

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	

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

課題 (10/30)

- 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 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 Einstein模型とDebye模型の違いについて説明せよ。また、それぞれの低温、高温極限での比熱のふるまいについて、数式を示せ(導出する必要はない)。

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

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

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

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

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

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)

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



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

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

光子、フォノンの場合: 1回の粒子対の入れ替えに対して対称

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

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

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

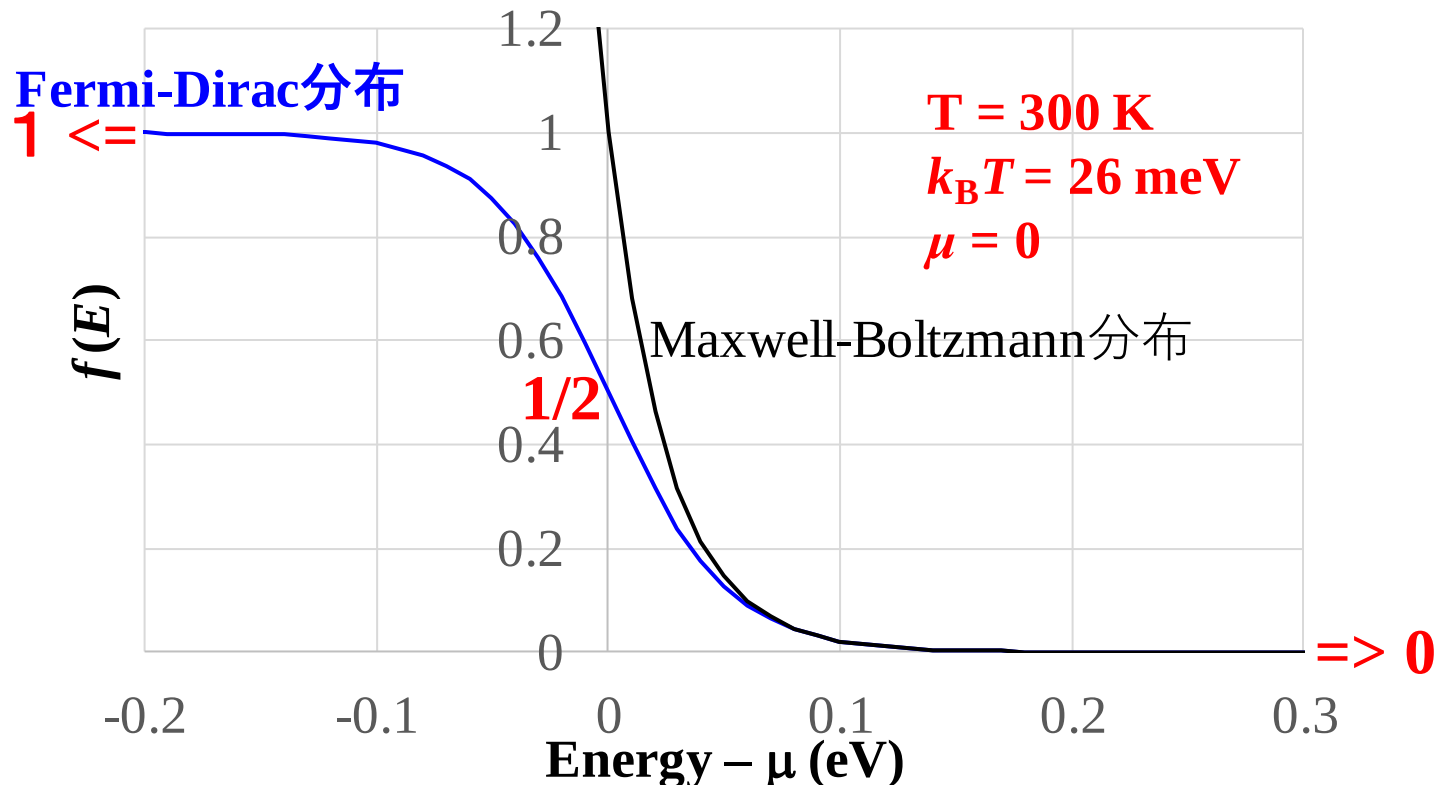
$$\frac{n_i}{g_i} = e^{-\beta(e_i - \mu)}$$

