62 \text{ meV} > k_B T @ T = 300 \text{ K}$ ×

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

質問 2024/10/25

Q: 活量と化学ポテンシャルの導出では、式の定数部分、変数部分が一致したので比較できるという理解で正しいか

A: 恒等式の項を対応させる場合に必要なのは「恒等式が**変数の任意の値に対して成立する**」こと。特定の定数でのみ成立する場合は、その定数を根拠にはできない

活量と化学ポテンシャルの導出では、上の条件は使わなくても大丈夫。

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

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

- ・ 右辺第二項は、熱力学と統計力学の対応から $U = \langle E \rangle$ なので、同一
- ・ そのため、左辺と右辺第一項はそれぞれ対応しないといけない: $d\left(\frac{pV}{k_B T}\right) = d(\ln Z_G)$
- ・ 熱力学と統計力学の対応から $N = \langle N \rangle$: $d\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = d(\ln \lambda)$
- ・ 微分を積分すると積分定数が出るが、ポテンシャル（グランドポテンシャル、化学ポテンシャル）の不定性

質問 2024/10/25

Q: 量子統計はどのようなかたちで実際の研究に現れるか

A: 物性を扱う限り、どこにでも出てくると考えていい

- 近似以外で、古典統計力学を使うことはほぼない
- 現実の物性は有限温度なので、統計力学は必要
特に温度依存性が大きい物性の理解、予測、シミュレーション
例: 相転移、超伝導、熱容量、強誘電体の誘電率 など
イオン伝導なども
- 物性ではないが、実は多体系の量子力学は量子統計力学と密接な関係がある

課題 2024/10/29

課題1： Boltzmann分布、Fermi-Dirac分布、Bose-Einstein分布の数式を書き、
手描きでグラフを描いてください。
グラフには、各分布の特徴的な値を記入してください。

課題2： 質問を書いてください。
あるいは感想を書いてください。

提出方法： T2SCHOLAR

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31日(木) 23:59:59

多粒子系の量子統計力学

- 多数の粒子がエネルギー準位を占める分布関数
- 粒子間の相互作用は無視する

⇒ 一つの準位をいくつの粒子が占められるかが重要

- スピンと量子統計
- ボース分布とフェルミ分布

量子統計: 等確率の原理と正準理論

等確率(等重率)の原理: 古典統計

- ・ 位相空間内の同じエネルギーの状態が出現する確率は、位相空間に占める体積に比例する

等確率(等重率)の原理: 量子統計

不確定性原理 ($\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$) があるため、微視的状态は位相空間では拡がりをもつ
すべての固有状態が等確率で出現する

等確率の原理を置き換えると、正準理論はそのまま量子統計にも使える:

ただし、 E_i は固有状態の固有エネルギー

正準分布 (N 一定、 T 一定、 E 可変):

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

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$$

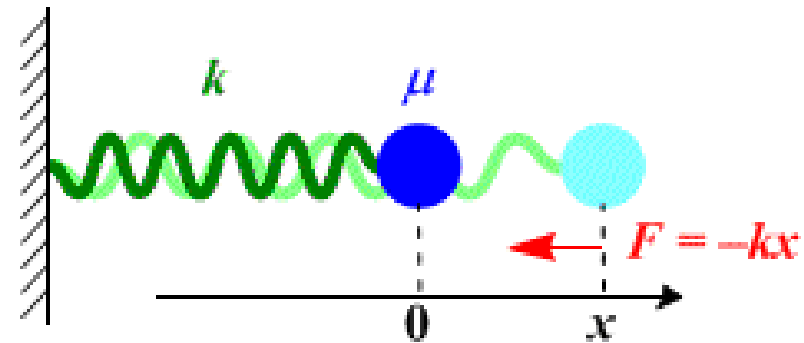
大正準分布 (N 可変、 μ 一定、 T 一定、 E 可変):

$$M_i = \frac{M}{Z} \exp(\beta(N\mu_{i,N} - E_{i,N}))$$

$$Z = \sum_{i,N} \exp(N\mu_{i,N} - E_{i,N})$$

量子統計力学: 正準分布による調和振動子

1次元調和振動子1つの系を考える



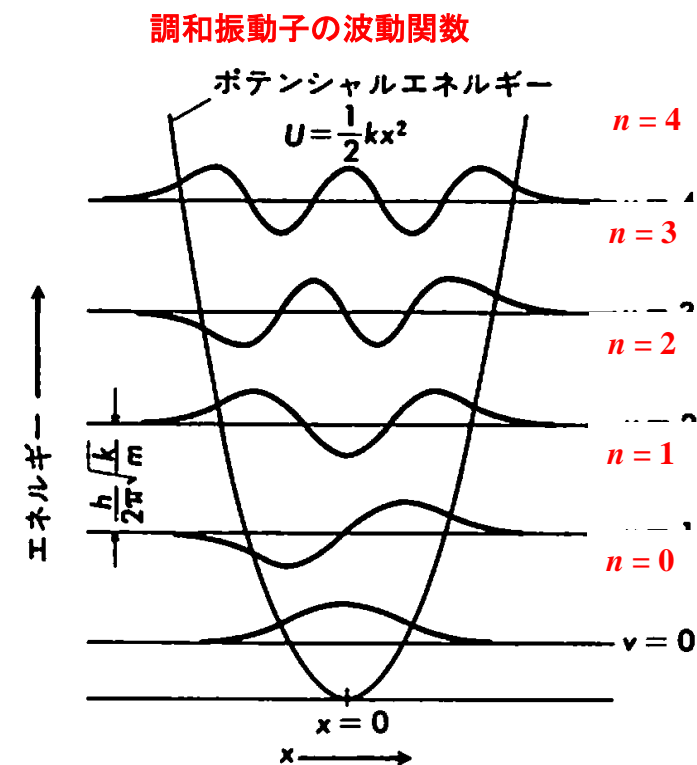
Schrödinger方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right) \Psi = E \Psi$$

1次元調和振動子の系のエネルギー

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

正準分布に従う



量子統計力学: 正準分布による調和振動子

キッテル、固体物理学入門

- 多くの1調和振動子系が集まった大きな系を考える。
- それぞれの系は $E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$ の状態をとれる。

$$\begin{aligned} \text{状態和 } Z &= \sum_s \exp \left[-\beta \hbar \omega \left(s + \frac{1}{2} \right) \right] = \exp \left(-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \sum_s x^s \quad x = \exp(-\beta \hbar \omega) \\ &= \exp \left(-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \frac{1}{1-x} = \exp \left(-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega \right) \frac{1}{1-\exp(-\beta \hbar \omega)} \end{aligned}$$

エネルギーの平均

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{1}{2} \beta \hbar \omega - \ln(1 - \exp(-\beta \hbar \omega)) \right] \\ &= \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega \exp(-\beta \hbar \omega)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} = \frac{\hbar \omega}{2} + \hbar \omega \frac{1}{\exp(\beta \hbar \omega) - 1} \end{aligned}$$

Planck分布

多粒子系の量子力学的取り扱い

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 $\Psi_i(\{\mathbf{r}_i\})$ と
エネルギー固有値 E_i を扱う

例: 電子の場合 $H\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) \Rightarrow E_i, \Psi_i(\{\mathbf{r}_i\})$
 E_i は系全体の固有エネルギー

全粒子の系の計算は難しい

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

一粒子方程式: $h_i\varphi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}_i)$

解: 一粒子エネルギー準位 ε_i 一粒子波動関数 $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$

\Rightarrow どの ε_i にいくつの粒子を配置するかが全粒子系の状態に対応

多粒子系の量子力学的取り扱い: 多電子原子の例

例: Li原子 (3電子系)

