講義資料

http://d2mate.mdxes.iir.isct.ac.jp/D2MatE/D2MatE_programs.html?page=statistics

統計力学 (C)

元素戦略MDX研究センター　神谷利夫

物質理工学院材料系　久保田 雄太

第5回第3部　量子統計分布関数

量子統計分布: 独立粒子の平均占有数

- N粒子を含む系を考え、粒子間の相互作用は無視できるとする
- ただし、１つの状態を占めることができる粒子数は
  量子力学の制約を受ける

２通りの導出方法があります

1. 大正準集団から導出する
   相互作用を無視できるとき、各１粒子状態の占有数 n_i は、
   残りの状態を熱・粒子浴として大正準分布に従う
2. エネルギーが近い準位をまとめて考え、Wを最大化する

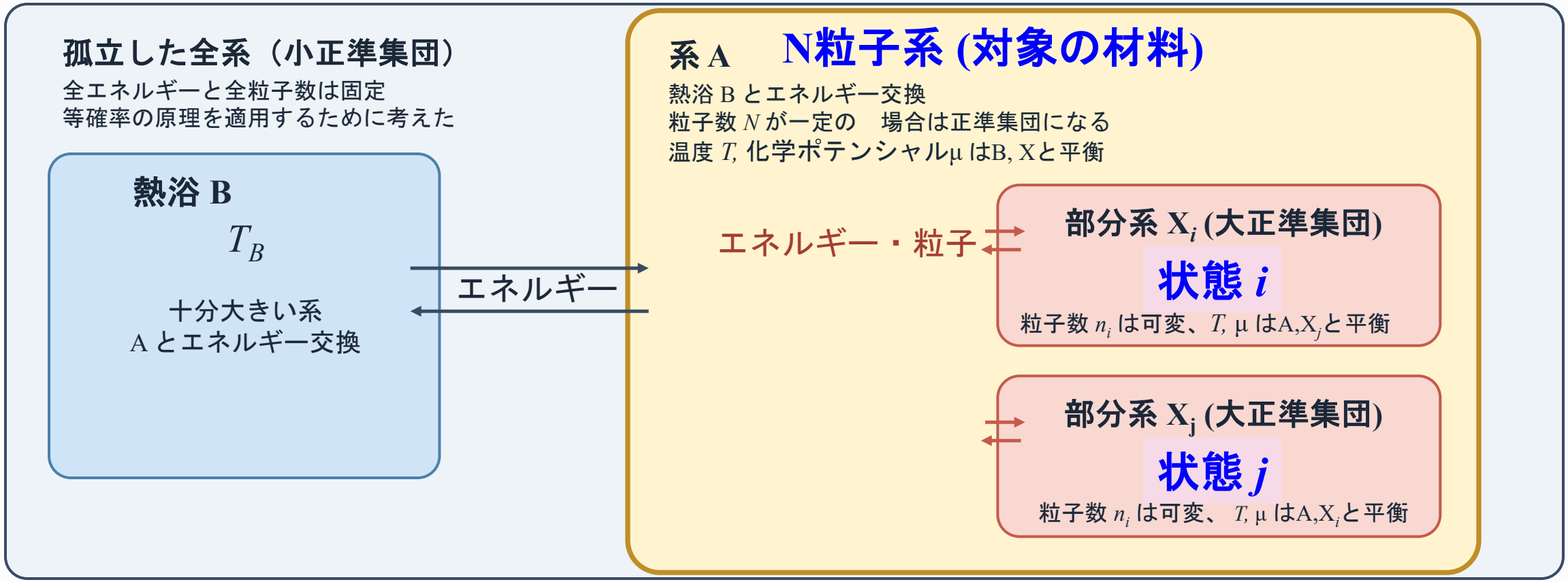
講義では、簡単な １ のみ説明します。

正準集団の部分系としての大正準集団

- 正準統計は、温度、粒子数が一定の任意の系を扱える。
- しかし、多粒子系の系の全エネルギーを計算するのは難しい。
  独立粒子近似で1粒子状態の集合として扱う
- それぞれの1粒子状態を占有できる粒子の数は変動できる。
  また、量子力学な制限がある
- 1粒子状態 (任意の部分系) を切り取り、大正準統計を適用する。

＝＞ 量子統計分布を簡単に導出できる

N粒子系 A (正準集団) の部分状態 i を大正準集団として扱う



熱平衡の条件

$$T_A = T_B = T_{Xi} = T_{Xj} = T \qquad \mu_X = \mu_A = \mu_{Xi} = \mu_{Xj} = \mu$$

大正準分布まとめ

大正準分布　温度T一定、エネルギーと粒子数が変化する系の平衡分布

系が粒子数N、エネルギー$E_{N,i}$の状態 1つ を占める確率

独立粒子近似: $E_{N,i} = \sum N e_i$

- $p(E_{N,i}, N) = \frac{1}{Z_G} \exp\left(-N \frac{e_i - \mu}{k_B T}\right)$
- **大分配関数:** $Z_G = \sum_{N,i} \exp\left(-N \frac{e_i - \mu}{k_B T}\right)$

大正準分布まとめ

大正準分布　温度T一定、エネルギーと粒子数が変化する系の平衡分布

系が粒子数N、エネルギー$E_{N,i}$の状態 1つ を占める確率

独立粒子近似: $E_{N,i} = \sum N e_i$

- $p(E_{N,i}, N) = \frac{1}{Z_G} \exp\left(-N \frac{e_i - \mu}{k_B T}\right)$
- **大分配関数:** $Z_G = \sum_{N,i} \exp\left(-N \frac{e_i - \mu}{k_B T}\right)$

