

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 (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。

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

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

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

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

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

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

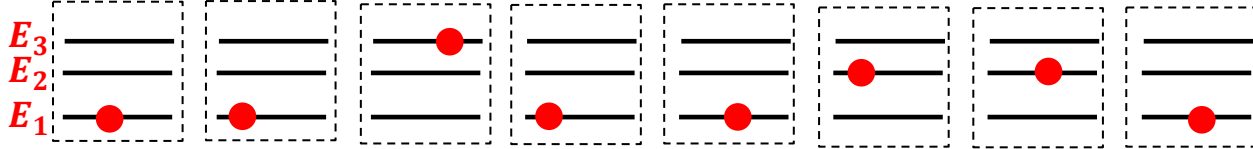
各種統計における粒子の可能な配置

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。

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

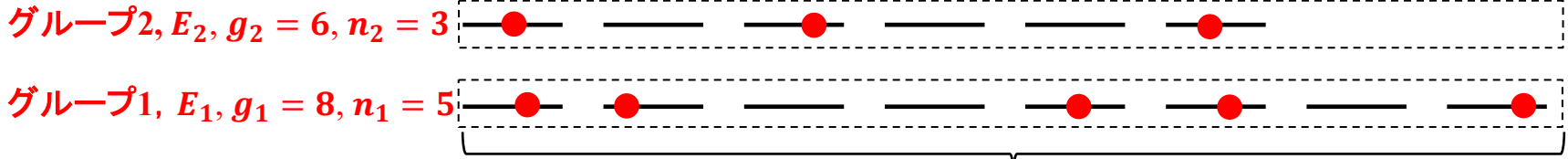


Fermi-Dirac統計

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。

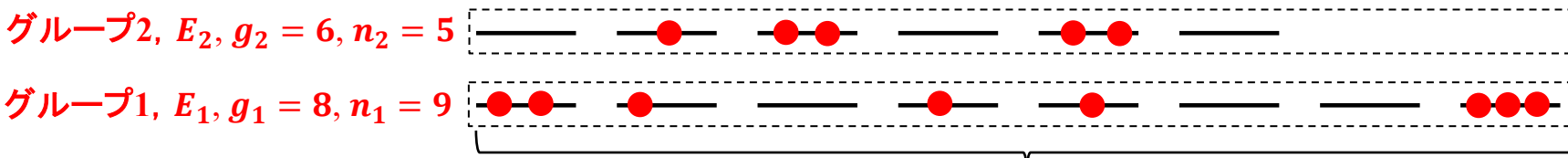
$$W = W_1 W_2 W_3 \dots = \frac{g_1!}{N_1!(g_1-N_1)!} \frac{g_2!}{N_2!(g_2-N_2)!} \frac{g_3!}{N_3!(g_3-N_3)!} \dots = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i-N_i)!}$$



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

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

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

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

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

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

Fermi粒子の統計: スピン系の磁化率

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

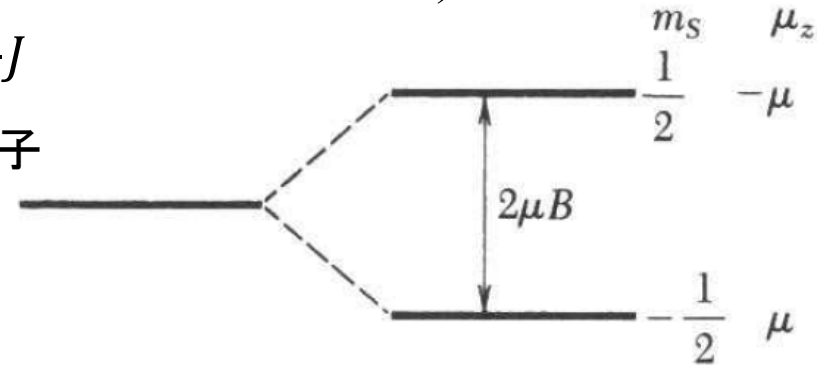
量子論でのイオンや原子の磁気モーメント: $\mu_a = -g\mu_B J$

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

Kittel 固体物理学 第8版、丸善出版

$$\langle \mu \rangle = gJ\mu_B B_J(\beta gJ\mu_B B)$$

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{x}{2J}\right) \quad \text{Brillouin関数}$$

$$x = \beta g\mu_B B \gg 1: \langle \mu \rangle \sim gJ\mu_B \text{ に漸近}$$

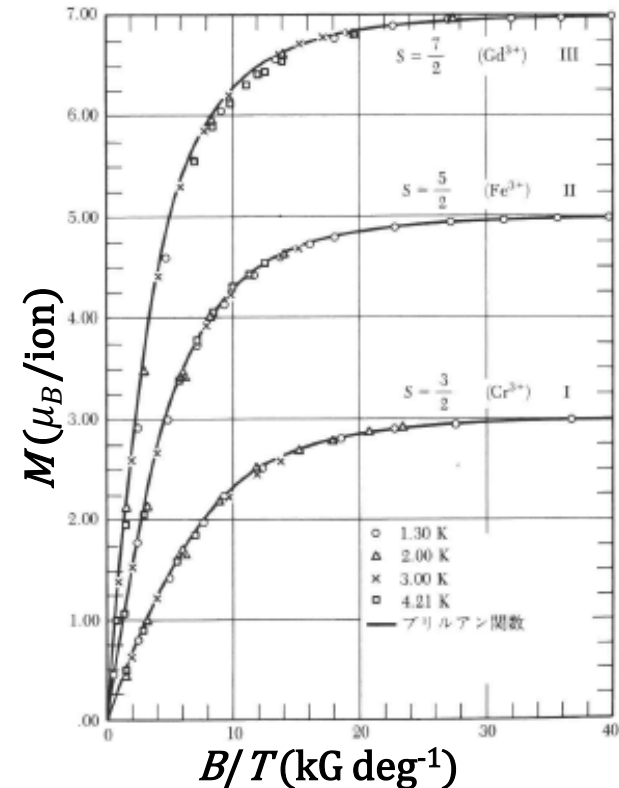
$$x = \beta g\mu_B B \ll 1: \frac{\langle \mu \rangle}{B} \sim \frac{J(J+1)}{3k_B T} g^2 \mu_B^2 = \frac{C}{T}$$