全電子Schrödinger方程式

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

E は系の全エネルギー



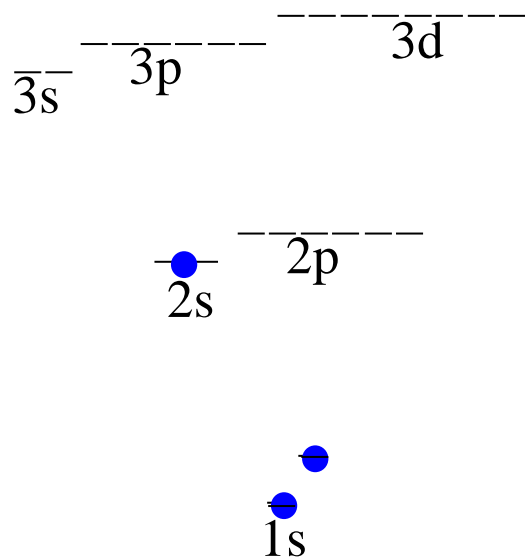
一電子Schrödinger方程式

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

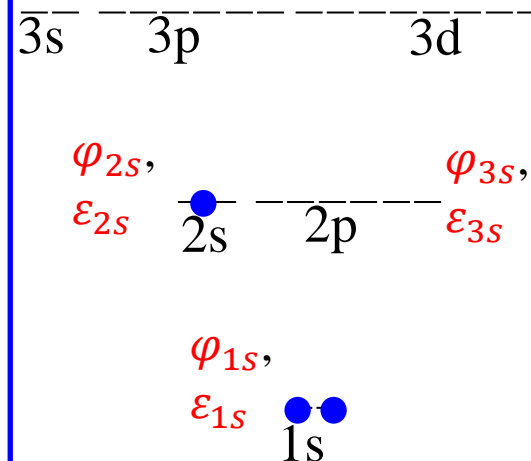
ε はエネルギー準位 (一電子エネルギー)

全電子方程式の解

$$\Psi(1,2,3)$$



一電子方程式の解



§ 7.1 スピンと量子統計

量子力学の「物理的状态 (固有状态 $\{E_i, \Psi_i(r_j)\}$)」は
「**良い量子数**」で規定され、**エネルギー固有値** E_n を持つ

良い量子数の例:

	量子数	エネルギー固有値
自由並進運動	p_x, p_y, p_z (k_x, k_y, k_z)	$E = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_x^2 + \mathbf{p}_y^2 + \mathbf{p}_z^2)$
調和振動子	n	$E = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$
3次元井戸型 ポテンシャル	n_x, n_z, n_y	$E = \frac{\hbar\pi^2}{2mL^2} (\mathbf{n}_x^2 + \mathbf{n}_y^2 + \mathbf{n}_z^2)$
水素原子	n, l, m (s)	$E = \frac{me^4}{8h^2h\varepsilon_0^2} \frac{1}{n^2}$

スピン量子数 s : 粒子の内部自由度 (相対論的量子力学で出てくる)

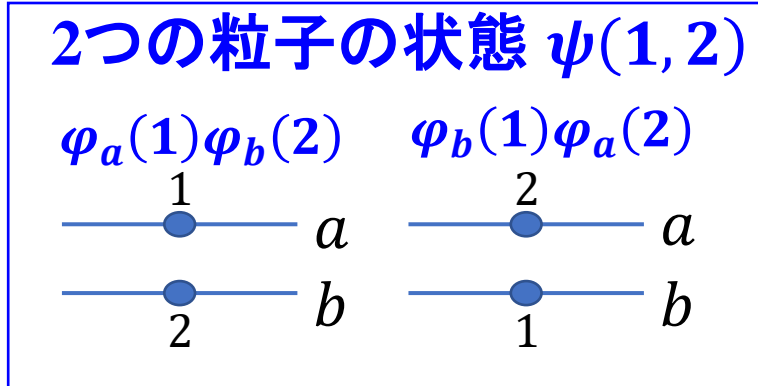
粒子の交換に対する波動関数の対称性

2つの粒子 $p = 1, 2$

状態 $i = a, b$

をとれる場合を考える

一電子波動関数: $\psi_i(p)$



全波動関数 $\psi(1,2)$ は 粒子1と粒子2の一電子波動関数の積で表される

$$\psi(1, 2) = \varphi_i(1) \varphi_i(2)$$

$\psi(1, 2) = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$ について、粒子1と2の交換を行う:

$$P\psi(1, 2) = \psi(2, 1) = \varphi_a(2)\varphi_b(1) \quad (P \text{ は } 1 \text{ と } 2 \text{ を交換する演算子})$$

量子力学の要請: ψ は直接観測できないが、 $|\psi|^2$ は観測される物理量

=> 対称変換 P により観測可能な物理的状态は変わらない

$$|P\psi(1,2)|^2 = |\psi(1,2)|^2 \Rightarrow \psi(2, 1) = \pm\psi(1, 2)$$

粒子の交換に対する波動関数の対称性: 反対称な場合

量子力学の要請: $\psi(2, 1) = \pm\psi(1, 2)$

粒子の交換に対して対称な場合と反対称な場合がある

- ・ 粒子の交換に対して**反対称な波動関数**

$$\psi(1,2) = \varphi_a(1)\varphi_b(2) - \varphi_a(2)\varphi_b(1)$$

確認: 1 と 2 を交換: $\psi(2,1) = \varphi_a(2)\varphi_b(1) - \varphi_a(1)\varphi_b(2) = -\psi(1,2)$

1 と 2 が同じ状態を占める場合 ($a = b$):

$$\psi(1,2) = \varphi_a(1)\varphi_a(2) - \varphi_a(2)\varphi_a(1) = 0$$

常に $\psi(1,2) = 0$ (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、フェルミ粒子

粒子の交換に対する波動関数の対称性: 対称な場合

量子力学の要請: $\psi(2, 1) = \pm\psi(1, 2)$

粒子の交換に対して**対称**な場合と**反対称**な場合がある

・ 粒子の交換に対して**対称な波動関数**

$$\psi(1,2) = \varphi_a(1)\varphi_b(2) + \varphi_a(2)\varphi_b(1)$$

確認: 1 と 2 を交換: $\psi(2,1) = \varphi_a(2)\varphi_b(1) + \varphi_a(1)\varphi_b(2) = \psi(1,2)$

1 と 2 が同じ状態を占める場合 ($a = b$):

$$\psi(1,2) = \varphi_a(1)\varphi_a(2) + \varphi_a(2)\varphi_a(1) = 2\varphi_a(1)\varphi_a(2)$$

$2\varphi_a(1)\varphi_a(2) \neq 0$ 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: ボース粒子

ボース粒子とフェルミ粒子

波動関数の対称性は スピン量子数で決まっている (相対論的量子論)

- ・ スピン量子数が整数 : 波動関数は粒子の交換に対して対称
- ・ スピン量子数が半整数: 波動関数は粒子の交換に対して反対称

	ボース粒子	フェルミ粒子
スピン量子数	整数	半整数
全波動関数の対称性	対称	反対称
同じ状態 i を占めることができる粒子数 n_i	$n_i = 0, 1, 2, \dots$	$n_i = 0, 1$
統計	Bose-Einstein統計	Fermi-Dirac統計
分布関数	Bose-Einstein分布関数	Fermi-Dirac分布関数
粒子の例	^4He などの原子核 フォノン、光子、重力子 マグノン	^1H , ^3He などの原子核、 電子、中性子、ミューオン

量子統計力学における多粒子系の取り扱い

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

E_i は系全体の固有エネルギー: 正準分布 $f(E_i) = Z^{-1} \exp(-\beta E_i)$

全粒子方程式を解くのは難しい

=> 一粒子方程式: $h_i\varphi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}_i)$

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

=> どの ε_i にいくつの粒子を配置するかが全粒子系の状態に対応

分布関数は $f(\varepsilon_i) = Z^{-1} \exp(-\beta\varepsilon_i)$ とは変わってくる

多粒子系の量子力学的取り扱い: 多電子原子の例

例: Li原子 (3電子系)

全電子Schrödinger方程式

$$H\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

E は系の全エネルギー

正確な E_i を
求めるのは難しい



一電子Schrödinger方程式

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

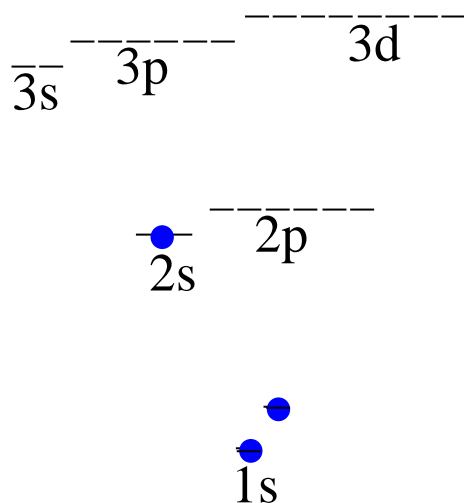
ε はエネルギー準位 (一電子エネルギー)

一電子準位 ε_i による分布: $f(\varepsilon_i)$?

