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

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
(微視的状態の数、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 (Pauliの排他律、Fermi-Dirac分布) (神谷)
第08回 10/30 量子統計力学の基礎 II (Bose-Einstein分布) (神谷)
第09回 11/6　休講
第10回 11/10 理想Bose気体、固体の比熱 (Einstein、Debyeの比熱式) (神谷)
第11回 11/13 光子と熱輻射 (神谷)
第12回 11/17 理想Fermi気体、金属中の電子 (神谷)
第13回 11/20 半導体中の電子、Fermi準位、ドーピング (神谷)
第14回 11/24 スピン系の磁化率 (神谷)
第15回 11/27 試験 (Zoom、資料持ち込み可)

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。

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 $\langle \boldsymbol{P} \rangle = \sum_i \boldsymbol{P}(\boldsymbol{X}_i)\boldsymbol{f}(\boldsymbol{X}_i)$

2. **統計分布関数 $f(X_i)$ を求める**

古典力学:

$\{X_i\}$ 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 $A = \pi r^2 \prod \Delta \boldsymbol{r}_i \Delta \boldsymbol{p}_i$は時間発展しても不変

3. **どうやって統計分布関数を求めるか**

・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「細胞」) * は

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

* 量子統計力学で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

分布関数から物理量を求める手順

1. 全粒子数 => μ を決定

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

2. 全エネルギーを計算

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

3a. 統計平均として物理量 *P* を導出

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

3b. 分配関数 (状態和) の微分として物理量を導出

平均エネルギー $\quad \frac{d}{d(1/k_BT)} \ln Z = -\sum \frac{E_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_BT}\right)}{Z} = -\langle E \rangle \quad (4.34)$

(平均) 粒子数 $\langle N \rangle \quad \frac{d}{dE_i} \ln Z = -\frac{1}{k_BT} \sum \exp(-E_i/k_BT)/Z = -\frac{1}{k_BT} \langle N \rangle$

(平均) 分極 $\langle \mu \rangle \quad \frac{d}{dB} \ln Z = \frac{1}{k_BT} \sum \mu_i \exp(+\mu_i B/k_BT)/Z = \frac{1}{k_BT} \langle \mu \rangle$

3c. 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 $F = -N k_B T \ln Z \quad (4.41)$

体積弾性率 B_V： $F = F_0 + (1/2) B_V (V/V_0)^2 \Longrightarrow B_V = d^2F/d(V/V_0)^2$

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 $\boldsymbol{k} = (k_x, k_y, k_z)$
  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　ー 相対論的量子力学で出てくる粒子の**内部自由度**

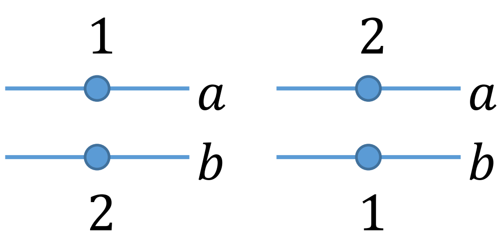
- **ボース粒子**: 整数のスピンをもつ粒子
  - 全波動関数は2つの粒子の入れ替えで符号を変えない (対称)
  - 同じ状態を複数の粒子が占めることができる
  - ボース統計に従う

    例: ^{4}He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: ^{1}H, ^{3}He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 $\psi = \exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$ [平面波]
  - $\boldsymbol{k}$: 波数ベクトル→運動量$\boldsymbol{p} = \hbar\boldsymbol{k}$
  - $\boldsymbol{r}$: 粒子の位置
  - 運動エネルギー $e_r = \frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2m}$
  - r : 一粒子状態を指定する記号=量子数
  - $r = (\boldsymbol{k}, \boldsymbol{\sigma})$: $\boldsymbol{k}$とスピン量子数$\boldsymbol{\sigma}$(+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