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

$$\frac{2J+1}{2J} L\left(\frac{(2J+1)}{2J} x\right) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)}{2J} x\right) - \frac{1}{x}$$

$$x \ll 1 \text{ のとき、} \coth(x) = \frac{\cosh(x)}{\sinh(x)} \sim \frac{1}{x}$$

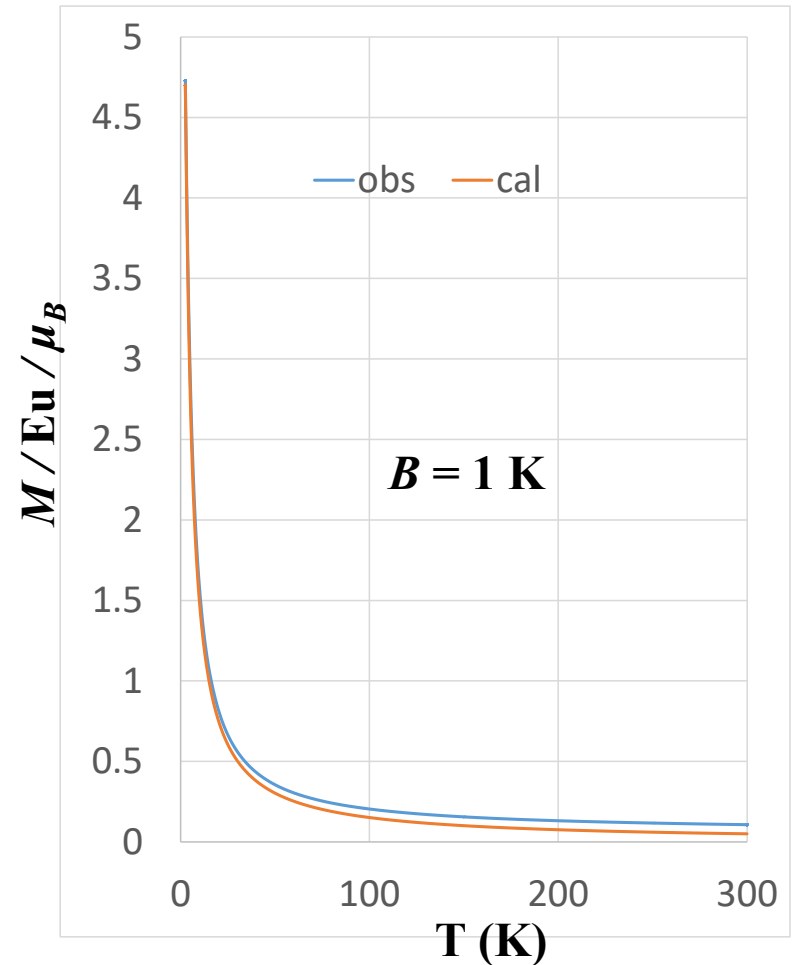
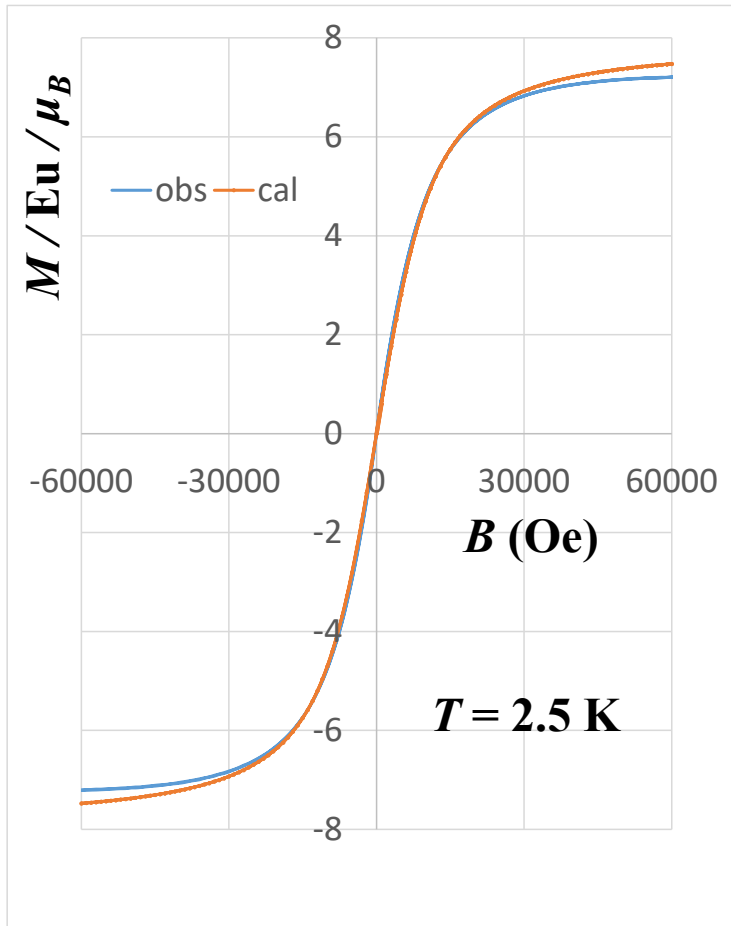
磁化特性の解析例