・ 電子配置、電子数、全エネルギーの制約条件

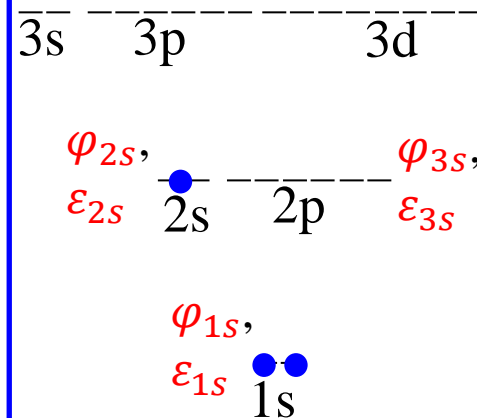
全電子方程式の解

$$\Psi(1,2,3)$$



正準分布:
 $Z^{-1} \exp(-\beta E_i)$

一電子方程式の解



Fermi-Dirac分布
Bose-Einstein分布
(Planck分布)

多粒子系の量子統計力学

Fermi粒子が従う統計分布: Fermi-Dirac分布

§ 7.2 ボース分布とフェルミ分布

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

$$\text{全粒子数} : N = \sum_i n_i \quad (7.8)$$

$$\text{全エネルギー} : E = \sum_i e_i n_i \quad (7.9)$$

- 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

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

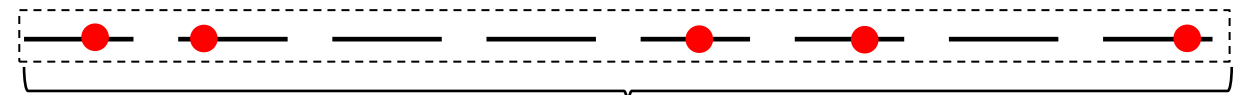
$$E = \sum_i e_i n_i \quad (7.14b)$$

1粒子エネルギー準位

グループ2,
 $e_2, g_2 = 6,$
 $n_2 = 3$



グループ1,
 $e_1, g_1 = 8,$
 $n_1 = 5$



縮退度 g_i

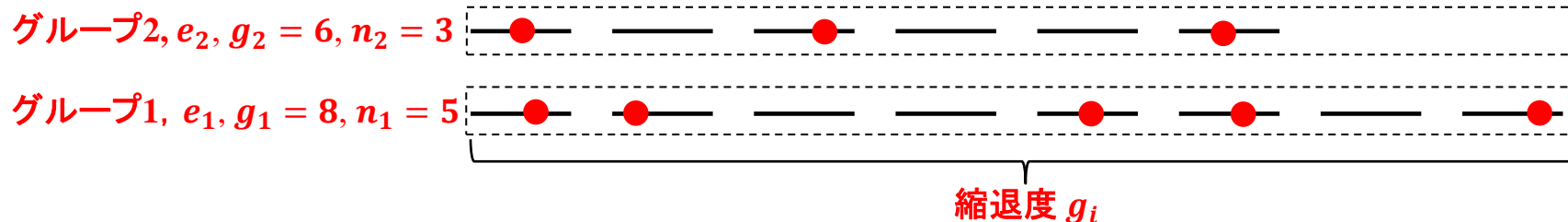
e_i : エネルギー

g_i : 状態数 (縮重度)

n_i : 粒子数

Fermi-Dirac統計

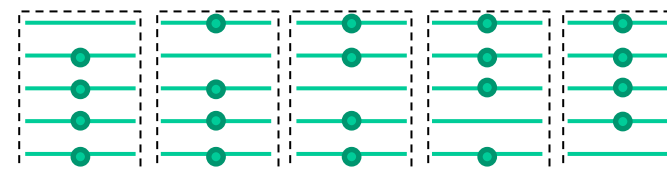
N 個の粒子が作る状態のグループ $i = 1, 2, \dots$ (縮重度 g_i) を考える。
異なる状態のそれぞれに 0 個あるいは 1 個の粒子が入れる



g_i 個の状態のうち、 n_i 個の電子をせいぜい一つずつ入れる

=> 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
 $g_i = 5, n_i = 4$ の場合



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

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

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

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

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

Fermi-Dirac統計

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

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

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

$$\text{全粒子数} \quad N = \sum_i n_i$$

$$\text{全エネルギー} \quad E = \sum_i n_i e_i$$

$$L = \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i)] - \alpha(\sum_i n_i - N) - \beta(\sum_i n_i e_i - E)$$

$$\frac{\partial}{\partial n_i} L = -\ln n_i - 1 + \ln(g_i - n_i) + 1 - \alpha - \beta e_i = \ln \frac{(g_i - n_i)}{n_i} - \alpha - \beta e_i = 0$$

$$\frac{g_i}{n_i} - 1 = \exp(\alpha + \beta e_i)$$

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

$$(7.26) \quad \text{Fermi-Dirac分布 (Fermi分布)}$$

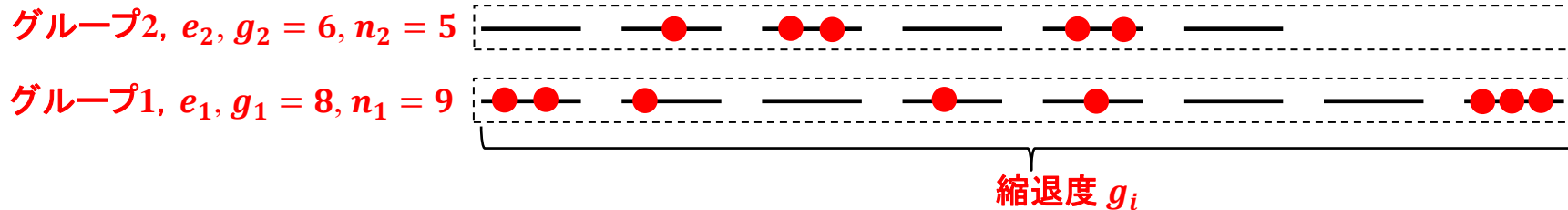
多粒子系の量子統計力学

Bose粒子が従う統計分布: Bose-Einstein分布

Bose-Einstein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 $W_i = \sum_{k=0}^{g_i} \sum_{n_k=0}^{\infty} \sum_{\Sigma n_k = n_i} 1$

重複組合わせを使って数える: <https://mathtrain.jp/tyohukuc>, ゼロから学ぶ統計力学、加藤岳生 (講談社 2013) p. 92~

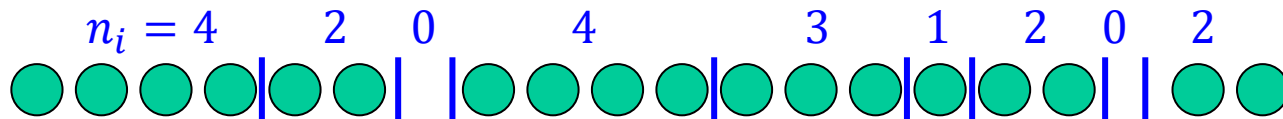
グループ内の配置数

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 $g_i - 1 = 8$



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

Bose-Einstein統計

全体の配置数 $W = \prod_i \frac{(g_i + n_i)!}{n_i! g_i!}$

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

制約条件 全粒子数一定 $N = \sum n_i$ (7.14a)