§8.1　大正準分布から状態 i の量子統計を導出

状態 i の大分配関数　$Z_{G,i} = \sum_n \exp(-\beta n(e_i - \mu))$

１粒子状態 i の占有数 n_i の平均 f_i

$$f_i = \langle n_i \rangle = \frac{1}{Z_G} \sum_n n \exp(\beta n(\mu - e_i)) = -\frac{\partial}{\beta \partial e_i} \ln Z_{G,i}$$

Fermi-Dirac統計: $n_i = 0, 1$で和を取る

$$Z_{G,i} = \sum_{n_i=0}^{1} \exp(-\beta n_i(e_i - \mu)) = 1 + \exp(-\beta(e_i - \mu))$$

$$f_i = -\frac{\partial}{\beta \partial e_i} \ln Z_{G,i} = \frac{\exp(-\beta(e_i - \mu))}{1 + \exp(-\beta(e_i - \mu))} = \frac{1}{\exp(\beta(e_i - \mu)) + 1}$$

Bose-Einstein統計: $n_i = 0, 1, \cdots$ で和を取る

$$Z_{G,i} = \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp(-\beta n_i(e_i - \mu)) = \frac{1}{1 - \exp(-\beta(e_i - \mu))}$$

$$f_i = -\frac{\partial}{\beta \partial e_i} \ln Z_{G,i} = -\frac{\partial}{\beta \partial e_i} \left\{ -\ln\left(1 - e^{-\beta(e_i - \mu)}\right) \right\} = \frac{1}{\exp(\beta(e_i - \mu)) - 1}$$