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

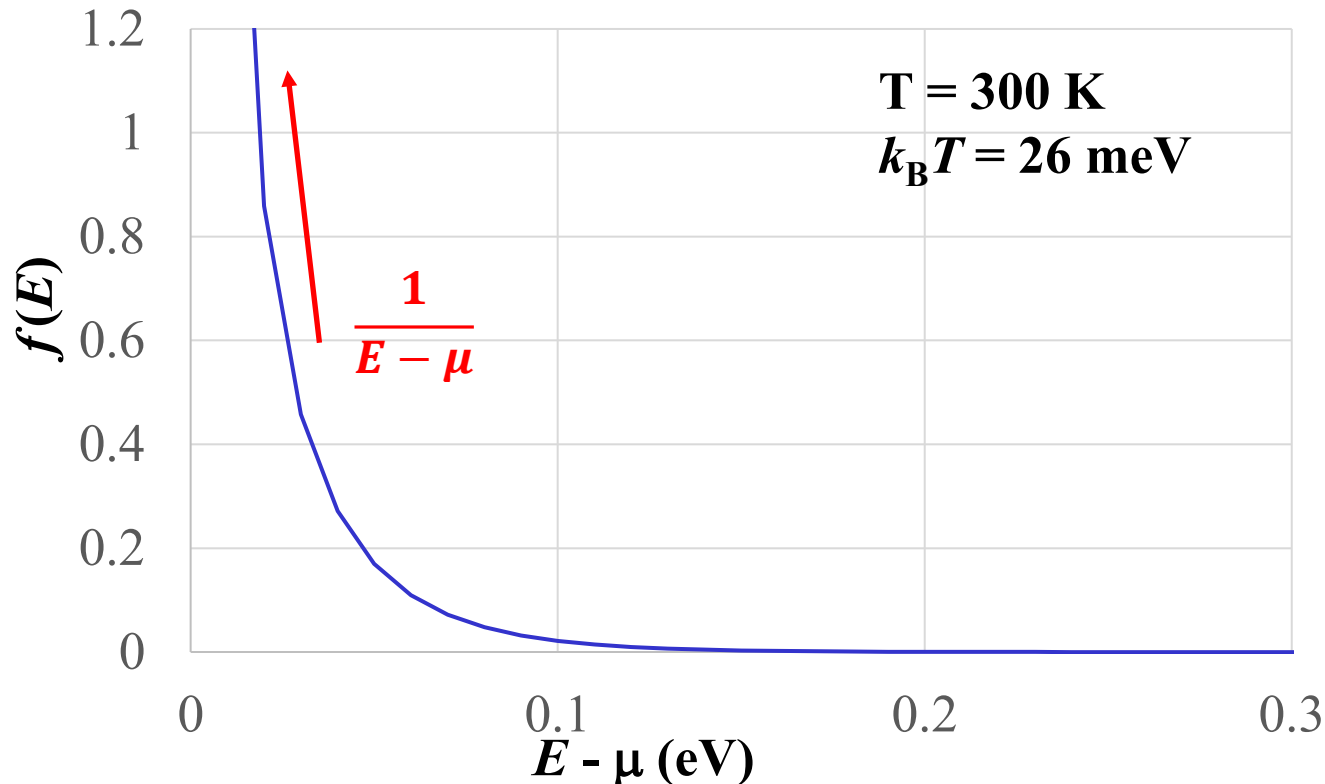
(電子の場合はフェルミエネルギー E_F)

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 $n_0 = N, n_k = 0$ ($k = 1, 2, \dots$)