全エネルギー一定 $E = \sum e_i n_i$

$$L = \sum_i [(g_i + n_i) \ln(g_i + n_i) - n_i \ln n_i - g_i \ln g_i] - \alpha (\sum_i n_i - N) - \beta (\sum_i n_i e_i - E)$$

$$\frac{\partial}{\partial n_i} L = \ln(g_i + n_i) + 1 - \ln n_i - 1 - \alpha - \beta e_i = \ln \frac{(g_i + n_i)}{n_i} - \alpha - \beta e_i = 0$$

$$\frac{g_i}{n_i} + 1 = \exp(\alpha + \beta e_i)$$

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

(7.20) Bose-Einstein分布 (Bose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

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

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

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

$\sum_i dn_i$: 全粒子数の変化 dN

$\sum_i e_i dn_i$: 全エネルギーの変化 dE

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

α, β の物理的な意味、Boltzmannの原理

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

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

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

$V = \text{一定}$ で、(7.31) と (7.32)を比較

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

$$\text{Boltzmannの原理: } S = k_B \ln W \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T}$$

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

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

古典近似 (Boltzmann近似)

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu)} \pm 1} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

符号が +: Fermi-Dirac分布

符号が -: Bose-Einstein分布

$$\beta(e_i - \mu) = \frac{e_i - \mu}{k_B T} \gg 1 \text{ の場合: } e^{\beta(e_i - \mu)} \gg 1$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu)} \pm 1} \sim e^{-\beta(e_i - \mu)} = \frac{1}{Z} e^{-\beta e_i} \quad \text{Boltzmann分布}$$

古典近似 (Boltzmann近似)

$$\frac{e_i - \mu}{k_B T} > 3 \text{ で良い近似になる } (e^3 \sim 20 \gg 1)$$

Planck分布

Bose-Einstein分布 (Bose分布)

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

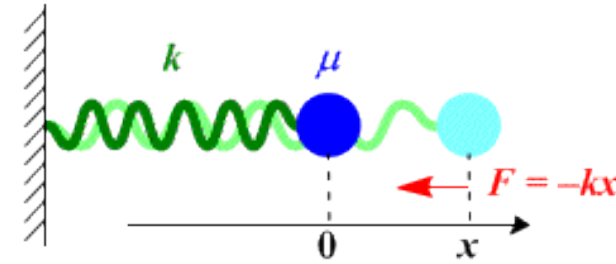
光子のように、Bose粒子の**全粒子数が一定でない場合**

$N = \sum_i n_i$ (7.14a) の条件が外れる $\Rightarrow \alpha$ の項が消える

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

調和振動子の量子力学での取り扱い

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



量子力学

1. 最初の考え方: 一つの調和振動子系は次のエネルギー準位を持つ

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{量子数 } n \text{ は } 0 \text{ から } \infty \text{ の整数})$$

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

$$\text{平均エネルギー: } \langle E \rangle = \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

$$\text{平均量子数: } \langle n \rangle = \frac{\langle E \rangle - \hbar\omega/2}{\hbar\omega} = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

2. 現在の考え方 (第二量子化)

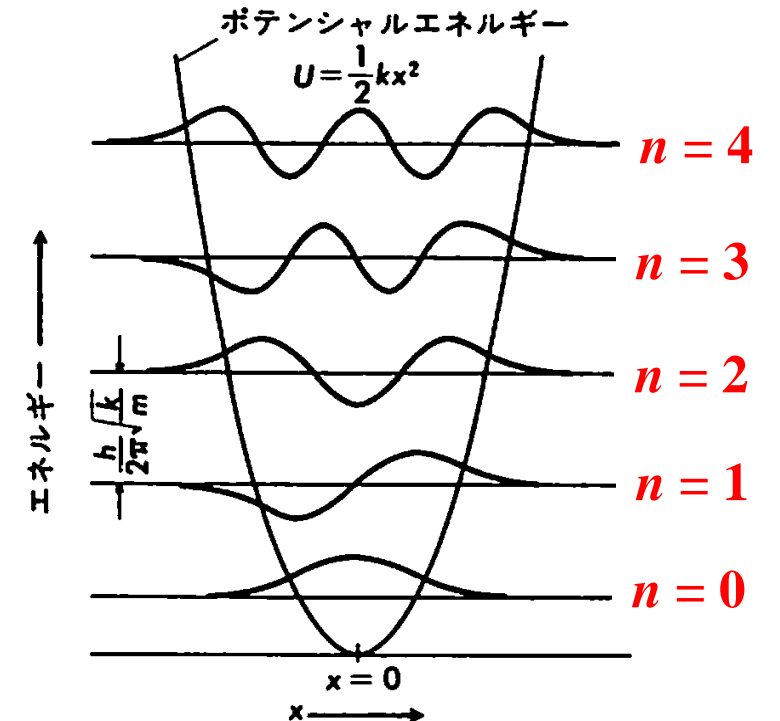
調和振動子系はフォノンの集合として扱える

量子数 n は $\hbar\omega$ のエネルギーを持つ Bose 粒子 (フォノン) の数

$$\text{Planck 分布に従う: } \langle n \rangle = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

$$\langle e \rangle = \hbar\omega \langle n \rangle = \hbar\omega \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

調和振動子の波動関数



Fermi-Dirac分布関数

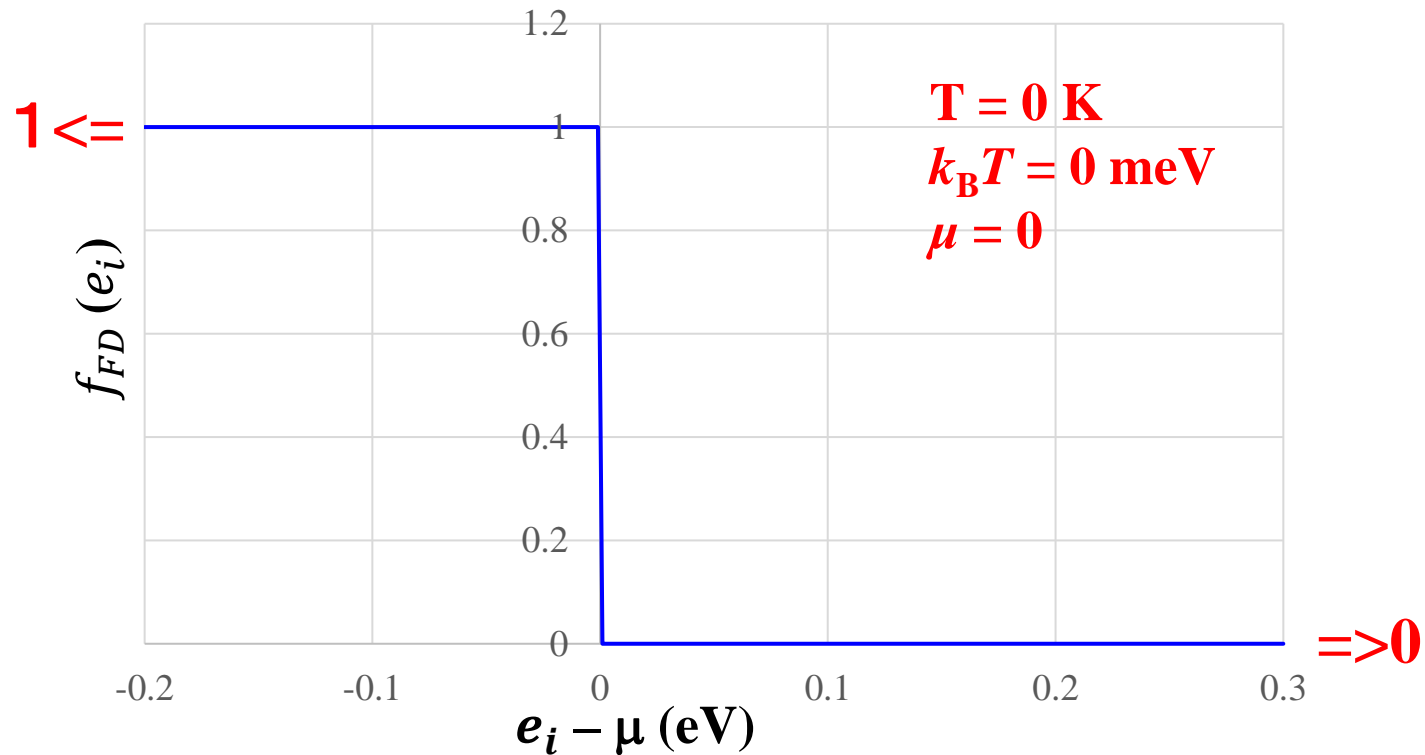
$$\text{Fermi-Dirac分布: } f_{FD}(e_i) = \frac{1}{\exp[(e_i - \mu)/k_B T] + 1}$$