Fermi-Dirac分布関数

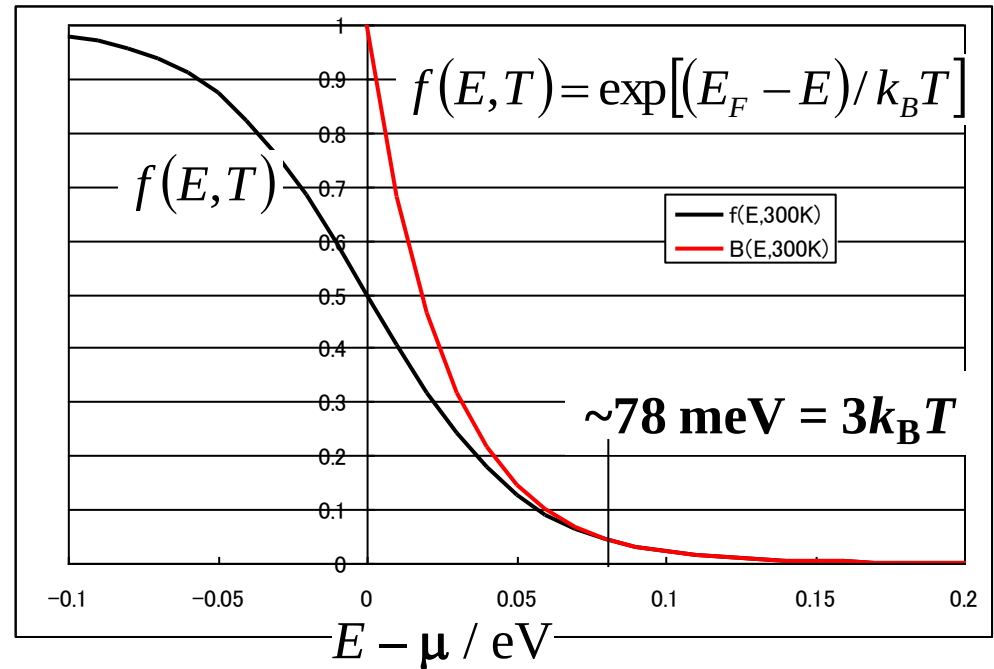
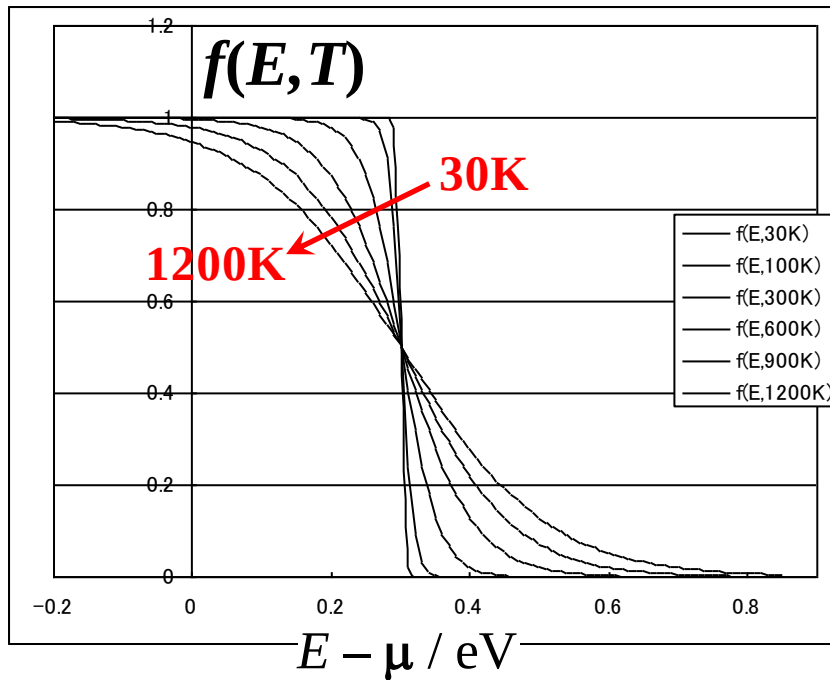
Fermi-Dirac分布: $f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1}$

- $E - \mu = 0$ 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」

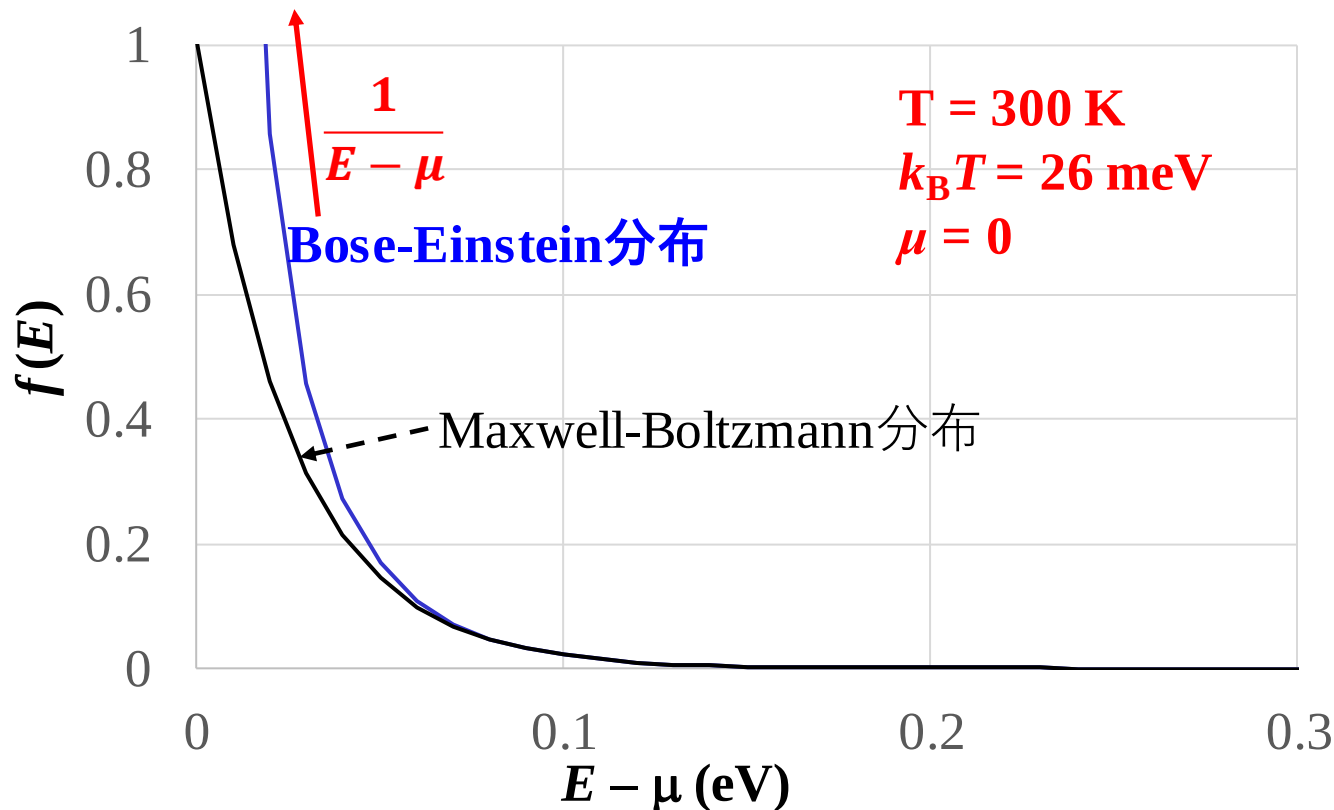
⇔ 「統計的に縮退した電子ガス」

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)