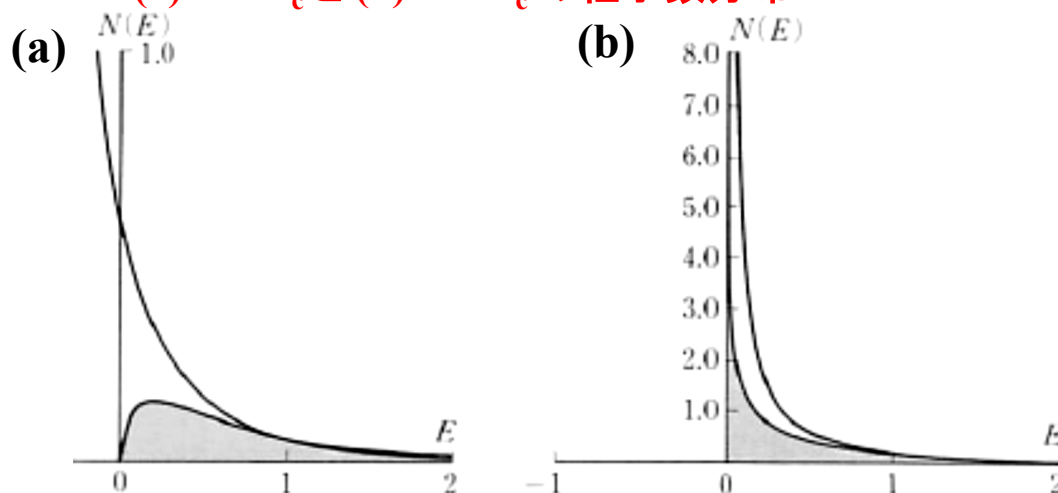
$T > 0$ では $k > 0$ の状態にも励起される。

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

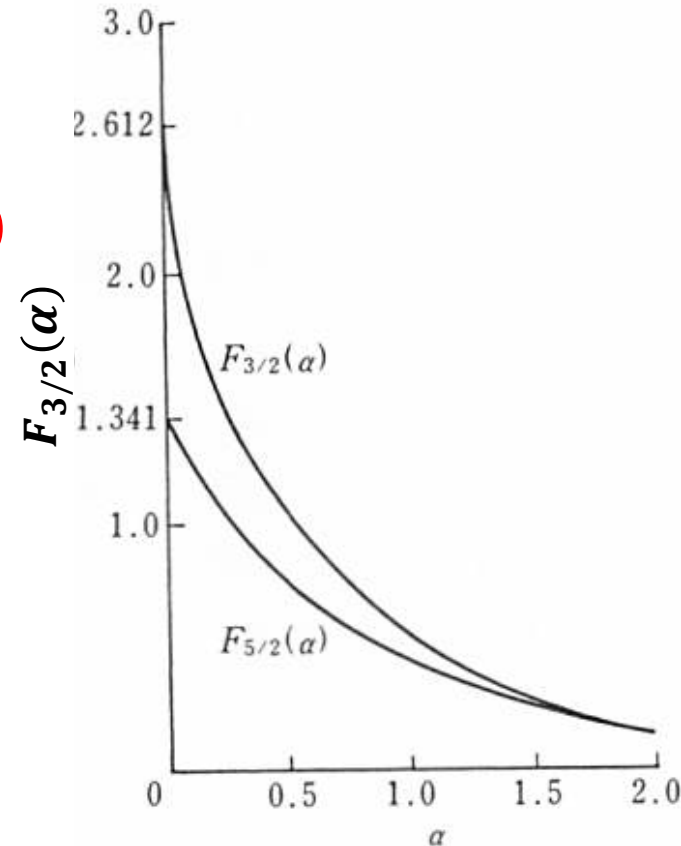
$$\begin{aligned} N/V &= \int_0^\infty N(e) \frac{1}{\exp[\beta(e-\mu)]-1} de \\ &= \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{e}}{\exp[\beta(e-\mu)]-1} de \end{aligned}$$

$$N/V = \left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right]^{3/2} F_{3/2}(\alpha) = \frac{V}{\lambda_T^3} F_{3/2}(\alpha)$$

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}: \text{熱的ド・ブROI波長}$$

$$\alpha = -\beta\mu$$

$$y = \beta e$$



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

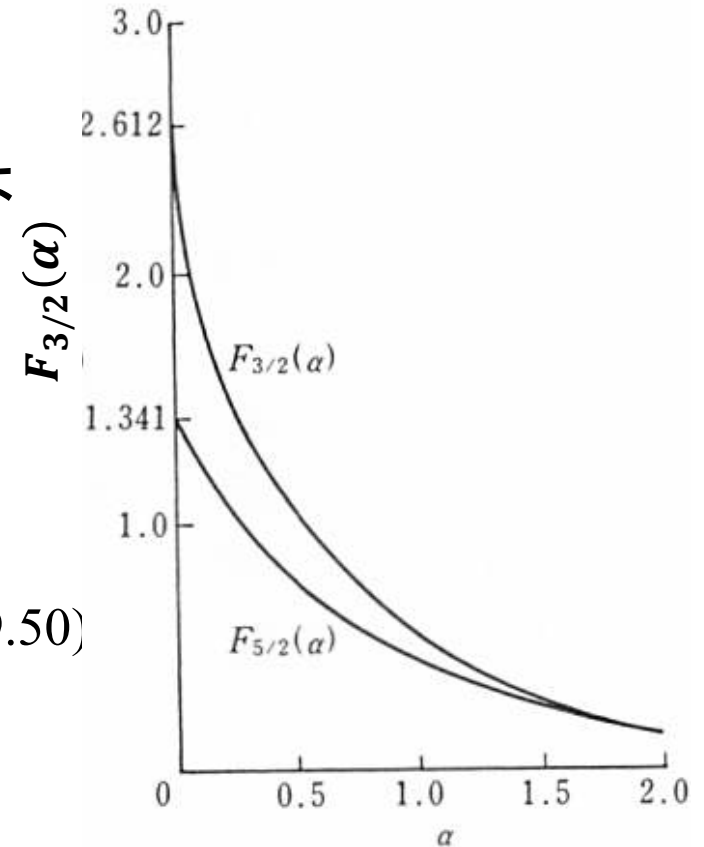
・ $F_\sigma(0) = \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^\sigma} = \zeta(\sigma)$