T = 0 K のとき:

- $e_i < \mu$ で $f_{FD}(e_i) = 1$: $e_i < \mu$ の準位はすべて被占有
- $e_i > \mu$ で $f_{FD}(e_i) = 0$: $e_i > \mu$ の準位はすべて非占有

μ は絶対零度における最高被占有準位

Fermi-Dirac分布

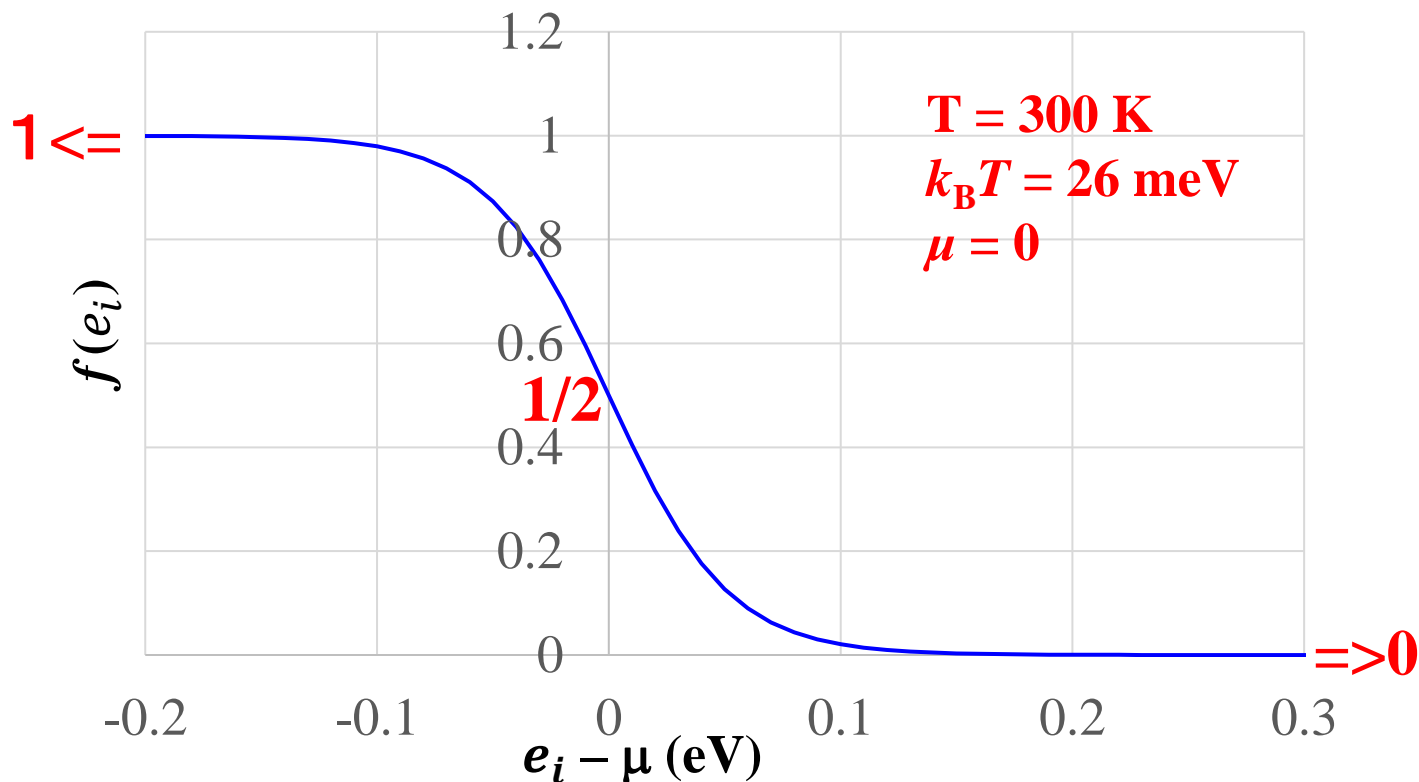


Fermi-Dirac分布関数

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

- $e_i = \mu$ で $f_{FD}(e_i) = 1/2$
 - $e_i - \mu \Rightarrow -\infty$ で $f_{FD}(e_i) = 1$: 絶対 0 K において、 $e_i < \mu$ の準位はすべて被占有
 - $e_i - \mu \Rightarrow +\infty$ で $f_{FD}(e_i) = 0$: 絶対 0 K において、 $e_i > \mu$ の準位はすべて非占有
- $-3k_B T < e_i - \mu \leq 0$: 占有率が1より小さい

$0 \leq e_i - \mu < 3k_B T$: $e_i - \mu \leq 0$ で減った占有率分、占有率が1より大きい: **熱励起**

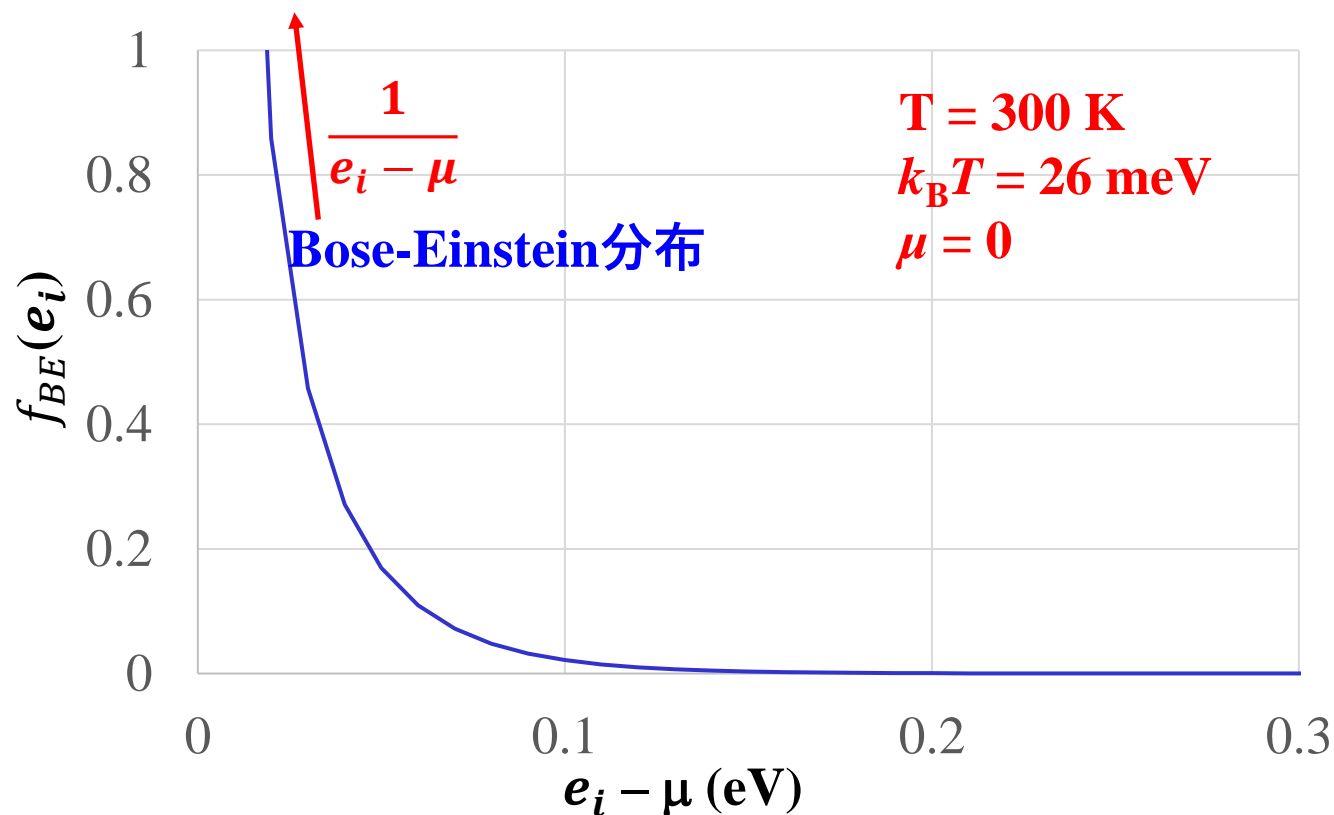


Bose-Einstein分布関数

Bose-Einstein分布:

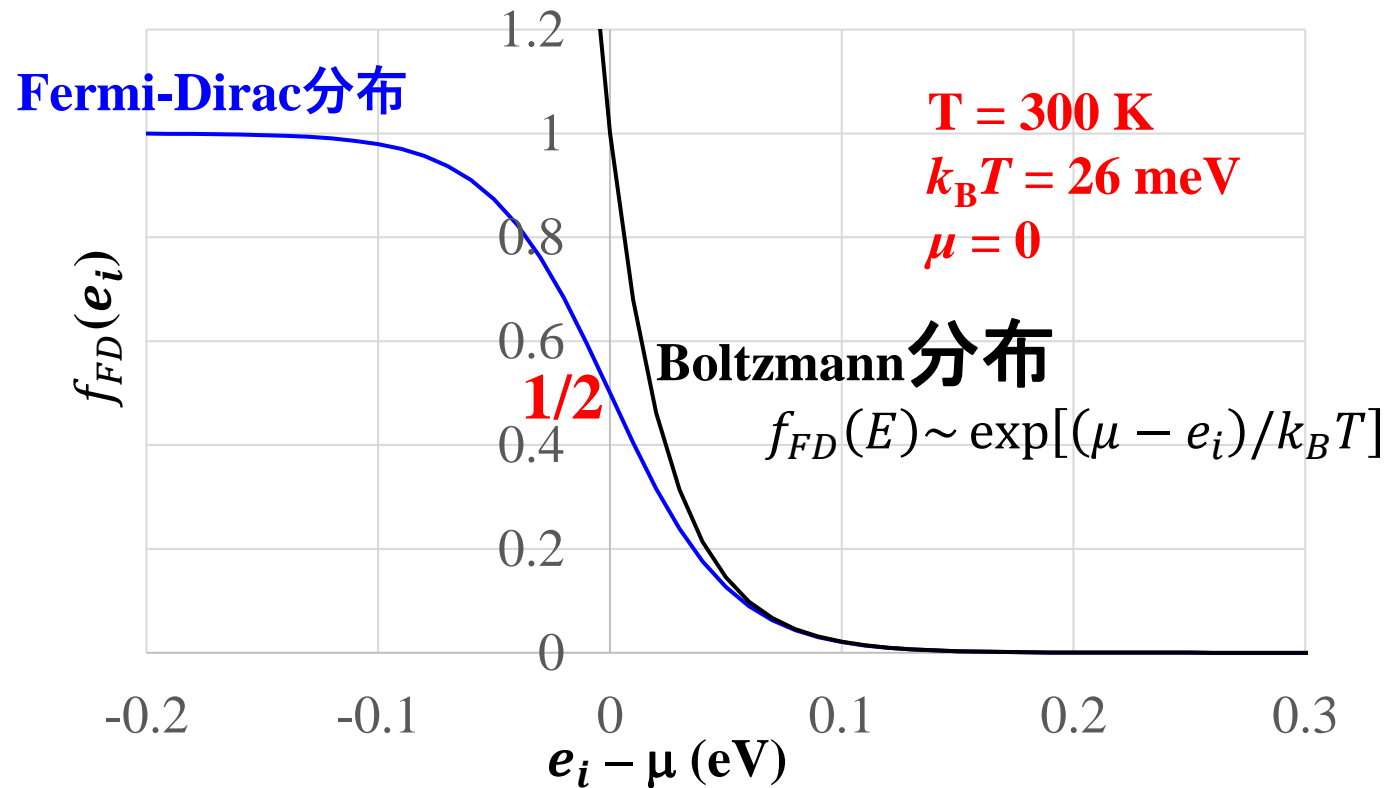
$$f_{BE}(e_i) = \frac{1}{\exp[(e_i - \mu)/k_B T] - 1}$$

- $e_i \rightarrow \mu$ で $(e_i - \mu)^{-1}$ に従って発散
- $f(e_i) \geq 0$ でなければいけないので、BE統計は、 $e_i \geq \mu$ のみで意味がある



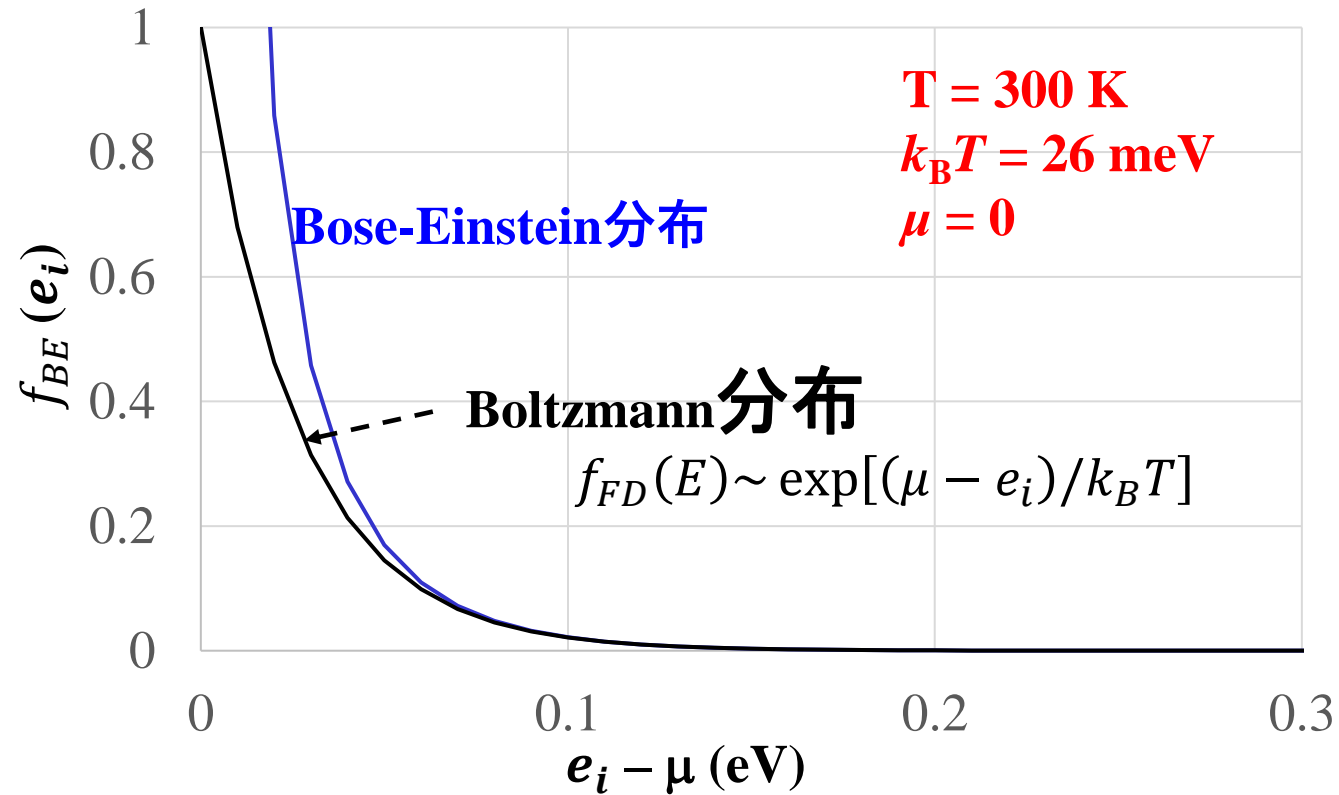
古典近似: Fermi-Dirac分布

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



古典近似: Bose-Einstein分布

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



量子統計分布関数: まとめ

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

符号- : Bose-Einstein分布

符号-, $\mu=0$: Planck分布

符号+ : Fermi-Dirac分布

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

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

化学ポテンシャル μ の決め方

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

$$N = \sum_i f(E_i) = \int D(E)f(E)dE$$

Boltzmann分布の場合 (FD/BE分布の古典近似):

$$N = \sum_i \exp\left(\frac{\mu - e_i}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \sum_i \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right)$$

$$\exp\left(-\frac{\mu}{k_B T}\right) = N \sum_i \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right) = NZ \quad Z: \text{分配関数}$$

$$f(e_i) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{e_i}{k_B T}\right)$$