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



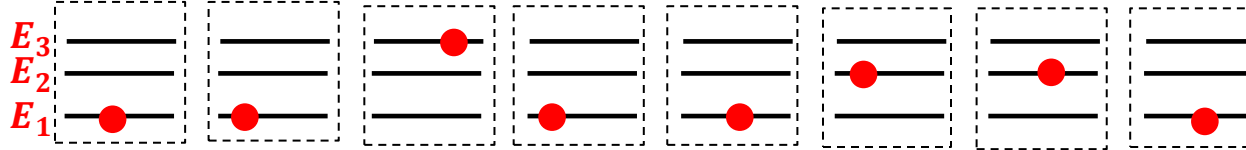
各種統計における粒子の可能な配置

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, $E_1, g_1 = 8, n_1 = 5$

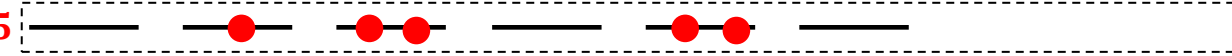


Bose-Einstein統計

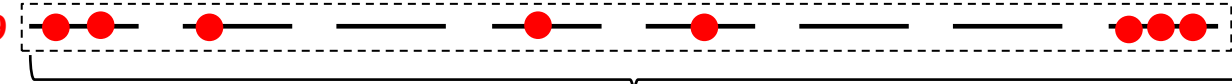
N 個の粒子が作る準位のそれぞれに 0 個以上の粒子が入れる

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

グループ2, $E_2, g_2 = 6, n_2 = 5$



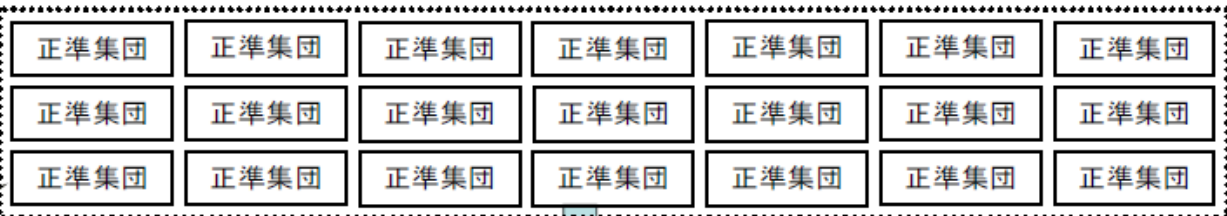
グループ1, $E_1, g_1 = 8, n_1 = 9$



縮退度 g_i

縮退度 g_i

小正準集団
(microcanonical ensemble)



正準集団
(canonical ensemble)は
小正準集団のメンバー

正準集団内の
正準集団メンバーの
分布の仕方を表す

等先験確率の原理(小正準集団のメンバーに対して)

正準分布
(canonical distribution)

Boltzmann分布と
数学的に同一形

粒子(分子)間相互作用
(力学的ポテンシャル)が
無視できない場合
(凝縮相、固相、高密度気体)

Bose 粒子

Fermi 粒子

$\tilde{N}$ 個の N 粒子系の集団統計

Bose粒子系

非理想系の
取り扱い

古典粒子

Fermi粒子系

古典極限

古典極限

古典粒子系

粒子間相互作用が
無視できる場合

$$Q = q^N$$

(局在同種粒子系)

$$Q = q^N / N!$$

(非局在同種粒子系)

(Q : 正準集団分配関数,
 q : 分子分配関数)

Bose-Einstein 統計

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{Ae^{\beta\epsilon_i} - 1}$$

(BE分布)

古典極限

古典極限

Maxwell-Boltzmann 統計

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{Ae^{\beta\epsilon_i}} \quad (\text{MB分布})$$

Fermi-Dirac 統計

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{Ae^{\beta\epsilon_i} + 1}$$

(FD分布)

N 粒子系の分子統計

理想気体の取り扱い
(非局在同種粒子系)

= 1粒子を正準集団の
メンバーとみなせる

古典極限
= 高温、低密度

$$\frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{N}{V} \ll 1$$

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

$$\begin{aligned}
 \text{大分配関数 } Z_G &= \sum_{\{n_i\}} \exp(\beta \sum_i (n_i \mu - E_i)) \quad (\text{和記号の}\{n_i\}\text{は、すべての独立な } n_i \text{ の組を取る}) \\
 &= \sum_{\{n_i\}} \prod_i \exp(\beta n_i (\mu - e_i)) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \prod_i \exp(\beta n_i (\mu - e_i)) \\
 &= \sum_{n_1} \exp(\beta n_1 (\mu - e_1)) \sum_{n_2} \exp(\beta n_2 (\mu - e_2)) \cdots \\
 &= \prod_i \sum_{n_i} \exp(-\beta n_i (e_i - \mu))
 \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}
 Z_G &= \prod_i \sum_{n_i=0}^1 \exp(-\beta n_i (e_i - \mu)) = \prod_i (1 + \exp(-\beta (e_i - \mu))) \\
 f_i &= -\frac{\partial}{\partial \beta e_i} \ln Z_G = \frac{\exp(-\beta (e_i - \mu))}{1 + \exp(-\beta (e_i - \mu))} = \frac{1}{\exp(\beta (e_i - \mu)) + 1} \quad (8.5)
 \end{aligned}$$