$$\boldsymbol{\psi_a(1)\psi_b(2)} \qquad \textbf{(7.5-1)}$$

- 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

$$\boldsymbol{\psi_a(2)\psi_b(1)} \qquad \textbf{(7.5-2)}$$

- 全エネルギーは

$$\boldsymbol{E = e_a + e_b} \qquad \textbf{(7.6)}$$

(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

=> 電子の入れ替えに対して、物理的状態 $|\psi|^2$ は不変

=> 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**$\psi = \psi_a(1)\psi_a(2) - \psi_a(2)\psi_a(1) = \mathbf{0}$ (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　: $n_r = 0, 1, 2, \ldots$　(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, ・・・, N) の (r_i, p_i) を変数とする
$6N$次元空間 ($r_1, r_2,$ ・・・, $r_N, p_1, p_2,$ ・・・, p_N) の一点であらわされる: **位相空間 (Γ空間 = {μ空間$_i$})**

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

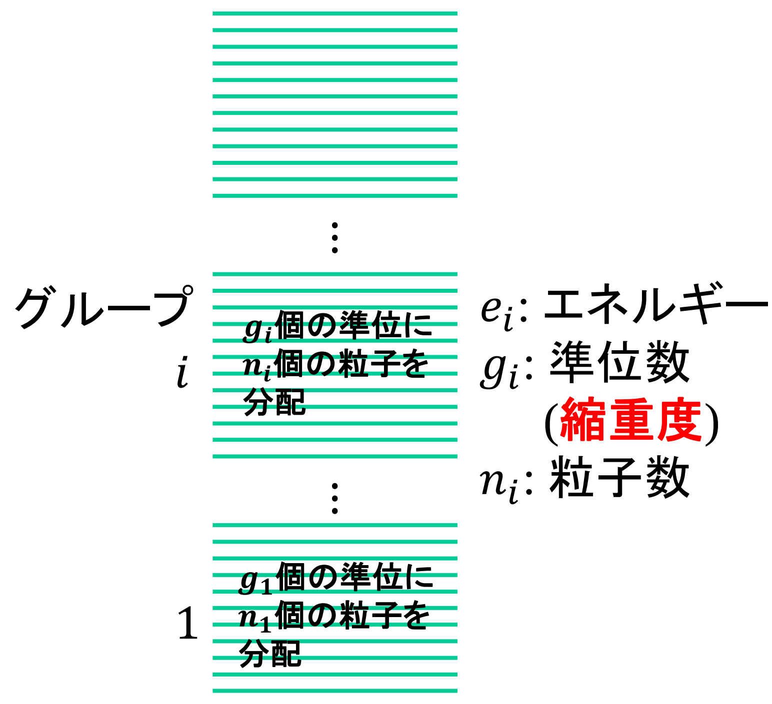
- 1 粒子状態のエネルギー準位がほぼ一定のグループに分ける
  (古典統計力学での細胞に相当)
  - i: グループ番号

- 配置数Wが最大になるg_i, n_i
  - 制約条件

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

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

1粒子状態のエネルギー準位

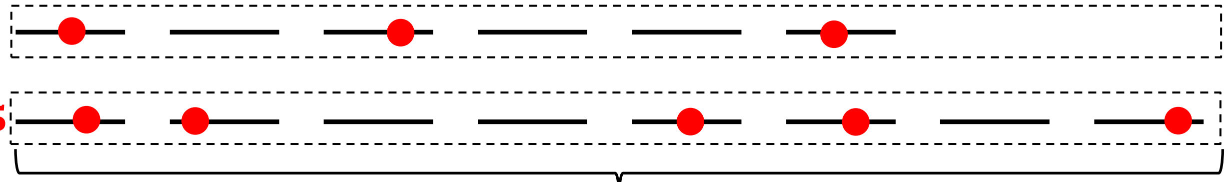


Fermi-Dirac統計

N個の粒子が作る準位のグループ $i = 1, 2, \cdots$ (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

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

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

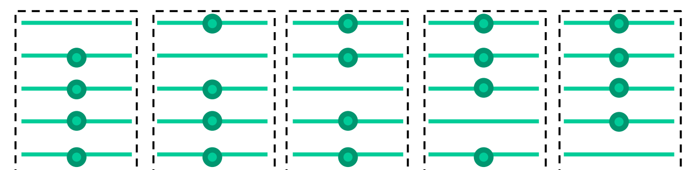
$$W_i = {}_{g_i}C_{n_i} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!} \qquad (7.10)$$