Fermi-Dirac分布、Bose-Einstein分布の場合:

$$N = \sum_i \frac{1}{\exp[(e_i - \mu)/k_B T] \pm 1}$$

を解く。一般にはコンピュータで数値計算により求める

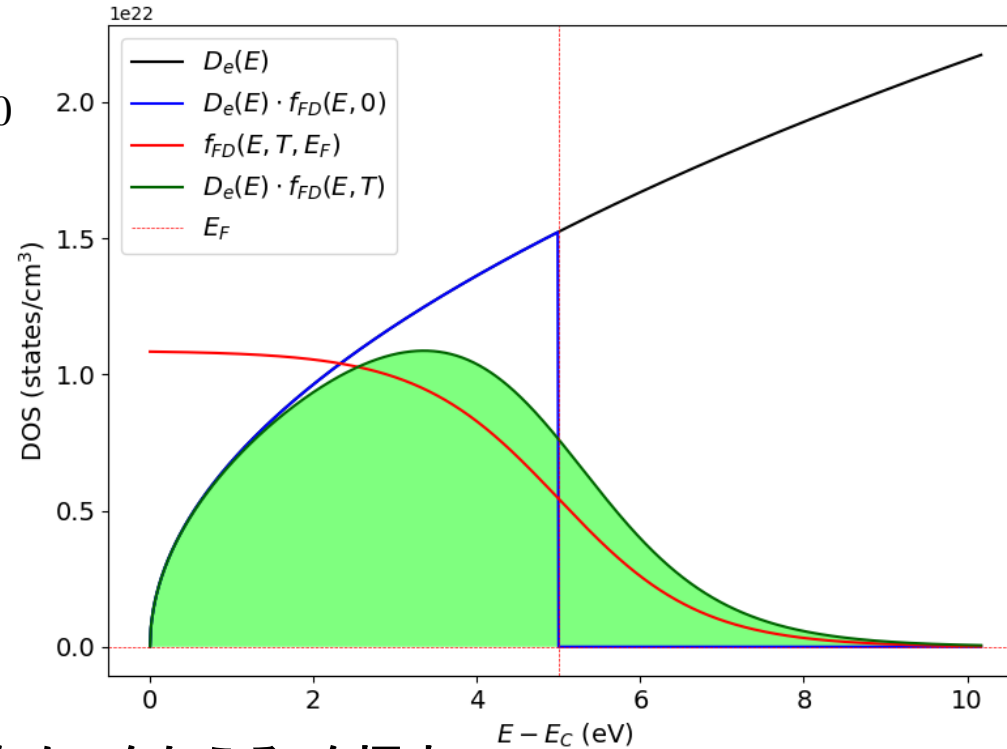
金属の電子密度の計算: プログラム

プログラム: EF-N-metal.py

実行方法: python EF-N-metal.py 10000 5.0

温度 10,000K、 $E_F = 5.0$ eV

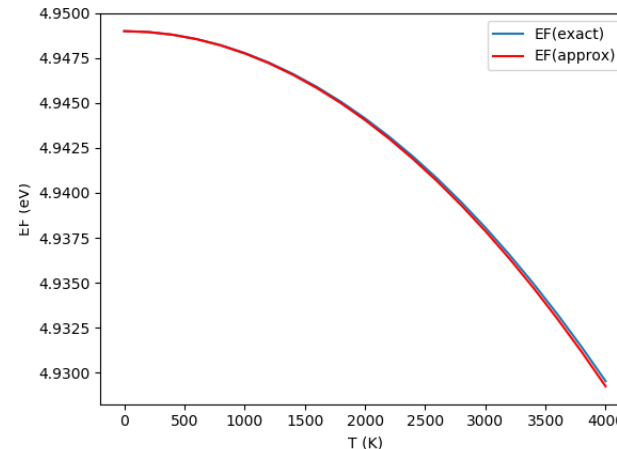
$$D(e) = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{e}$$
$$N = \int_0^\infty D(e) \frac{1}{\exp(\beta(e-\mu))+1} de \quad (8.32)$$



μ の計算 μ を変えながら、与えられたNを与える μ を探す

プログラム: EF-T-metal.py

実行法: python ef-t-metal.py



統計分布関数

正準分布 (Maxwell-Boltzmann分布): 一般化された統計分布

$$f_{MB}(E_i) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{E_i - \mu}{k_B T}\right)$$

大正準分布:

$$f(E_{i,N}, N) = \exp\left(\frac{N\mu_N - E_{i,N}}{k_B T}\right)$$

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

$$f_{FD}(e_i) = \frac{1}{\exp[(e_i - \mu)/k_B T] + 1} \quad (\text{電子})$$

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

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

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

$$f_{PL}(e_i) = \frac{1}{\exp[e_i/k_B T] - 1} \quad (\text{光子、フォノン})$$

分布関数から物理量を求める方法

1. 全粒子数 => μ を決定

$$N = \sum_i f(e_i) = \int f(e) \mathbf{drdp}$$

2. 統計平均として物理量 P を導出

$$P = \sum_i P_i f(e_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{drdp}$$

平均エネルギーの例: $E = \sum_i e_i f(e_i) = \int e(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{drdp}$

3. 分配関数の微分として物理量を導出

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

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

4. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

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

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

弾性率テンソル C_{ijkl} : $F = F_0 + \frac{1}{2} \sum C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \Rightarrow C_{ijkl} = \frac{d^2 F}{d\epsilon_{ij} d\epsilon_{kl}}$

誘電率 ϵ : $F = F_0 + \frac{1}{2} \epsilon E^2 \Rightarrow \epsilon = \frac{d^2 F}{dE^2}$

誘電率テンソル ϵ_{ij} : $F = F_0 + \frac{1}{2} \sum \epsilon_{ij} E_i E_j \Rightarrow \epsilon_{ij} = \frac{d^2 F}{dE_i dE_j}$

§ 8.1 大正準分布から量子統計を導出

大正準理論から再度導出してみる: 1粒子当たり

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

粒子間の相互作用を無視する

- $n_i \mu_{ni} = n_i \mu$ (1粒子当たり化学ポテンシャルは粒子数に依存しない)
- $E_{n_i,i} = n_i e_i$ (状態 i の全エネルギーは各粒子のエネルギーの和)

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp(\beta n_i (\mu - e_i)) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \prod_i \exp(\beta n_i (\mu - e_i)) \\ &= \sum_{n_1} \exp(\beta n_1 (\mu - e_1)) \sum_{n_2} \exp(\beta n_2 (\mu - e_2)) \cdots \\ &= \prod_i \sum_{n_i} \exp(-\beta n_i (e_i - \mu)) \end{aligned}$$