Bose統計: $n_i = 0, 1, \dots$ で和を取る

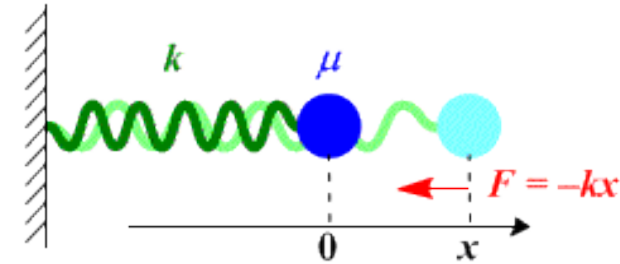
$$\begin{aligned}
 Z_G &= \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp(-\beta n_i (e_i - \mu)) = \prod_i \frac{1}{1 - \exp(-\beta (e_i - \mu))} \\
 f_i &= -\frac{\partial}{\partial \beta e_i} \ln Z_G = \frac{\partial}{\partial \beta e_i} \{ \sum_i [1 - e^{-\beta (e_i - \mu)}] \} = \frac{1}{\exp(\beta (e_i - \mu)) - 1}
 \end{aligned}$$

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

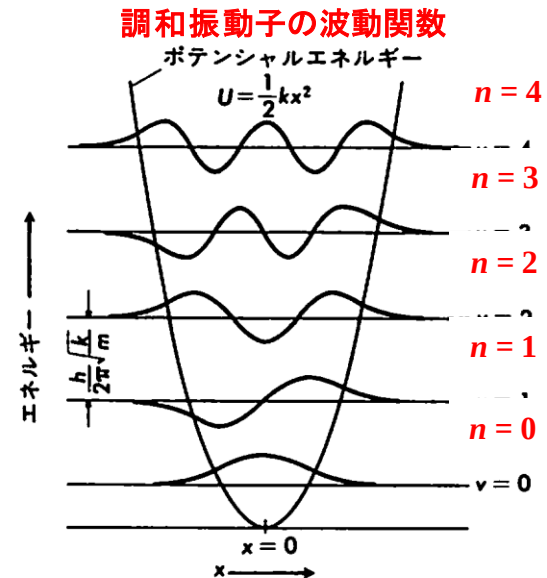
1. 最初の考え方:

一つの調和振動子は次のエネルギー準位を持つ

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{量子数 } n \text{ は古典力学の振幅 } A^+, A^- \text{ に対応}$$

n は 0 から ∞ の整数をとれる

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

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{\sum_s \hbar\omega(s+1/2)\exp[-\beta s\hbar\omega]}{\sum_s \exp[-\beta s\hbar\omega]} = \frac{\sum_s s\exp[-\beta s\hbar\omega]}{\sum_s \exp[-\beta s\hbar\omega]} + \frac{\hbar\omega}{2} \\ &= \frac{\sum_s s x^s}{\sum_s x^s} + \frac{\hbar\omega}{2}\end{aligned}$$

$$x = \exp[-\beta\hbar\omega]$$

$$\sum_s x^s = \frac{1}{1-x}$$

$$\sum_s s x^s = x \frac{d}{dx} \sum_s x^s = \frac{x}{(1-x)^2}$$

$$\Rightarrow \langle E \rangle = \hbar\omega \frac{x}{1-x} + \frac{\hbar\omega}{2} = \hbar\omega \frac{1}{x^{-1} - 1} + \frac{\hbar\omega}{2} = \hbar\omega \frac{1}{\exp[\beta\hbar\omega] - 1} + \frac{\hbar\omega}{2}$$

$\hbar\omega \times$ Planck分布 + 零点エネルギー

統計力学まとめとおまけ

統計分布関数

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

$$f(E) = \frac{1}{\exp[E/k_B T] - 1} \quad (7.21) \quad (\text{光子、フォノン})$$

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

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

Maxwell-Boltzmann分布:

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

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

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

Fermi-Dirac分布、Bose-Einstein分布、:

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

を解く。一般にはコンピュータで数値計算により求める

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

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

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

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

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

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

3c. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

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

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

§ 7.2 電子相関のないFermi分布

Fermi-Dirac分布の導出

電子相関が小さい電子: 金属、伝導帯、価電子帯の電子

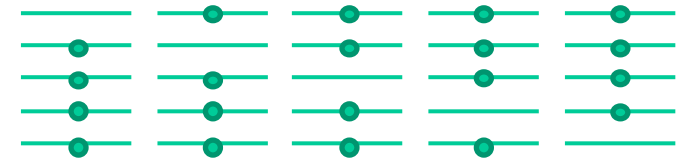
- ・ 1つの状態を占められる電子は最大1つ
- ・ エネルギー E_i をもつ状態が g_i 個 (縮退) あり、そのうち n_i 個を電子が占めている
- ・ E_i は占有電子数 n_i によって変わらない

$$\text{全体の配置数 } W = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (7.11)$$

全粒子数、全エネルギーの制約条件から

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{1 + \exp(\beta(E_D - E_F))} \quad (7.26)$$

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

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

参考: 電子相関のあるFermi分布

太田英二、坂田亮-半導体の電子物性光学、裳華房

電子相関: E_i は占有電子数 n_i によって変化 (一般に n_i が増えると E_i は上がる)

ドナー準位: g_i 重に縮退しているが、電子が1つ入ると E_i が上がり、
2つ目以上は入れなくなる

- ・ 中性ドナー は g_{D0} に縮退し、 $N_D^0 = N_D - N_D^+$ 個の電子が占めており、
イオン化ドナーは g_{D+} に縮退し、 $N_D^+ = N_D - N_D^0$ 個の状態が残っている

$$\text{ドナー準位の配置数 } W_D = \frac{N_D!}{N_D^0!(N_D - N_D^+)!} g_{D0}^{N_D^0} g_{D+}^{N_D - N_D^0}$$

$$\frac{N_D^0}{N_D} = f_D(E_D) = \frac{1}{1 + \frac{g_{D+}}{g_{D0}} \exp(\beta(E_D - E_F))}$$

$$\text{アクセプター準位: } \frac{N_A^-}{N_A} = f_A(E_A) = \frac{1}{1 + \frac{g_{A0}}{g_{A-}} \exp(\beta(E_A - E_F))}$$

$$\frac{N_A^0}{N_A} = \frac{1}{1 + \frac{g_{A-}}{g_{A0}} \exp(\beta(E_F - E_A))}$$