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

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

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

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

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

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:

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

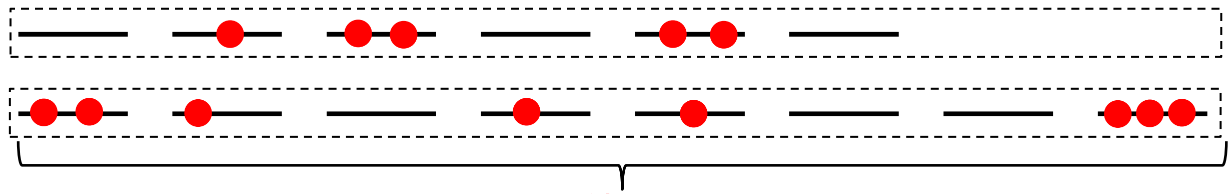
(7.26) Fermi-Dirac分布 (Fermi分布)

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, ･･･ (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}

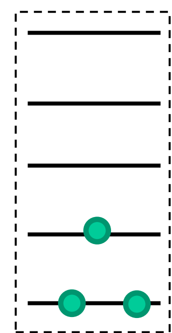
$$W_i = \sum_{k=0}^{g_i} \sum_{n_k=0, \sum n_k = n_i}^{\infty} 1$$

どうやって数えるか

- $(a_0 1 + a_1 x + a_2 x^2 + ..)$ 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, ･･･を $n_{\mathrm{k}} = n_1, n_2, n_3$, ･ ･ ･個の粒子が占める配置数状態は、$(1 + x + x^2 + ..)^{g_i}$ の $x^{n_i} (n_i = \Sigma n_k)$ の係数 a_{n_i} に等しい
- $1 + x + x^2 + \cdots = \frac{1}{1-x} \Rightarrow (1 + x + x^2 + ..)^{g_i} = \frac{1}{(1-x)^{g_i}}$

例: x^3の係数を調べる

$g_i = 5 \quad n_i = 3$



$(1 + x + x^2 + x^3) \times$
$(1 + x + x^2 + x^3) \times$
$(1 + x + x^2 + x^3) \times$
$(1 + x + x^2 + x^3) \times$
$(1 + x + x^2 + x^3)$

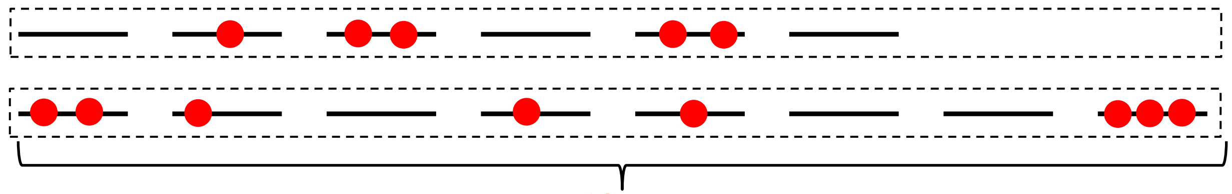
占有数　0　1　2　3

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 $i = 1, 2, \cdots$ (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, $E_1, g_1 = 8, n_1 = 7$



縮退度 g_i

グループi内の配置数:

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

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

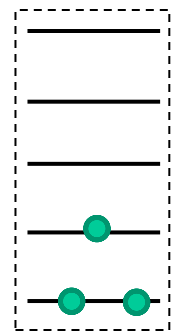
$$f(x) = \frac{1}{(1-x)^{g_i}} = (1-x)^{-g_i}$$

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

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

例: x^3の係数を調べる

$g_i = 5 \quad n_i = 3$



$(1 + x + x^2 + x^3) \times$
$(1 + x + x^2 + x^3) \times$
$(1 + x + x^2 + x^3) \times$
$(1 + x + x^2 + x^3) \times$
$(1 + x + x^2 + x^3)$

占有数 0 1 2 3

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

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

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)