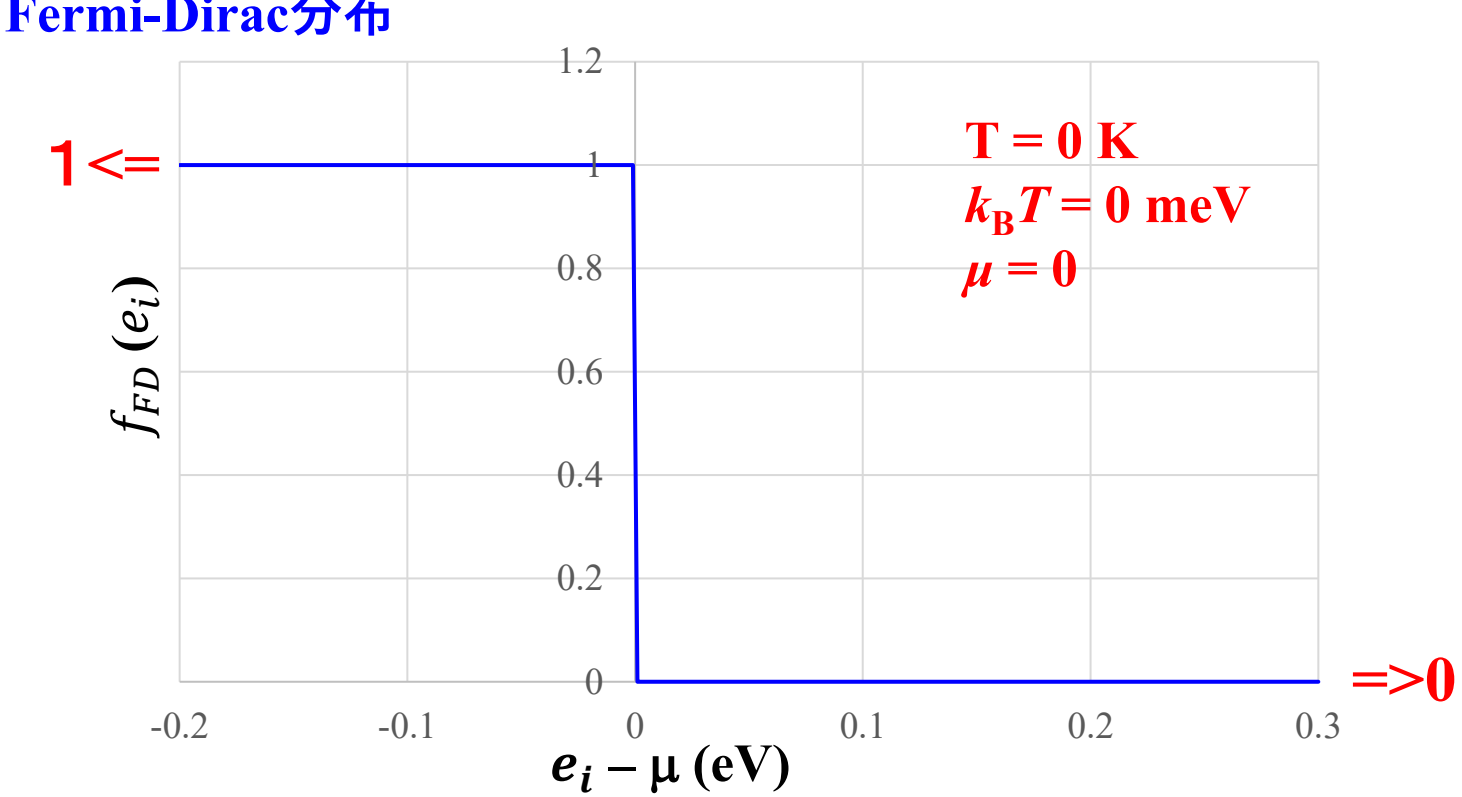
Fermi-Dirac分布関数

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

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



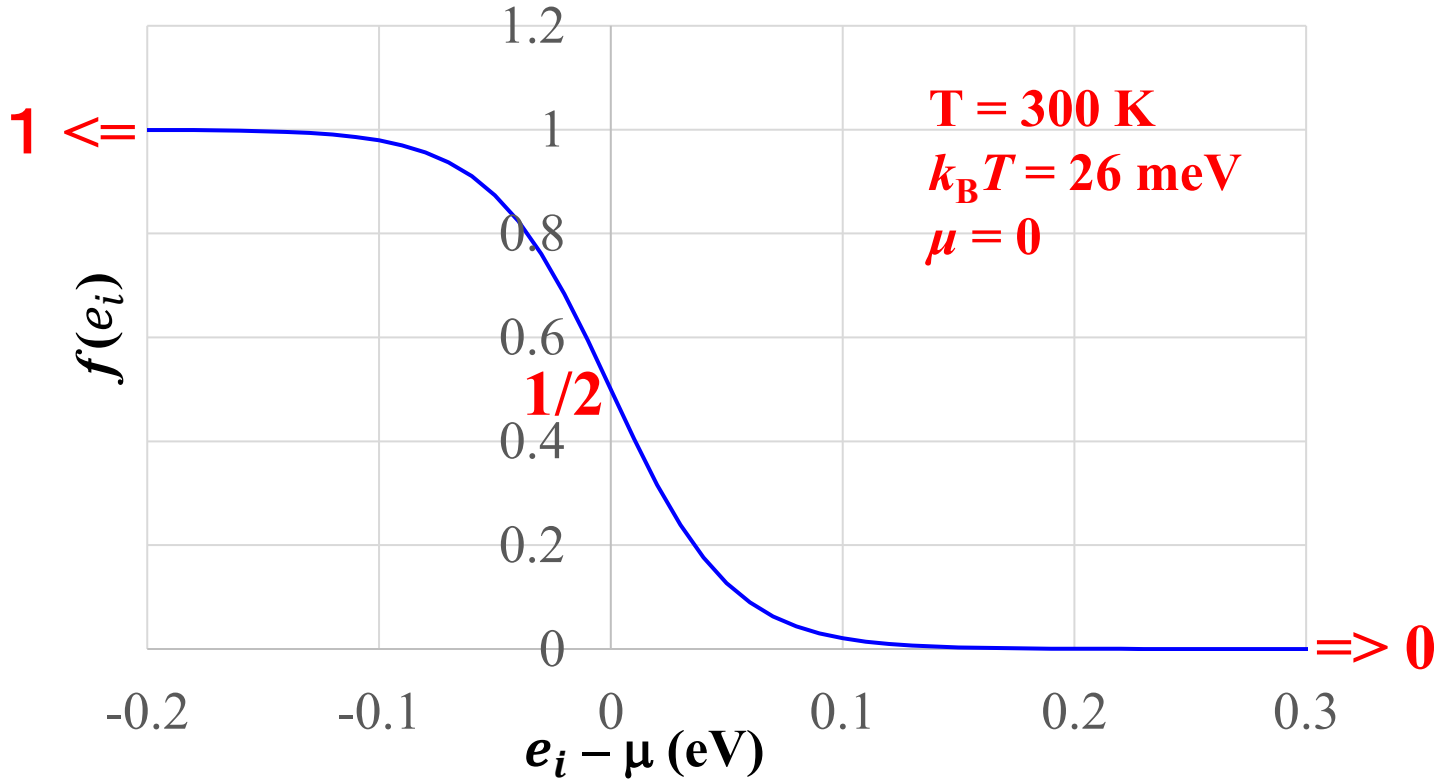
Fermi-Dirac分布関数

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

- $e_i = \mu$ 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

$-3k_BT < e_i - \mu \leq 0$: 占有率が1より小さい

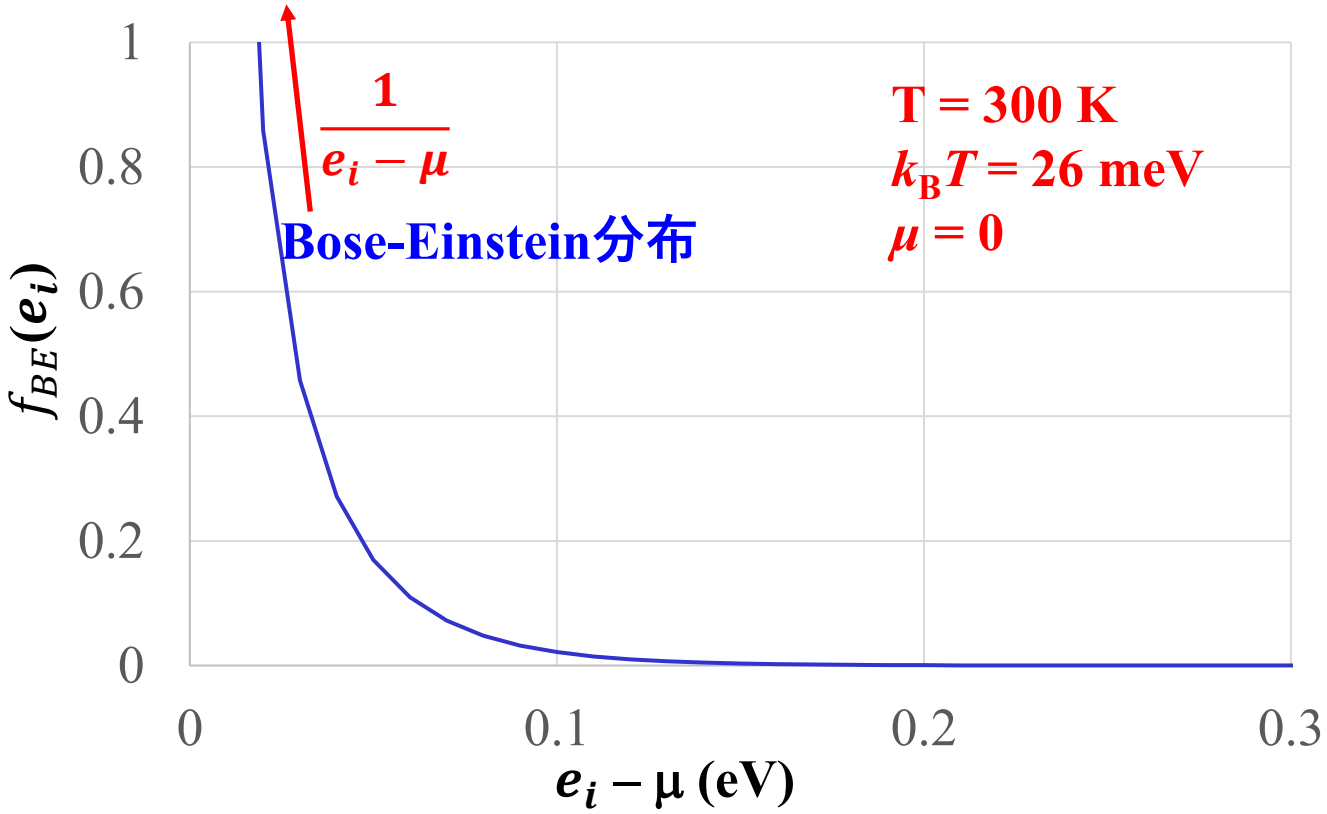
$0 \leq e_i - \mu < 3k_BT$:$e_i - \mu \leq 0$ で減った占有率分、占有率が1より大きい: 熱励起



Bose-Einstein分布関数

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

- $e_i \to \mu$ 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 (Boltzmann近似)

$$f_i = \frac{1}{e^{\beta(e_i-\mu)}\pm 1} \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

符号が +: Fermi-Dirac分布
符号が –: Bose-Einstein分布

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

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

古典近似 (Boltzmann近似)