§ 8.1 大正準分布から量子統計を導出

大分配関数 $Z_G = \prod_i \sum_{n_i} \exp(-\beta n_i (e_i - \mu))$

状態 i を占める占有数 n_i の平均 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

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

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

Bose統計: $n_i = 0, 1, \dots$ で和を取る

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

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

調和振動子の量子統計力学の取り扱い

調和振動子をフォノンの集まりとみる

量子数 n はフォノンの数

フォノンのエネルギー $e = \hbar\omega$

基底状態

$n = 4$ ----

$n = 3$ ----

$n = 2$ ----

$n = 1$ -●-

第一励起状態

$n = 4$ ----

$n = 3$ ----

$n = 2$ ●●

$n = 1$ ----

フォノン ($e = \hbar\omega$) は
大正準分布に従う



Planck分布

$$f(\hbar\omega) = \frac{1}{\exp(-\beta\hbar\omega) - 1}$$

調和振動子の解

量子数 n の状態を取る

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

基底状態

$n = 4$ —

$n = 3$ —

$n = 2$ —

$n = 1$ -●-

第一励起状態

$n = 4$ —

$n = 3$ —

$n = 2$ ●-

$n = 1$ —

正準分布 (E_i) に従う

$$f(E_i) = Z^{-1} \exp(-\beta E_i)$$

量子数の期待値 $\langle n \rangle$

エネルギーの期待値 $\langle E_n \rangle$

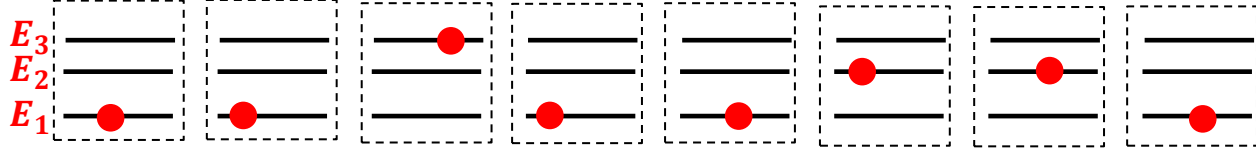
各種統計における粒子の可能な配置

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 (正準集団) 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。

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

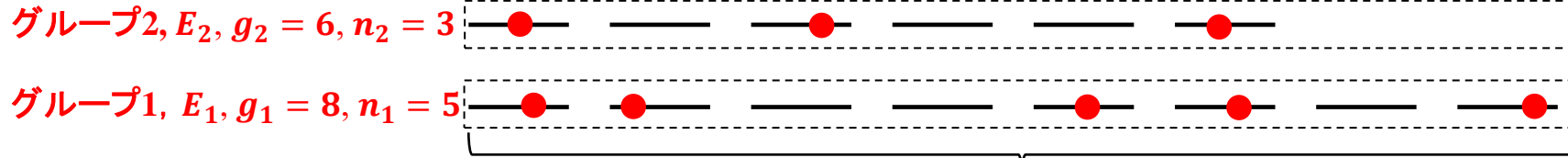


Fermi-Dirac統計

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。

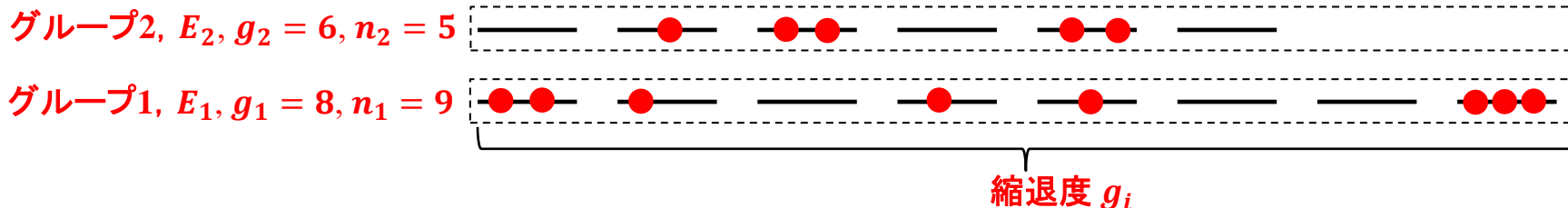
$$W = W_1 W_2 W_3 \dots = \frac{g_1!}{N_1!(g_1-N_1)!} \frac{g_2!}{N_2!(g_2-N_2)!} \frac{g_3!}{N_3!(g_3-N_3)!} \dots = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i-N_i)!}$$

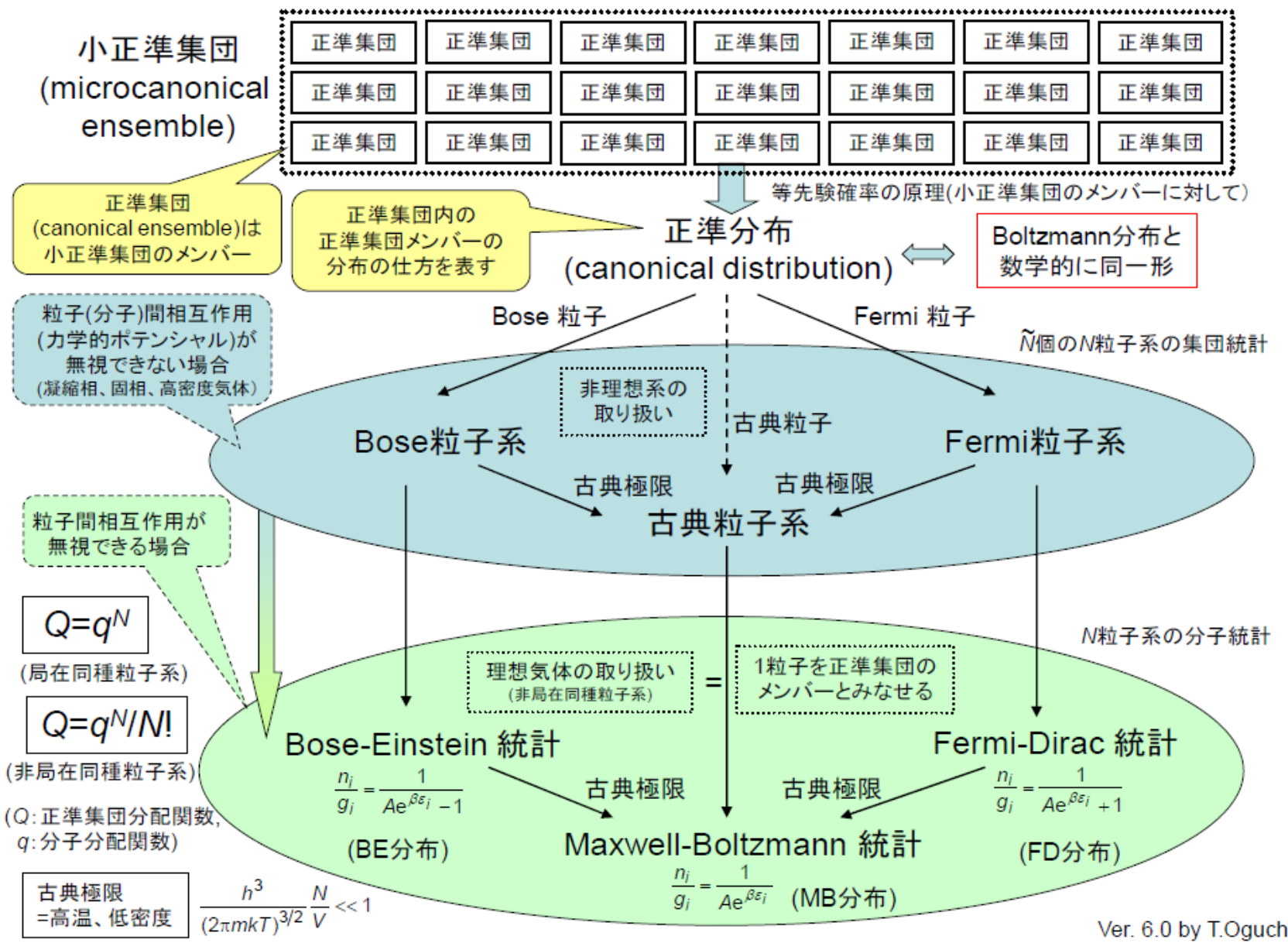


Bose-Einstein統計

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

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





Ver. 6.0 by T.Oguchi

(Image reproduced by permission of T. Oguchi.)