Bose-Einstein統計: 重複組み合わせを利用

重複組合わせを使う: 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

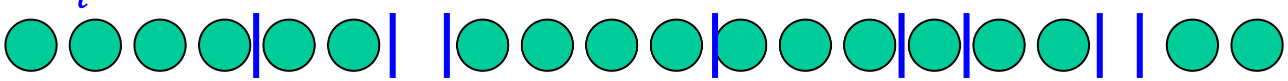
g_i個の準位にn_i個を配置する (同じ準位に複数配置できる)

＝＞ n_i個の粒子を並べ、g_i個のグループに分ける。

＝＞ 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 $g_i - 1 = 8$

$n_i = 4$　2　0　4　3　1　2　0　2



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

Bose-Einstein統計: 重複組み合わせを利用

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

- 全体の配置数

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

$$\ln W = \sum_i [\ln(g+n)! - \ln n! - \ln g!]$$
$$= \sum_i [(g+n)\ln(g+n) - n\ln n - g\ln g] \qquad (7.15)$$

- 制約条件

全エネルギー一定 $: E = \sum e_i n_i$

全粒子数一定 $: N = \sum n_i$ (7.14)

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

Planck分布

Bose-Einstein分布 (Bose分布)

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

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

=> αの項が消える

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta e_i}-1} \qquad (7.21)$$ **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

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

- $n_i \to n_i + \delta n_i$の変分を取る
  - $F(n,g) = g\ln g - n\ln n - (g-n)\ln(g-n)$
  - $\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_g = \ln(g-n) - n\ln n$

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

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

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

- $\sum_i dn_i$: 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

$$\boldsymbol{d(\ln W) = \alpha dN + \beta dE} \qquad \mathbf{(7.30)}$$

α, βの物理的な意味、Boltzmannの原理

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

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

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

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

V = 一定 で、(7.31) と (7.32)を比較

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

ボルツマンの原理

$$\mu = -\frac{\alpha}{\beta} \Rightarrow \alpha = -\beta\mu \tag{7.34}$$

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

•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－, μ=0 : Plank分布

符号＋ : Fermi-Dirac分布

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

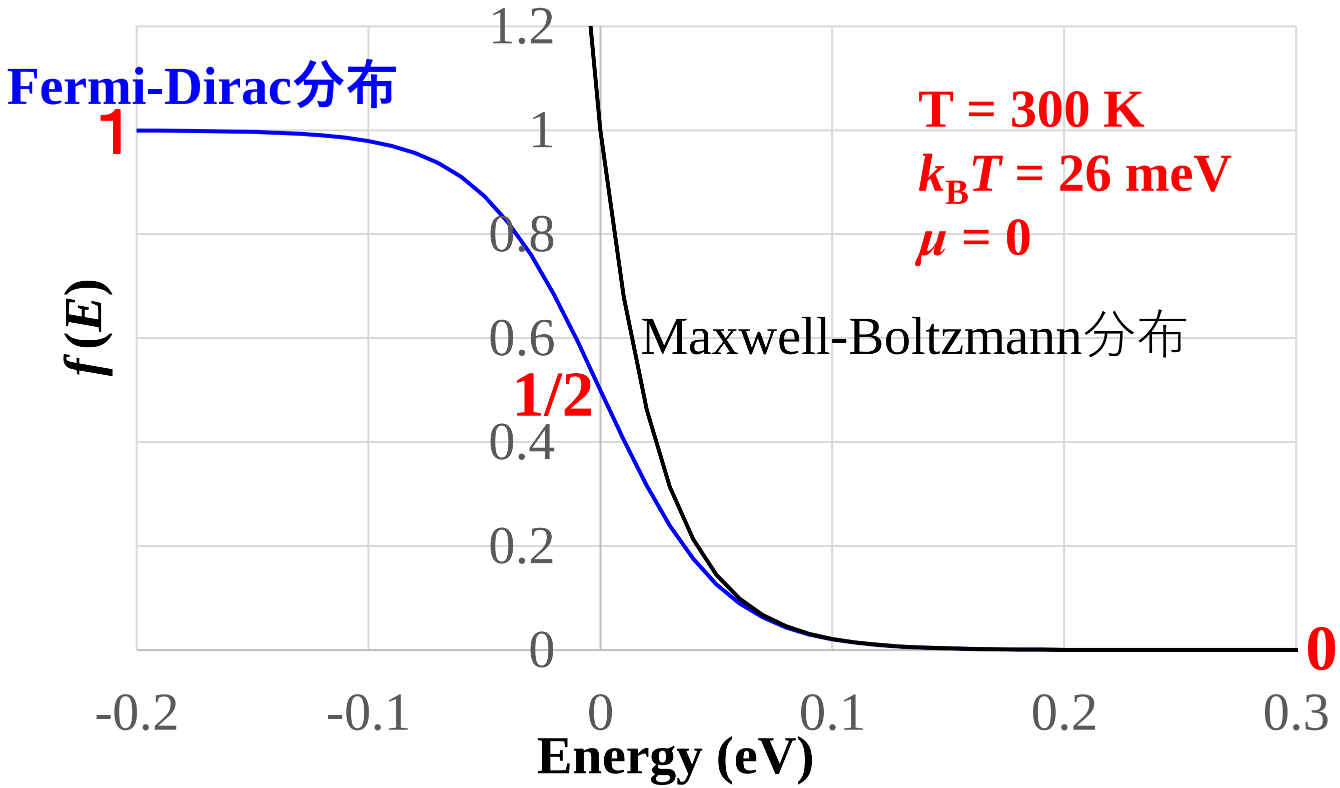
$$\frac{n_i}{g_i} = e^{-\beta(e_i-\mu)}$$