縮退度はドナーやアクセプターの軌道によって変わる: Si中のPやBの例:

中性ドナーでは $\uparrow, \downarrow$ スピンの2つの状態のうち1つだけを電子が占めているので $g_{D0} = 2$,

イオン化すると占有電子数が0になるので $g_{D+} = 1$

イオン化アクセプターではすべてを電子が占有しているので $g_{A-} = 1, g_{A0} = 2$

Siの価電子帯上端のように、さらにバンドが2つ縮退していると $g_{A0} = 4$

古典統計力学の問題

異種2原子分子気体
エネルギー等分配則
デュロン・プティの法則

§ 5.3 極性気体: 重心運動と相対運動

原子A: 質量 m_A , 電荷 q , 位置 $\mathbf{r}_A$, 速度 $\mathbf{v}_A$

原子B: 質量 m_B , 電荷 $-q$, 位置 $\mathbf{r}_B$, 速度 $\mathbf{v}_B$

$$m_A \frac{d}{dt} \mathbf{v}_A = \mathbf{F}_A + \mathbf{F}_{B \rightarrow A} \quad \mathbf{F}_A, \mathbf{F}_B: A, B \text{ にかかる外力}$$

$$m_B \frac{d}{dt} \mathbf{v}_B = \mathbf{F}_B + \mathbf{F}_{A \rightarrow B} \quad \mathbf{F}_{A \rightarrow B} = -\mathbf{F}_{B \rightarrow A}: A \text{ が } B \text{ に及ぼす力}$$

重心の運動:

$$(m_A + m_B) \frac{d}{dt} \left(\frac{m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B}{m_A + m_B} \right) = \mathbf{F}_A + \mathbf{F}_B$$

$$\mathbf{v}_G = \frac{m_A \mathbf{v}_A + m_B \mathbf{v}_B}{m_A + m_B}: \text{重心の速度}$$

$$M = m_A + m_B: \text{全質量}$$

重心を中心とした運動:

$$\mu \frac{d}{dt} (\mathbf{v}_B - \mathbf{v}_A) = \mathbf{F}_{A \rightarrow B} + \frac{m_A \mathbf{F}_B - m_B \mathbf{F}_A}{m_A + m_B}$$

$$\mathbf{v}_R = \mathbf{v}_B - \mathbf{v}_A: \text{相対速度}$$

$$\mu^{-1} = m_A^{-1} + m_B^{-1}: \text{換算質量}$$

$$\text{運動エネルギー: } K = \frac{1}{2} m_A v_A^2 + \frac{1}{2} m_B v_B^2 = \frac{1}{2} M v_G^2 + \frac{1}{2} \mu v_R^2$$

§ 5.3 極性気体: 重心運動と相対運動

重心の運動: 質量 $M = m_A + m_B$ の分子の理想気体と同じに扱える

重心を中心とした運動:

相対位置 $\mathbf{r}_R = \mathbf{v}_B - \mathbf{v}_A$ を極座標 (r, θ, φ) で表して
扱うことができる $\Rightarrow$ 2つの自由度が回転 (θ, φ) 、1つは振動 (r)

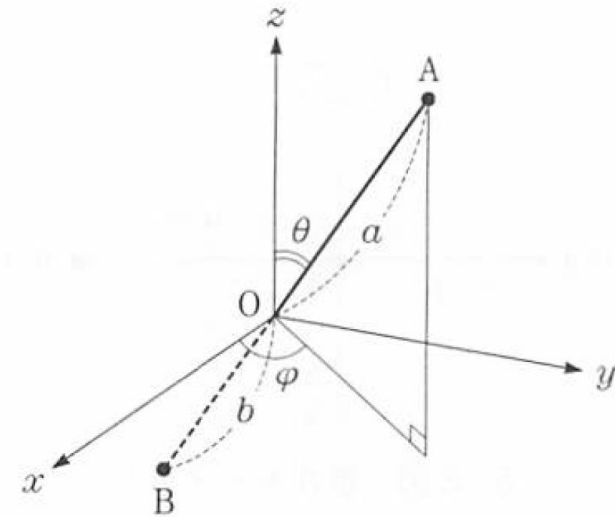
N 原子からなる分子の場合:

重心運動の自由度 : 3

分子の回転の自由度: 2

分子内振動の自由度: $N - 5$

5-4図 極座標



極座標でのハミルトニアン

$$H = T + V$$

ハミルトンの運動方程式 $\frac{\partial q_r}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p_r} \quad \frac{\partial p_r}{\partial t} = -\frac{\partial H}{\partial q_r}$

デカルト座標 (x, y, z) と極座標 (r, θ, φ) :

$$x = r \cos \theta \cos \varphi$$

$$y = r \cos \theta \sin \varphi$$

$$z = r \sin \theta$$

$$\dot{x}^2 = (\dot{r} \cos \theta \cos \varphi + r \dot{\theta} \sin \theta \cos \varphi + r \dot{\varphi} \cos \theta \sin \varphi)^2$$

$$\dot{y}^2 = (\dot{r} \cos \theta \sin \varphi + r \dot{\theta} \sin \theta \sin \varphi - r \dot{\varphi} \cos \theta \cos \varphi)^2$$

$$\dot{z}^2 = (\dot{r} \sin \theta - r \dot{\theta} \cos \theta)^2$$

$$\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 = \dot{r}^2 + (r \cos \theta \cdot \dot{\varphi})^2 + (r \dot{\theta})^2$$

$$H = \frac{1}{2} m \left(\dot{r}^2 + (r \cos \theta \cdot \dot{\varphi})^2 + (r \dot{\theta})^2 \right) + V(r, \varphi, \theta)$$