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、

$$\frac{N}{V} = \frac{1}{\lambda_T^3} F_{3/2}(\alpha) < \frac{1}{\lambda_T^3} F_{3/2}(0) = 2.612 \frac{1}{\lambda_T^3}$$

$$\frac{N}{V} < 2.612 \frac{1}{\lambda_T^3}$$

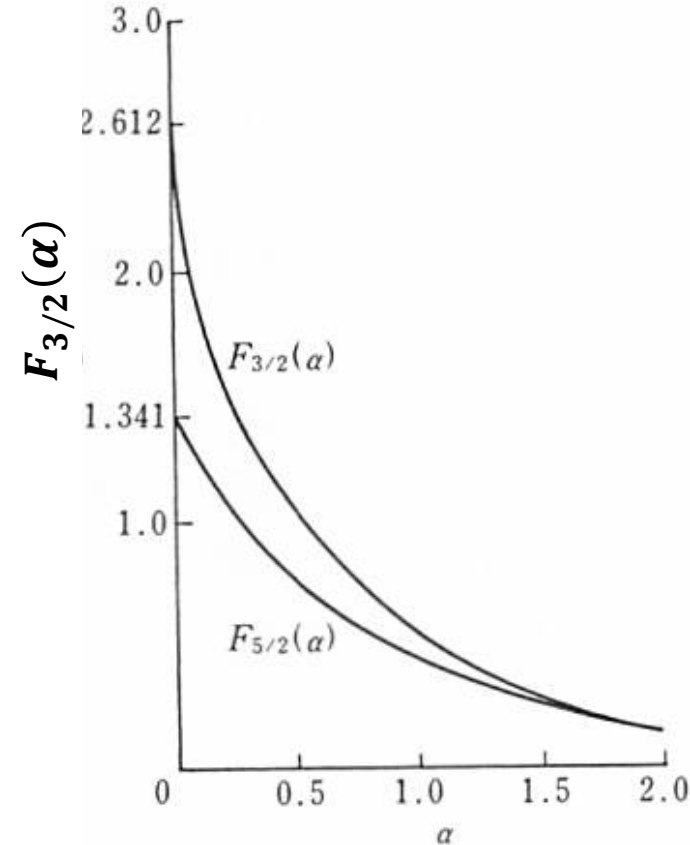
と、 $N_{\max}/V = 2.612 \frac{1}{\lambda_T^3} = 2.612 \left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}}$ 以上の

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、

$$n_0 = \frac{1}{\exp[-\beta\mu]-1}$$

$$-\beta\mu = \ln\left(1 + \frac{1}{n_0}\right) \sim \frac{1}{n_0}$$

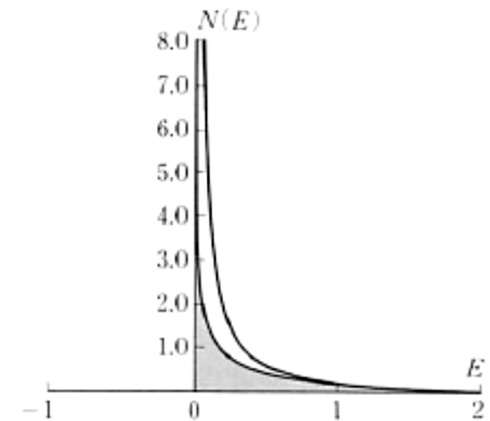
Bose凝縮が起こる条件: n_0 が全粒子数程度の大きな数になる

$$\Rightarrow \alpha = -\beta\mu \rightarrow 0$$

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

$$N'/V = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} F_{3/2}(\alpha) \quad (9.47)$$

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

$$N'_{max}/V = 2.612 \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (9.52)$$

$\alpha = -\beta\mu = 0$ のとき、

$$N = n_0 + N'_{max} \quad (9.53)$$

$$\frac{N}{V} > \frac{N'_{max}}{V} = 2.612 \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (9.54)$$

が Bose 凝縮の起こる条件となる。

$$N/V = N'_{max}/V = 2.612 \left(\frac{2\pi m k_B T_c}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (9.55)$$

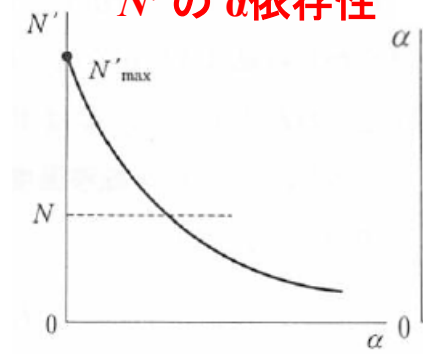
$$T_c = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left(\frac{N}{2.612V}\right)^{2/3} = \frac{0.5273 h^2}{2\pi m k_B} \rho^{2/3} \quad (9.56)$$

で T_c を定義すれば、(9.54) 式より、

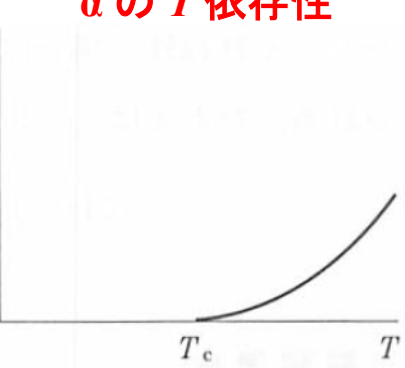
Bose 凝縮の起こる条件は

$T < T_c$: 転移温度

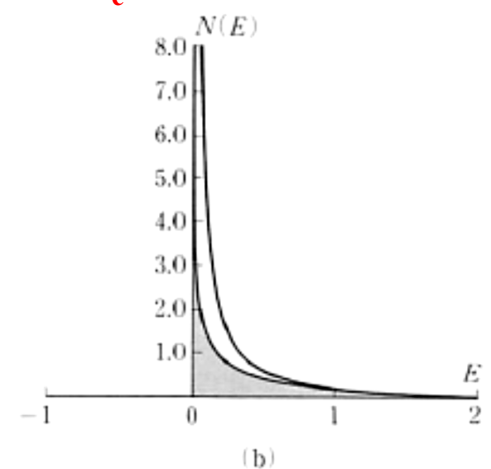
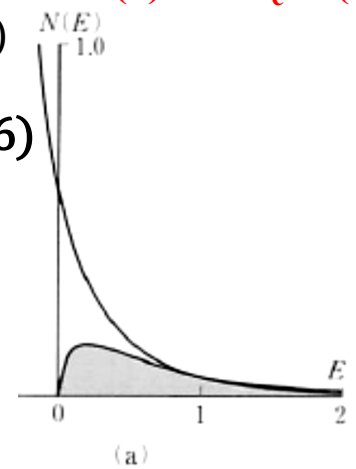
9-5 図
 N' の α 依存性