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

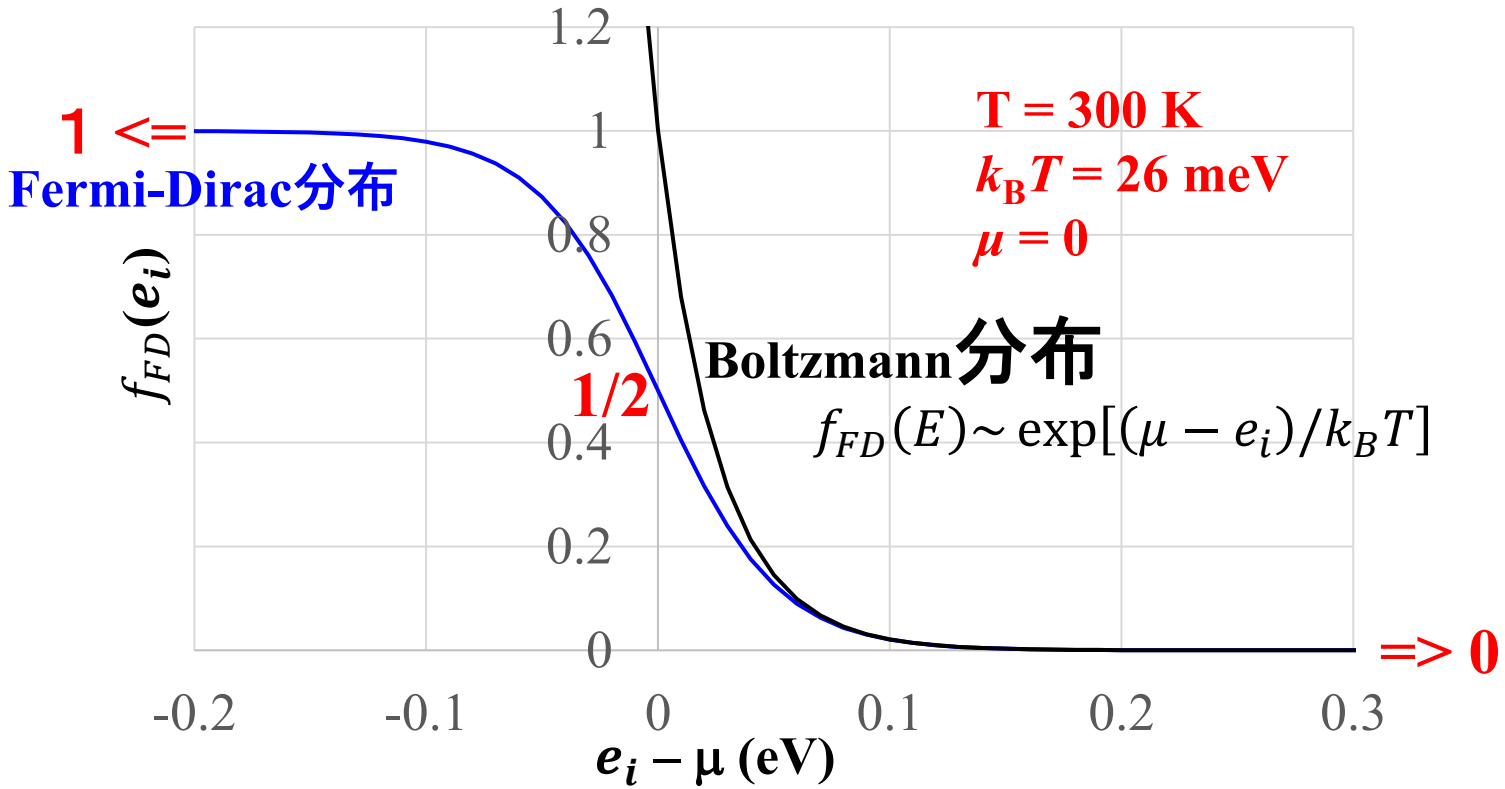
古典近似: Fermi-Dirac分布

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

- $e_i = \mu$ 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

$-3k_BT < e_i - \mu \leq 0$: 占有率が1より小さい

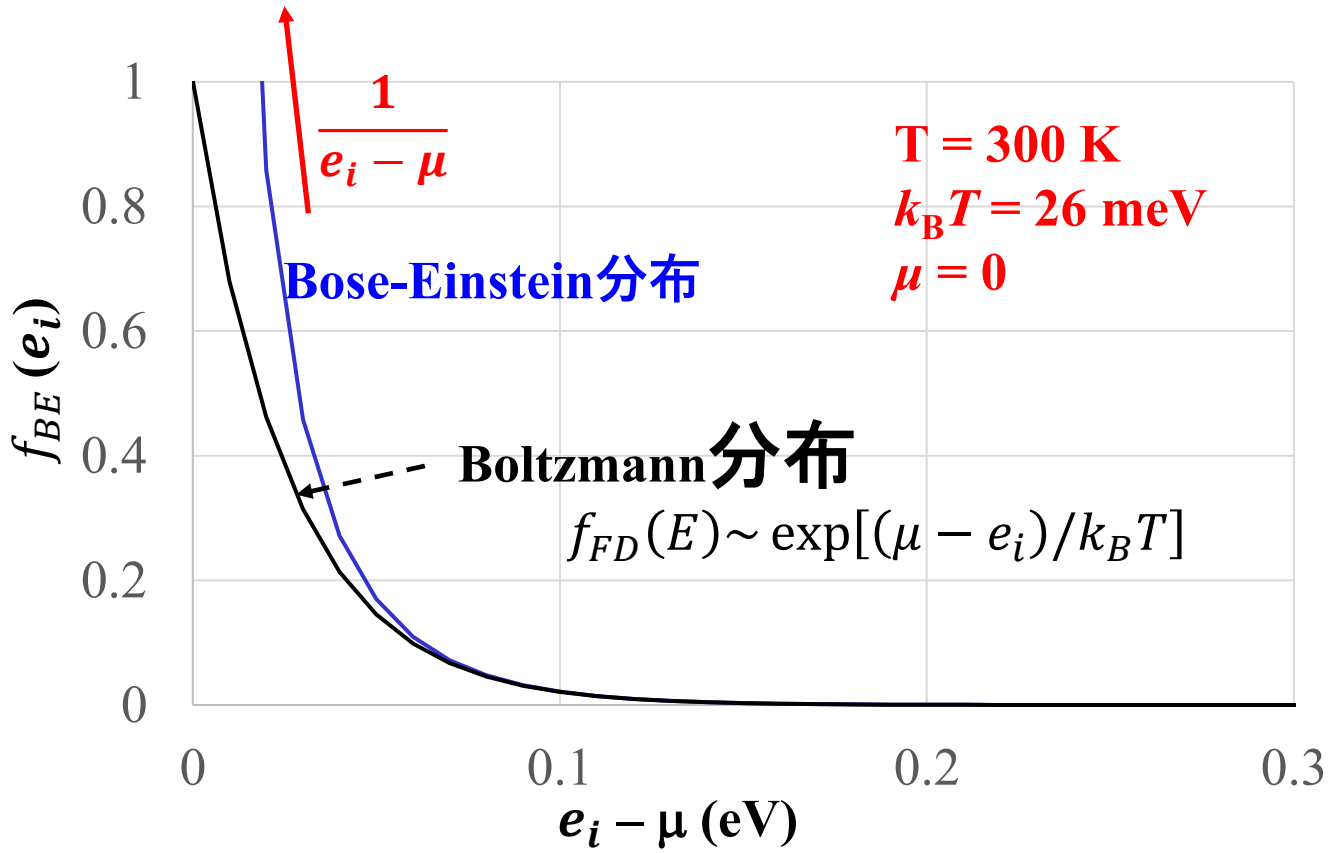
$0 \leq e_i - \mu < 3k_BT$:$e_i - \mu \leq 0$ で減った占有率分、占有率が1より大きい: 熱励起



古典近似: Bose-Einstein分布

Bose-Einstein分布:

- $e_i \to \mu$ 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



大分配関数の乗法原理

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

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

全系の大分配関数　：$Z_G = \prod_i Z_{G,i}$

$N_{A,total} = \sum \langle n_i \rangle$, $E_{A,total} = \sum \langle n_i \rangle e_i$

状態 i の大分配関数：$Z_{G,i} = \sum_n \exp(-\beta n(e_i - \mu))$

全系 (正準集団A) に粒子数 Nの制約条件がある場合、次式から μ を決める

$$N = \sum \langle n_i \rangle = \sum \frac{1}{\exp(\beta(e_i - \mu)) \pm 1}$$ (+: FD統計、 −: BE統計)