$$= \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \left(\frac{p_\varphi}{r \cos \theta} \right)^2 + \left(\frac{p_\theta}{r} \right)^2 \right) + V(r, \varphi, \theta)$$

$$p_r = m \dot{r}$$

$$p_\varphi = m (r \cos \theta \cdot \dot{\varphi})^2 \cdot \dot{\varphi}$$

$$p_\theta = m r^2 \dot{\theta}$$

極座標でのラグランジ方程式

デカルト座標 (x, y, z) と極座標 (r, θ, φ) :

$$x = r \cos \theta \cos \varphi \quad y = r \cos \theta \sin \varphi \quad z = r \sin \theta$$

$$\dot{x}^2 = (\dot{r} \cos \theta \cos \varphi + r \dot{\theta} \sin \theta \cos \varphi + r \dot{\varphi} \cos \theta \sin \varphi)^2$$

$$\dot{y}^2 = (\dot{r} \cos \theta \sin \varphi + r \dot{\theta} \sin \theta \sin \varphi - r \dot{\varphi} \cos \theta \cos \varphi)^2$$

$$\dot{z}^2 = (\dot{r} \sin \theta - r \dot{\theta} \cos \theta)^2$$

$$\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 = \dot{r}^2 + (r \cos \theta \cdot \dot{\varphi})^2 + (r \dot{\theta})^2$$

$$L = \frac{m}{2} \left(\dot{r}^2 + (r \cos \theta \cdot \dot{\varphi})^2 + (r \dot{\theta})^2 \right) - V(r, \varphi, \theta)$$

$$p_r = \partial L / \partial \dot{r} = m \dot{r}$$

$$p_\varphi = \partial L / \partial \dot{\varphi} = m r^2 \cos^2 \theta \cdot \dot{\varphi}$$

$$p_\theta = \partial L / \partial \dot{\theta} = m r^2 \dot{\theta}$$

オイラー・ラグランジの方程式 $\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_r} - \frac{\partial L}{\partial q_r} = 0$

極座標でのハミルトニアン

1. ラグランジアンからの導出:

$$H = H(q, p) = \sum p_j \dot{q}_j - L = T + V$$

$$p_r = \partial L / \partial \dot{r} = m\dot{r} \quad p_\varphi = \partial L / \partial \dot{\varphi} = mr^2 \cos^2 \theta \cdot \dot{\varphi} \quad p_\theta = \partial L / \partial \dot{\theta} = mr^2 \dot{\theta}$$

$$H = \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \left(\frac{p_\varphi}{r \cos \theta} \right)^2 + \left(\frac{p_\theta}{r} \right)^2 \right) + V(r, \varphi, \theta)$$

並進エネルギー 回転エネルギー

2. デカルト座標 (x, y, z) から極座標 (r, θ, φ) への変換による導出:

$$x = r \cos \theta \cos \varphi \quad y = r \cos \theta \sin \varphi \quad z = r \sin \theta$$

$$\dot{x}^2 = (\dot{r} \cos \theta \cos \varphi + r \dot{\theta} \sin \theta \cos \varphi + r \dot{\varphi} \cos \theta \sin \varphi)^2$$

$$\dot{y}^2 = (\dot{r} \cos \theta \sin \varphi + r \dot{\theta} \sin \theta \sin \varphi - r \dot{\varphi} \cos \theta \cos \varphi)^2$$

$$\dot{z}^2 = (\dot{r} \sin \theta - r \dot{\theta} \cos \theta)^2$$

$$\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 = \dot{r}^2 + (r \cos \theta \cdot \dot{\varphi})^2 + (r \dot{\theta})^2$$

$$H = \frac{1}{2} m \left(\dot{r}^2 + (r \cos \theta \cdot \dot{\varphi})^2 + (r \dot{\theta})^2 \right) + V(r, \varphi, \theta)$$

$$= \frac{1}{2m} \left(p_r^2 + \left(\frac{p_\varphi}{r \cos \theta} \right)^2 + \left(\frac{p_\theta}{r} \right)^2 \right) + V(r, \varphi, \theta)$$

§ 5.3 極性気体

HFなどの異種2原子分子では、例えばHが $+q|e|$ に、Fが $-q|e|$ に帯電して
電気双極子 $p_0 = qd$ (d は結合方向のベクトル) をもつ (極性気体 ⇔ 無極性気体 H_2, CO_2)
5-3図のように電場 E が z 方向にかかり、 p_0 が z 軸から θ 傾いている場合:

$$U_p = -p_0 \cdot E = -p_0 E \cos \theta \tag{5.28}$$

原子A, Bからなる分子の重心を原点にとった極座標を考える
回転エネルギー

$$K = \frac{m_A a^2 + m_B b^2}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) \tag{5.30}$$

$$= \frac{I}{2} (\dot{\theta}^2 + \dot{\phi}^2 \sin^2 \theta) \tag{5.31}$$

$$I = \frac{m_A a^2 + m_B b^2}{2} : \text{慣性モーメント}$$

運動量

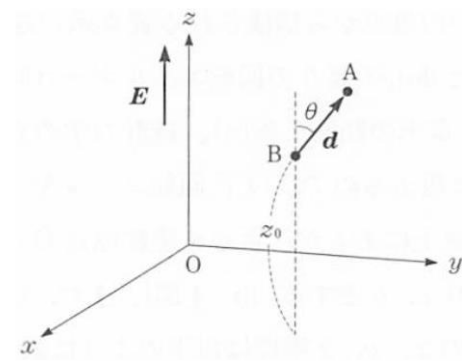
$$p_\theta = (mr^2 \dot{\theta} =) I \dot{\theta}, \quad p_\phi = (mr^2 \cos^2 \theta \cdot \dot{\phi} =) I \dot{\phi} \sin^2 \theta$$