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

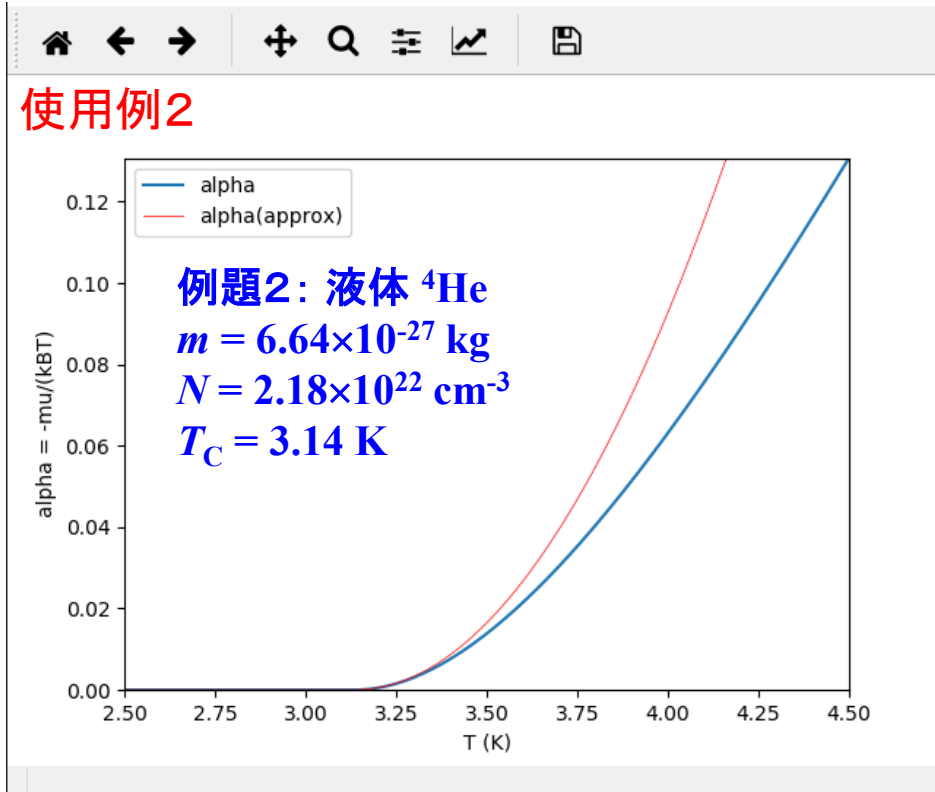
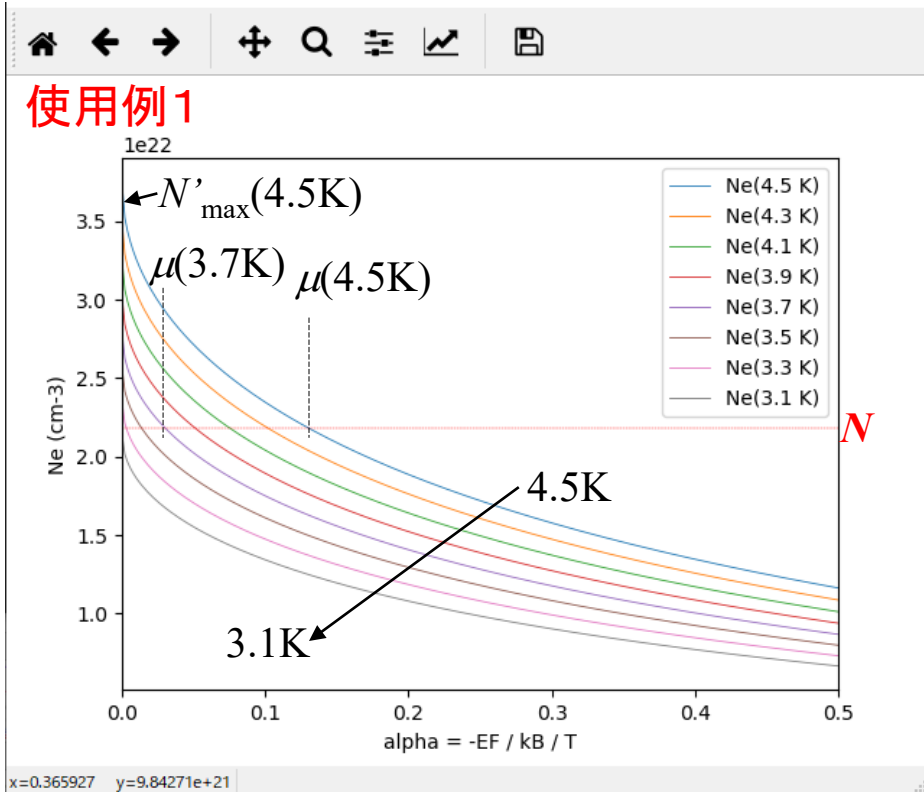
使用例1: python bose_condensation.py Fs 3 4.5 0.2 0 0.5 0.002