Fermi-Dirac分布関数

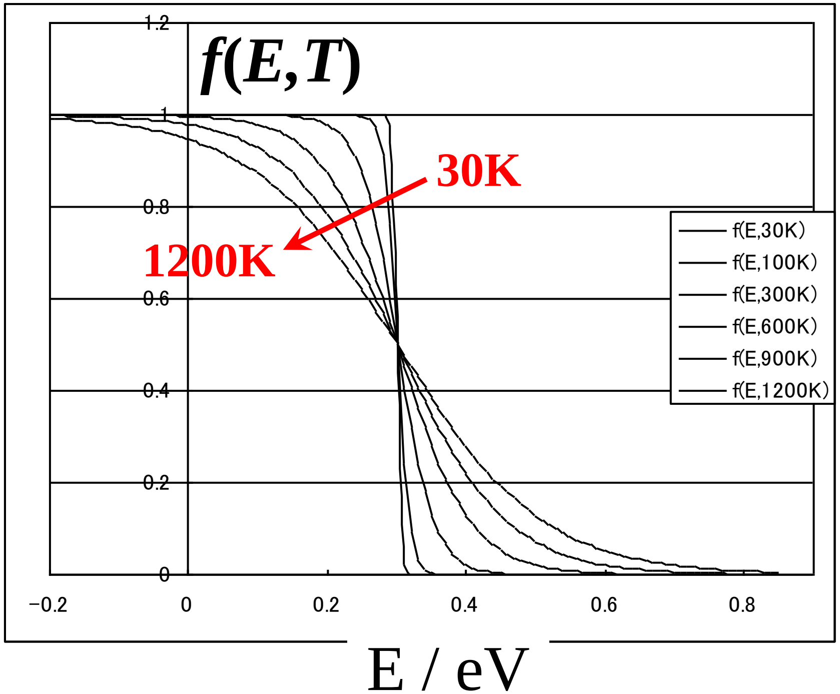
Fermi-Dirac分布: $f(E) = \dfrac{1}{\exp[(E-\mu)/k_B T]+1}$