全エネルギー

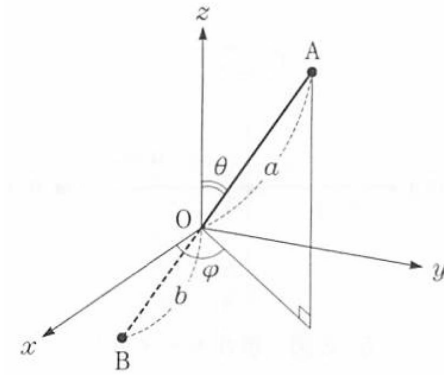
$$H = \frac{p_\theta^2}{I} + \frac{p_\phi^2}{I \sin^2 \theta} - \frac{I}{2} \left(\frac{p_\theta^2}{I^2} + \sin^2 \theta \frac{p_\phi^2}{I^2 \sin^4 \theta} \right) - p_0 E \cos \theta$$

$$H = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) - p_0 E \cos \theta \tag{5.36}$$

5-3図 電場中の電気双極子



5-4図 極座標



§ 5.4 極性気体の回転エネルギー

回転エネルギー＋双極子ポテンシャル $H = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta} \right) - p_0 E \cos \theta$ (5.36)

位相空間素体積 $d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi$ 中の双極子の数 dn (Maxwell-Boltzmann分布)

$$dn = \frac{N}{fa} \exp(-\beta H) d\theta d\varphi dp_\theta dp_\varphi \quad (5.37)$$

角度座標部分の分布

$$f(\theta, \varphi) d\theta d\varphi = AN \exp(\beta p_0 E \cos \theta) \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$N = \int f(\theta, \varphi) d\theta d\varphi \text{ から } A \text{ が決まる}$$

回転エネルギー部分

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{p_\theta^2}{2I}\right) dp_\theta = \left(\frac{2I\pi}{\beta}\right)^{1/2}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta}\right) dp_\varphi = \left(\frac{2I\pi \sin^2 \theta}{\beta}\right)^{1/2}$$

$$f = AN \int_{-\infty}^{\infty} \sin \theta d\theta d\varphi \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{p_\theta^2}{2I}\right) dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\beta \frac{p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta}\right) dp_\varphi$$

$$= g(\theta, \varphi) \left(\frac{2I\pi}{\beta}\right)^{1/2} \left(\frac{2I\pi \sin^2 \theta}{\beta}\right)^{1/2}$$

$$\langle e \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln f = \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = k_B T: \text{エネルギー等分配則 } (\theta, \varphi \text{ の2自由度分})$$

§ 5.3 極性気体: 古典論による分極率

ハミルトニアン of 双極子ポテンシャル

$$H = -p_0 E \cos \theta \quad (5.36)$$

分極 P : 単位体積中の双極子モーメントの和

$$P = \frac{N}{V} \frac{\int p_0 \cos \theta \cdot \exp(\beta p_0 E \cos \theta) \sin \theta d\theta d\varphi}{\int \exp(\beta p_0 E \cos \theta) \sin \theta d\theta d\varphi}$$

$\beta p_0 E = \alpha$, $\cos \theta = x$ と置換して φ について積分

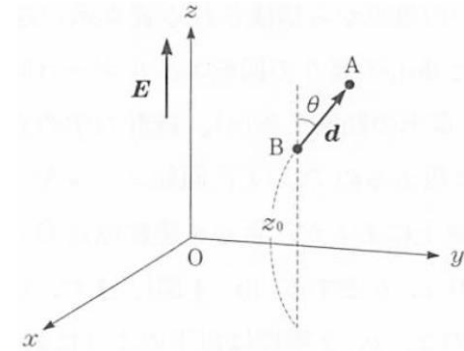
$$P = \frac{N}{V} p_0 \frac{\int x \exp(\alpha x) dx}{\int \exp(\alpha x) dx}$$

部分積分から $\int x \exp(\alpha x) dx = \frac{\exp(\alpha x)}{\alpha^2} (\alpha x - 1)$ なので、

$$P = \frac{N}{V} p_0 L(\alpha) \quad (5.49)$$

$$L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha}: \text{Langevin関数}$$

5-3図 電場中の電気双極子



§ 5.5 極性気体の分極: 古典論による分極率

誘電感受率 χ の定義 $P = \chi E = \frac{N}{V} p_0 L(\beta p_0 E)$ (5.49)

$$L(\alpha) = \coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \quad \text{Langevin関数}$$

$$\coth(\alpha) = \frac{e^{\alpha} + e^{-\alpha}}{e^{\alpha} - e^{-\alpha}}$$

$$L(\alpha) \sim \frac{\alpha}{3} - \frac{\alpha^3}{45} + \dots \quad (\alpha = \beta p_0 E \ll 1)$$