粒子数が保存されない場合は正準集団のNの制約を外し、

Planck分布 $\langle n_i \rangle = \frac{1}{\exp(\beta e_i) - 1}$ ($\mu = 0$のBE統計に対応) を使う

$$\langle N \rangle = \sum \langle n_i \rangle = \sum \frac{1}{\exp(\beta e_i) - 1}$$

全粒子数Nが固定の場合: 化学ポテンシャル μ の決め方

状態iの平均占有数 $f_i = f(e_i, \mu)$ を求めた。

系の全粒子数が N の場合: $\boldsymbol{N = \sum_i f(e_i, \mu)}$

化学ポテンシャル $\mu(T)$ は全粒子数 N の条件から決められる

（電子の $\mu(T)$ はフェルミエネルギー $E_F(T)$ と呼ばれる）

Boltzmann分布の場合 (FD/BE分布の古典近似):

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

Z: 分配関数

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

Fermi-Dirac分布、Bose-Einstein分布の場合:

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

を解いて μ を求める。一般にはコンピュータで数値計算により解く。

金属の電子密度の計算: プログラム

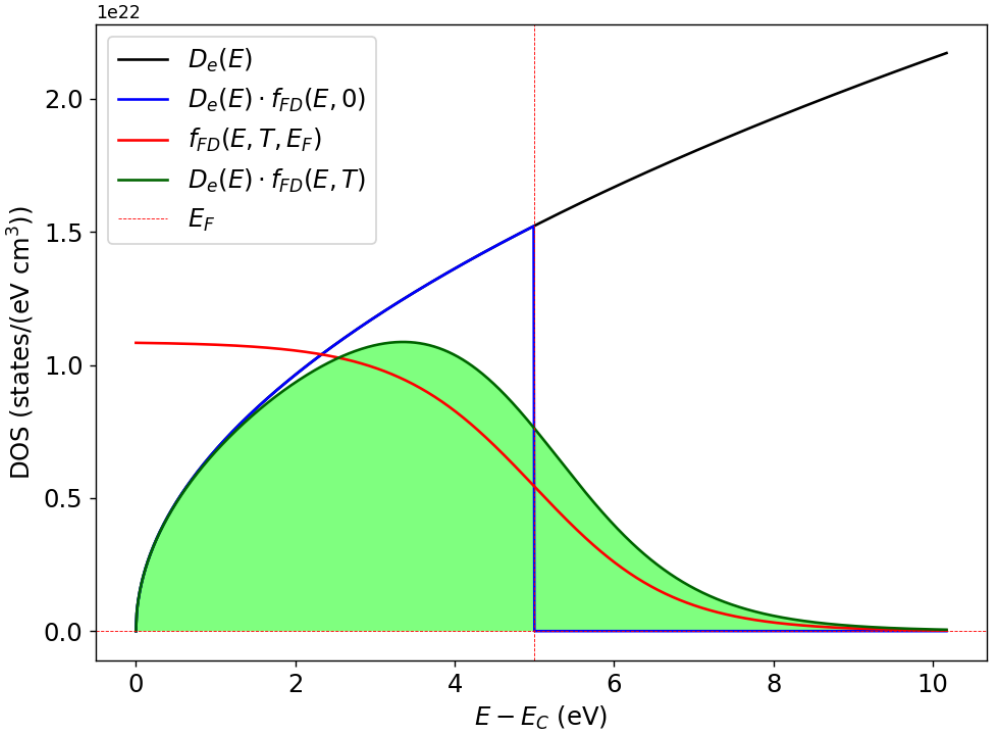
プログラム: EF-N-metal.py

実行方法:　python EF-N-metal.py 10000 5.0

温度 10,000K、$E_F = 5.0$ eV

$$D(e) = (2S+1)V\frac{2\pi(2m)^{\frac{3}{2}}}{h^3}\sqrt{e}$$

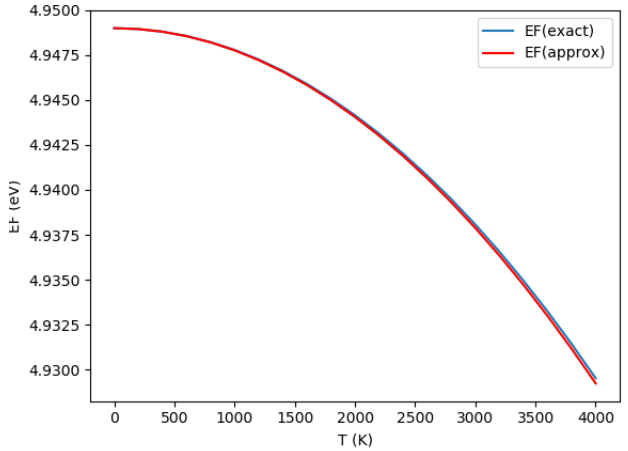
$$N = \int_0^\infty D(e)\,\frac{1}{\exp(\beta(e-\mu))+1}\,de \qquad (8.32)$$



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



全粒子数が変化する場合: Planck分布

Planck分布

光子のように、Bose粒子の**全粒子数が保存されない場合は、**
$N = \sum_i n_i$ の制約条件が外れる。そのため、μ の項が消える。

(自然に導出する場合は、後半の「補足: もう1つの導出」にあるように、
Nの制約条件を外して未定乗数法を使うほうがわかりやすい)

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

Planck 分布は、化学ポテンシャル $\mu = 0$ の BE 分布

$$f_i = \frac{1}{e^{\beta(e_i - \mu)} - 1}$$

に一致する

量子統計分布関数: まとめ

1粒子状態1つに対する平均占有数:

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

符号− : Bose-Einstein分布

符号−, μ=0 : Planck分布

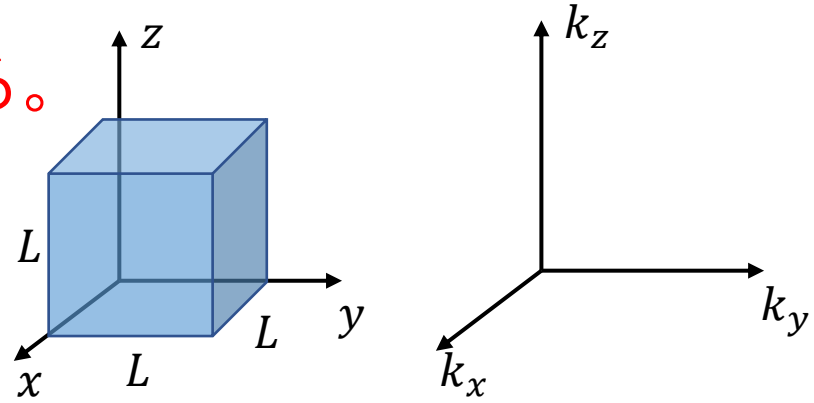
符号+ : Fermi-Dirac分布

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

$$f_i = e^{-\beta(e_i-\mu)}$$

参考: § 7.2 自由粒子1状態が占める体積

自由粒子の状態数を無限大の空間でを考えるのは難しい。
一辺 L の立方体に粒子が閉じ込められている場合を考える。



波動関数$\psi = \exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})$の周期的境界条件

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x,\ k_y = \frac{2\pi}{L} n_y,\ k_z = \frac{2\pi}{L} n_z \qquad (7.37)$$

$$n_x, ny, nz = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

状態数の数え方: 1組の量子数 (n_x, ny, n_z) で1つの状態が定まる

- 1つの量子状態が k 空間中で占める体積 $\quad \boldsymbol{v_k} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$
- 微小体積 $dk_x dk_y dk_z$に含まれる粒子の状態の数 $\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z$
  - $\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \frac{dk_x dk_y dk_z}{v_k} = \frac{L^3}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{V}{(2\pi)^3} d\boldsymbol{k}$ (7.38)

体積当たりの状態数にすれば L に依存しないので、$L \to \infty$とできる:

$$\frac{\mathrm{d}N}{V} = \frac{V}{(2\pi)^3} d\boldsymbol{k} = \frac{1}{h^3} d\boldsymbol{p}$$

古典統計力学の問題はどう解決されたか

- **1状態の位相空間体積 ν_μ が定まらないこと**
  自由粒子の固有状態から、1粒子の1状態位相空間体積は h^3 と定まる
- **同種粒子の不可識別性**
  ・正準・大正準統計では系の固有状態を扱うが、固有状態にはすでに粒子の入れ替えに対する対称性／反対称性が考慮されている
  ・独立粒子近似 (FD/BE統計) では、状態の占有数を扱う
  ことにより、そもそも粒子の区別をしていない。
- **低温でのエネルギー等分配則の破れ**
  離散的なエネルギー準位に対して量子統計分布が導入されるため、低温では高エネルギーフォノンの比熱に対する寄与が減少する
- **（後半の講義で説明）黒体放射の紫外破綻**
  フォトンのエネルギーが hν に量子化されPlanck分布に従うため、高エネルギーフォトンの寄与が周波数に対して指数関数的に減少し、紫外発散がなくなる

統計分布関数

正準分布: 一般化された、系の出現確率

$$f_{\mathrm{C}}(E_i) = \boldsymbol{Z^{-1}} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

大正準分布:一般化された、粒子数が変わる系の出現確率

$$f_{\mathrm{GC}}\,(E_{i,N}, N) = \boldsymbol{\Xi^{-1}} \exp\left(-\frac{E_{i,N} - \boldsymbol{N\mu}}{k_B T}\right)$$

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)の独立Fermi粒子の平均占有数

$$f_{FD}(e_i) = \frac{1}{\exp[(e_i - \boldsymbol{\mu})/k_B T] + 1}$$ (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)の独立粒子の平均占有数

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

Planck分布: スピンが整数、波動関数が対称で、粒子数が保存されない独立粒子の平均占有数

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

Boltzmann分布: 独立粒子の古典近似 (希薄・非縮退)

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

参考: 独立粒子の量子統計分布: もう一つの導出法

- N粒子を含む系を考え、それぞれの粒子は相互作用がないとする
- ただし、１つの準位を占めることができる粒子数は
  量子力学の制約を受ける

２通りの導出方法があります

1. それぞれの準位を大正準集団とみなし、大正準集団から導出する
2. エネルギーが近い準位をまとめて考え、Wを最大化する
   各状態の平均占有数を求めますが、粒子数と占有数を連続変数として扱えるよう、エネルギーの近い多くの状態をまとめて扱い、その数を縮重度 g_i として導入します。