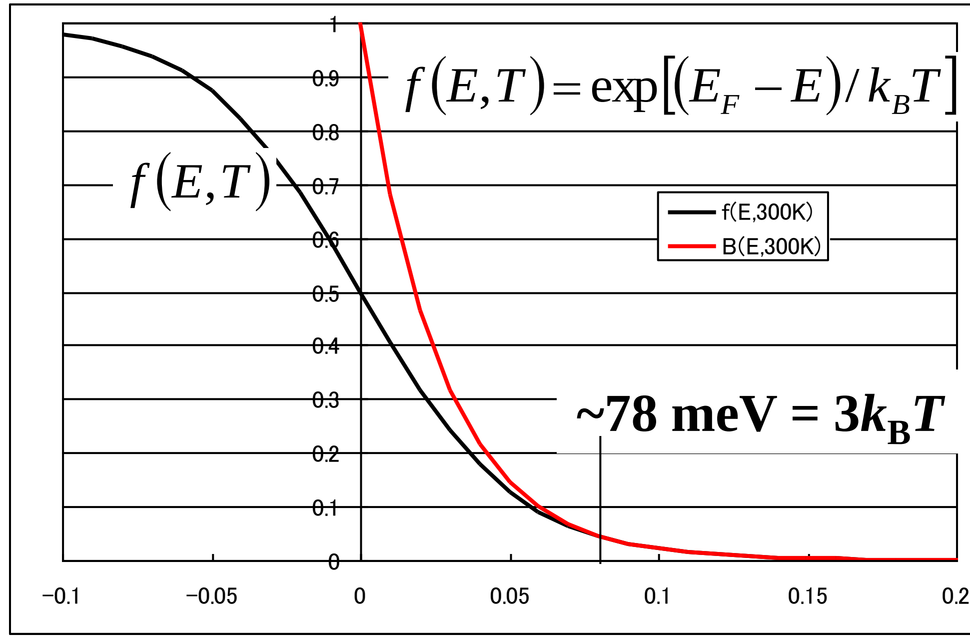
- $E-\mu = 0$ で　$f(E) = 1/2$
- $E-\mu \Rightarrow -\infty$ で　$f(E) = 1$: 絶対 0 K において、$E < \mu$ の準位はすべて被占有
- $E-\mu \Rightarrow +\infty$ で　$f(E) = 0$: 絶対 0 K において、$E > \mu$ の準位はすべて非占有
- $(E - \mu) / k_B T >> 1$ の場合: Maxwell-Boltzmann近似に漸近 (古典領域)