$$L(\alpha) \sim 1 \quad (\alpha = \beta p_0 E \gg 1)$$

より、

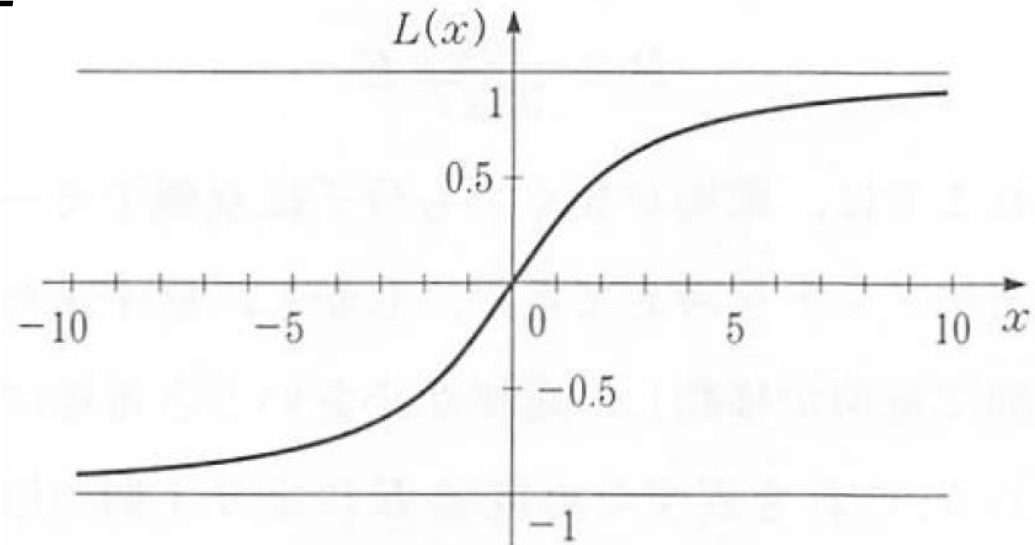
低温・高電界: $P = \frac{N}{V} p_0$ に漸近

高温・低電界: $\chi \sim \frac{N/V}{3k_B T} p_0^2$

誘電率 ϵ : $\epsilon E = \epsilon_0 E + P$

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{N/V}{3k_B T} p_0^2$$

5-6図 Langevin関数



古典統計力学: エネルギー等分配則の限界

エネルギー等分配則: **運動の自由度一つ当たり $\frac{1}{2}k_B T$**

気体でエネルギー分配則が成立する運動の自由度

○ 運動エネルギー

分子の重心の並進運動の自由度 3 ($\langle e_x \rangle$, $\langle e_y \rangle$, $\langle e_z \rangle$)

○ 分子の回転エネルギー

二原子分子 回転の自由度 2
(結合軸周りの回転は除く)

三原子以上の分子 回転の自由度 3

自由度: 一原子当たり 3

二原子分子では合計 6、三原子分子では 9 のはず ???

⇒ **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**

結晶の振動の自由度 (格子振動) では等分配則が成立する

なぜ分子振動だけ無視するのか？

比熱の問題: 量子力学誕生のきっかけ

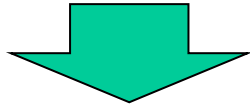
Newton力学と古典統計力学

- ・ 気体や固体の比熱は、自由度ごとに $(1/2)k_B$: 等分配の法則
熱力学第三法則と矛盾

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT$$

C_V が一定だと、 $T \rightarrow 0$ で $S \rightarrow \infty$ となってしまう

- ・ 固体の比熱の実測: 低温で C_V は T^3 に比例して 0 になる



分子・格子振動のエネルギーは量子化されている

- ・ Einsteinモデル: すべての振動は同じエネルギーを持つ
 C_V は低温では $\exp(-\hbar\omega/k_B T)$ に従って 0 になる
熱力学第三法則とは矛盾しないが、
実測の T^3 則を説明できない
- ・ Debyeモデル: 振動数は 0 から ω_D までの分散を持つ
実測の T^3 則を説明できるようになった

なぜ振動の自由度が消えたのか

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

典型的な固体の格子振動数 1 THz: $\hbar\omega = 4 \text{ meV} \ll k_B T @ T = 300 \text{ K}$ ○

光学モード振動数 500 cm^{-1} : $\hbar\omega = 62 \text{ meV} > k_B T @ T = 300 \text{ K}$ ×

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

19世紀: 物理学の完成と破たん

1687年	: Newton Principia 発刊。Newton 力学 完成
1769年	: ワットが新方式の蒸気機関を開発
19世紀半ば	: 高圧蒸気機関の開発、高効率化
19世紀後半	: 自由エネルギーの概念、熱力学 完成、統計力学 の創始
1864年	: Maxwell 方程式、電磁気学 完成
18世紀半ば～19世紀	: 産業革命
1911年	: ラザフォード散乱の実験により原子の構造が解明される

ところが...

1. Maxwell方程式からは光速は定数で与えられる。
光速はどの慣性系から測った速度なのか??? (絶対静止系が存在するのか)
2. 原子核のまわりを電子がまわっている。
電荷は加速度運動をしているので、電磁波を放射してエネルギーを失うはず???
3. 古典統計力学で与えられる比熱は温度に依存しない。
熱力学第三法則が満たされない???
4. 黒体放射のエネルギーが無限大になる???

1.に対しては、Einsteinの特殊相対性理論(1905年)で解決
2~4は量子力学の確立の基礎を作った

黒体 (空洞) 放射の問題: 量子力学誕生のきっかけ

朝永振一郎, 量子力学 I, みすず書房

Newton力学と古典統計力学: 等分配の法則

それぞれの振動に $(1/2)k_B$ ごとの比熱がある

=> 気体・固体の場合は原子の自由度があるので比熱は有限

Rayleigh-Jeansの公式: 電磁波も振動、等分配の法則が成立?

電磁波の自由度は無限 => エネルギーも比熱も 無限大 ??

ν が低い領域では ν^2 に比例、実測に一致

実測: Stefanの法則

$U = \sigma T^4$ ($\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$: Stefan-Boltzmann係数)

Stefan-Boltzmannの理論: 熱力学サイクルからStefanの法則を説明

Wienの変位則: 輻射のスペクトル分布は以下の形でなければならない

$$U(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} F\left(\frac{\nu}{T}\right) \nu^3 d\nu \quad F(x) \text{ は } x^{-4} \text{ より速く } 0 \text{ になる}$$

Wienの公式: 光をエネルギー e をもつと仮定してBoltzmann分布を適用

$$F(x) = k_B \beta e^{-\beta x}$$

Planckの公式: 電磁波のエネルギーを e の整数倍と考えた半古典モデルで解決

Einsteinの**光量子仮説** (1905年): 光はエネルギー $h\nu$ をもつ量子

1921年ノーベル物理学賞 (Planckは1918年、Comptonは1927年に受賞)