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

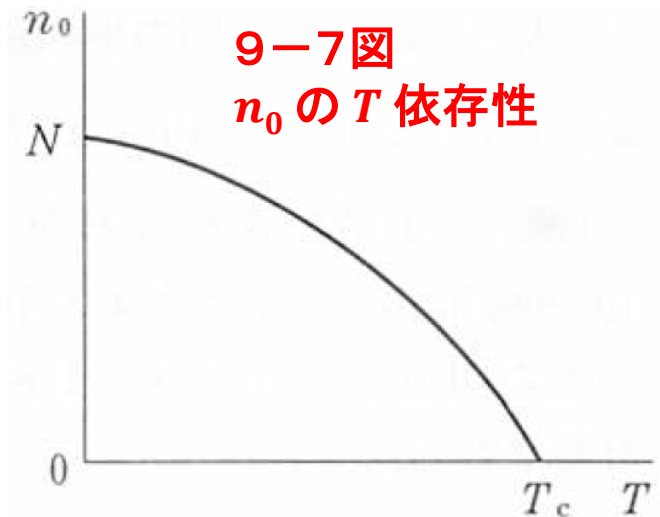
$$N'_{max}/V = 2.612 \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (9.52)$$

$$N/V = 2.612 \left(\frac{2\pi m k_B T_c}{h^2} \right)^{3/2} \quad (9.55)$$

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

$$C_V = \frac{15}{4} k_B \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \zeta(5/2) \quad (9.61)$$

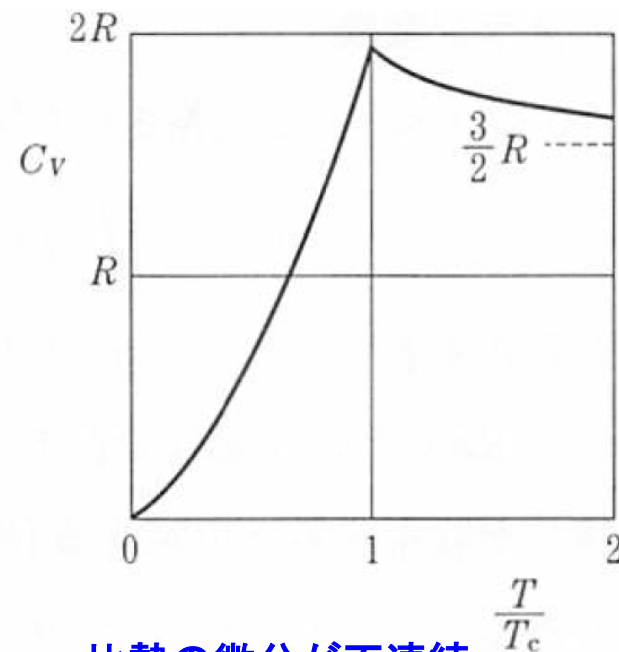
$T > T_c$ の計算については触れないが、結果は9-9図。

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

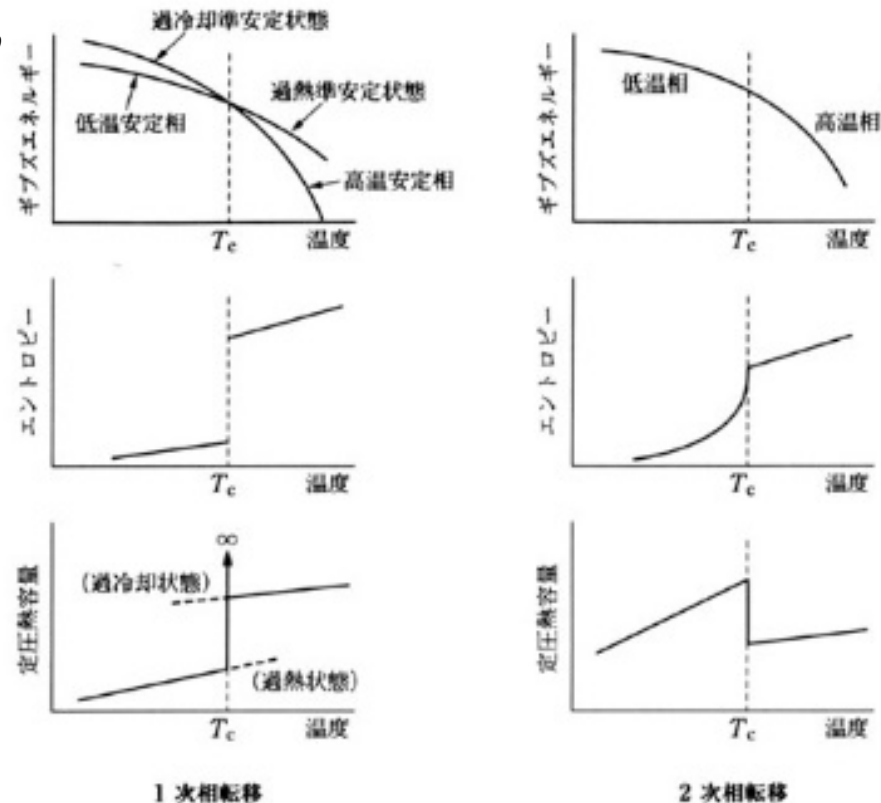
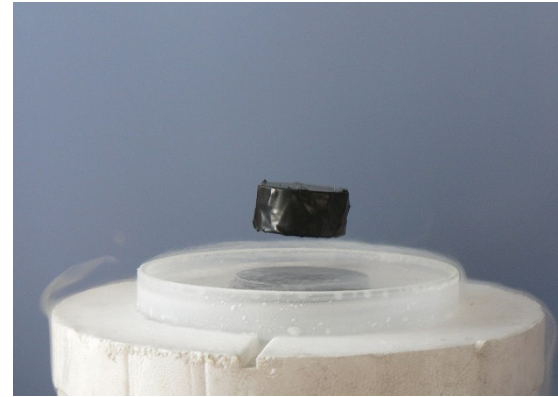