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



Fermi-Dirac分布関数





$f(E,T) \Rightarrow 1 \qquad (E - E_F \ll k_BT)$

$f(E,T) = 1/2 \qquad (E = E_F)$

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

$(E - E_F)/k_BT$ が大きい高温ではBoltzmann分布と同じ振る舞いをする

「非縮退電子ガス」

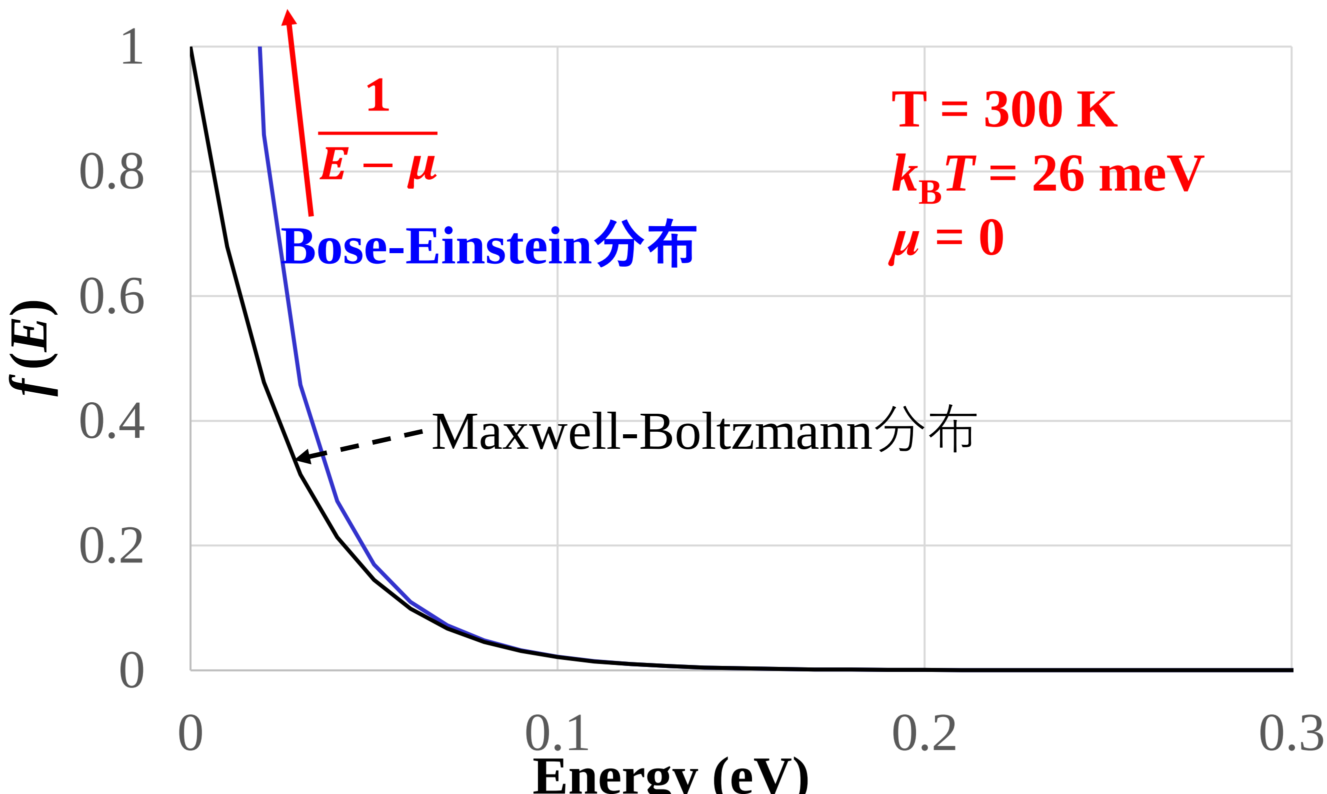
⇔「統計的に縮退した電子ガス」

Bose-Einstein分布関数

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

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

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



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

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

Maxwell-Boltzmann分布: 等重率の原理、最大確率の分布

$$f(E) = \boldsymbol{Z}^{-1}\exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = \exp(-[E-\boldsymbol{\mu}]/k_B T) \qquad (4.29)$$

(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

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 (電子)

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

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

(^{4}He, スピンのない原子核)

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E-\mu)/k_B T]-1} \qquad (7.20)$$

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

(光子、フォノン)

$$f(E) = \frac{1}{\exp[E/k_B T]-1} \qquad (7.21)$$

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

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

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. 全エネルギーを計算

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

3a. 統計平均として物理量 *P* を導出

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

3b. 分配関数の微分として物理量を導出

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

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

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

3c. 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 $$F=-Nk_BT\ln Z \qquad (4.41)$$

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

分布関数から物理量を求める方法

1. 全粒子数 => μ を決定

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

2. 全エネルギーを計算

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

3a. 統計平均として物理量 *P* を導出

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

3b. 分配関数の微分として物理量を導出

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

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

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

3c. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

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

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

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

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 $D(E)$ $[N(E)]$ を使ったほうが簡単に計算できる

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

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

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

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

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

「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**

§ 6.1 正準集団の統計: 古典統計

小正準集団: N, E 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、それらが取るエネルギーと体系の数をそれぞれ、エネルギー$E_1, E_2, \cdots$ 、$M_1, M_2, \cdots$ 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。

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

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

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

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、それらが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, ･･･ 、M_1, M_2, ･･･ 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。

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。

P. 127, 154

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、それらが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, ･･･ 、M_1, M_2, ･･･ 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。

§ 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、エネルギー個有値 E_i とその数 M_i 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 $p(E_i) \propto \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$ 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

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

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

P. 130, 155

§ 6.3, 7.4 大正準集団の統計

小正準集団 : N, E 一定　=> 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

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

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

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

自由粒子 (互いに相互作用がない)

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

$$Z_G = \sum_{\{n_r\},r}\exp(\beta n_r \mu)\exp\left(-\beta E_{N,r}\right)$$

$$= \sum_{\{n_r\},r}\exp\left(\beta\mu\sum_r n_r\right)\exp\left(-\beta\sum_r n_r e_r\right)$$

$$= \sum_{\{n_r\},r}\exp\left[-\beta\sum_r n_r(e_r - \mu)\right]$$

$$Z_G = \sum_{\{n_r\},r}\exp\left[-\beta\left(\sum_r \varepsilon_r n_r\right)\right] \quad \textbf{(7.45)}$$

$$\varepsilon_r = e_r - \mu \quad \textbf{(7.46)}$$

(大)正準集団: まとめ

正準集合における分布:
全粒子数一定、温度一定、全エネルギーは変化、という条件だけから得られる

- 粒子がエネルギーE_iの**状態を占める確率は 古典論でも量子論でも同じになる**

正準分布 : $p_i = \frac{1}{Z}\exp(-\beta E_i) = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)}$ (6.7)

$\exp(-\beta E_i)$: Gibbs因子

(関数形はMaxwell-Boltzmann分布と同じだが、物理的意味は全く違う)

分配関数 (状態和): $Z = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ (6.5)

- **物性 P の統計平均 $\langle P \rangle = \frac{\sum_i P_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)}$** (6.8)

- エネルギー平均値 $\langle E \rangle = \frac{\sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)}$ (6.8)

$$\langle E \rangle = -\frac{d(\ln Z)}{d\beta} \quad (6.9)$$

- ヘルムホルツエネルギー $F = -k_B T \ln Z$ (6.12)

量子統計: (i) 粒子を区別できない、(ii) 準位を占めることができる粒子数に制限
大正準集合を使うことで、量子統計 (BE分布、FD分布) が得られる

大正準分布: $p_{N,i} = \frac{\exp \beta(\mu N - E_{N,i})}{\sum_{N,i} \exp \beta(\mu N - E_{N,i})}$ (6.33)

§ 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　$Z_G = \sum_{\{n_i\}} \exp\left(\beta \sum_i \ (n_i\mu - E_i)\right)$　(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

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

Fermi統計: $n_i = 0, 1$で和を取る

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

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

Bose統計: $n_i = 0, 1, \cdots$ で和を取る

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

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

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 $\{X_\mathrm{i}\}$ を取る確率を $f(X_i)$とすると、

物理量 $P(X_\mathrm{i})$の統計平均 (期待値) は $\langle \boldsymbol{P} \rangle = \sum_i \boldsymbol{P}(\boldsymbol{X}_i)\boldsymbol{f}(\boldsymbol{X}_i)$

2. **統計分布関数 $f(X_i)$ を求める**

古典力学:

　$\{X_\mathrm{i}\}$ 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 $A = \pi r^2 \prod \Delta \boldsymbol{r}_i \Delta \boldsymbol{p}_i$は時間発展しても不変

3. **どうやって統計分布関数を求めるか**

・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「細胞」) * は

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

　　* 量子統計力学で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

分布関数から物理量を求める手順

1. 全粒子数 => μ を決定

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

2. 全エネルギーを計算

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

3a. 統計平均として物理量 P を導出

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

3b. 分配関数 (状態和) の微分として物理量を導出

平均エネルギー $$\frac{d}{d(1/k_BT)}\ln Z = -\sum \frac{E_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_BT}\right)}{Z} = -\langle E\rangle \quad (4.34)$$

(平均) 粒子数 $\langle N\rangle$ $$\frac{d}{dE_i}\ln Z = -\frac{1}{k_BT}\sum \exp(-E_i/k_BT)/Z = -\frac{1}{k_BT}\langle N\rangle$$

(平均) 分極 $\langle \mu\rangle$ $$\frac{d}{dB}\ln Z = \frac{1}{k_BT}\sum \mu_i \exp(+\mu_i B/k_BT)/Z = \frac{1}{k_BT}\langle \mu\rangle$$

3c. 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 $$F = -Nk_BT\ln Z \quad (4.41)$$

体積弾性率 B_V: $F = F_0 + (1/2)B_V(V/V_0)^2$ ⇒ $B_V = d^2F/d(V/V_0)^2$