図8-1 1次および2次相転移におけるギブスエネルギー G 、エントロピー S 、定圧熱容量 C_p の温度依存性

Bose凝縮の例: 超伝導

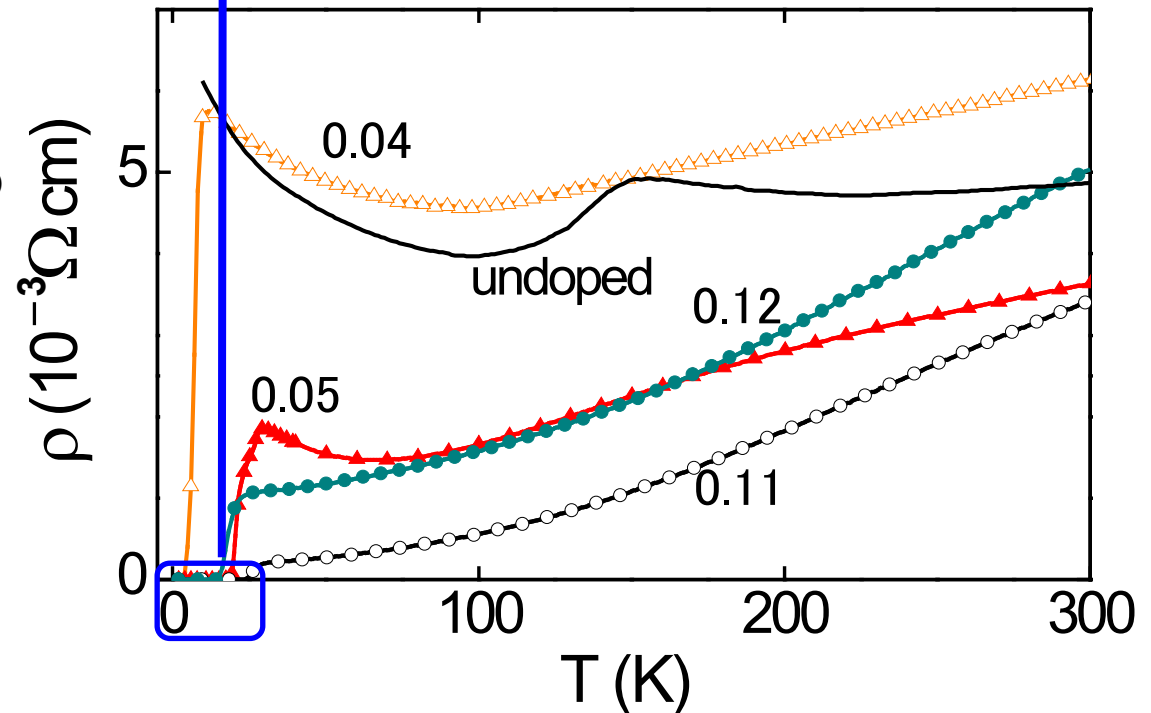
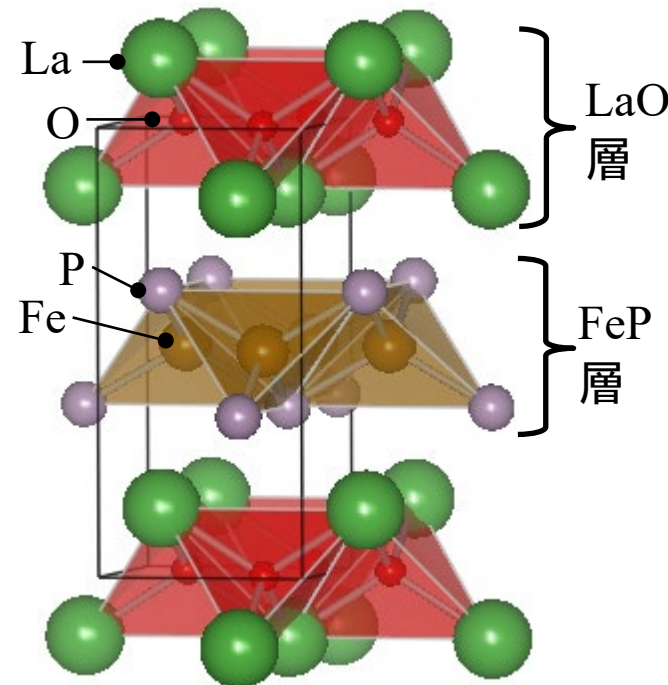
電子は $S = 1/2$ の Fermi 粒子 $\Rightarrow S = +1/2$ と $S = -1/2$ の電子がペアを作って Bose 粒子としてふるまう

- ・ 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)