§ 7.2 ボース分布とフェルミ分布

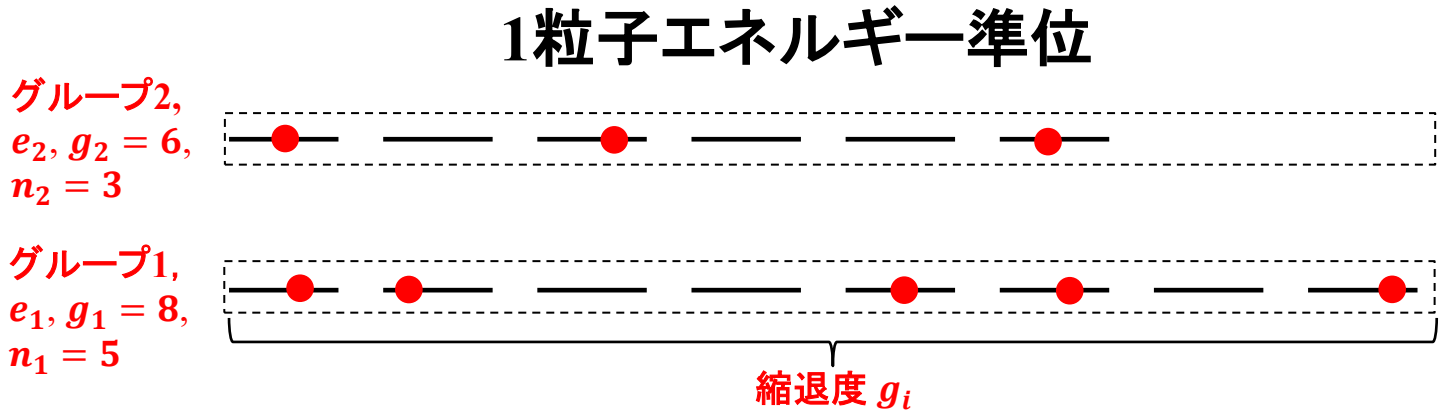
仮定: 他の電子の配置が一電子状態に影響を与えない　: 電子相関が弱い

全エネルギーが一電子エネルギーの和で近似できる: 相互作用が無視できる

全粒子数　: $N = \sum_i n_i$　(7.8)

全エネルギー: $E = \sum_i e_i n_i$　(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
  - 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

$N = \sum_i n_i$　(7.14a)

$E = \sum_i e_i n_i$　(7.14b)

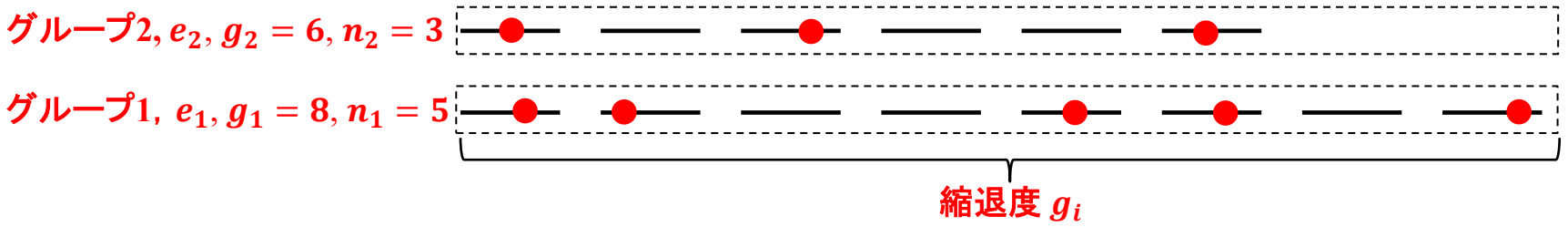
e_i : エネルギー

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 $i = 1, 2, \cdots$ (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

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

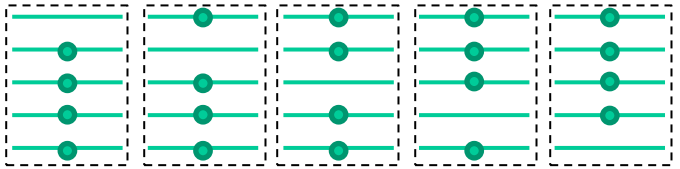
全グループの配置数: $W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$ (7.11)

$$\ln W = \sum_i \ln \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

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

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

グループ内の配置
$g_i = 5, n_i = 4$の場合



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

Fermi-Dirac統計

全グループの配置数: $W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$ (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で入れて最大配置数の分布をとる:

全粒子数　　$N = \sum_i n_i$

全エネルギー　$E = \sum_i n_i e_i$

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

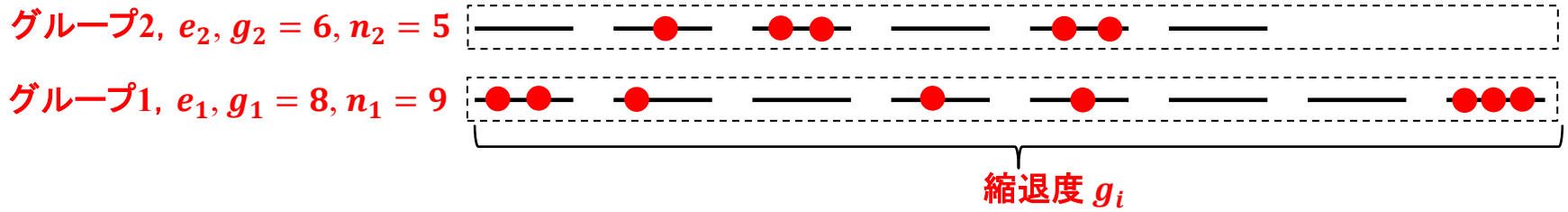
$$\frac{\partial}{\partial n_i} L = -\ln n_i - 1 + \ln(g_i - n_i) + 1 - \alpha - \beta e_i = \ln \frac{(g_i - n_i)}{n_i} - \alpha - \beta e_i = 0$$

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

$$\boldsymbol{\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta e_i} + 1}} \qquad \textbf{(7.26)　Fermi-Dirac分布　(Fermi分布)}$$

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

重複組合わせを使って数える: グループ内の配置数

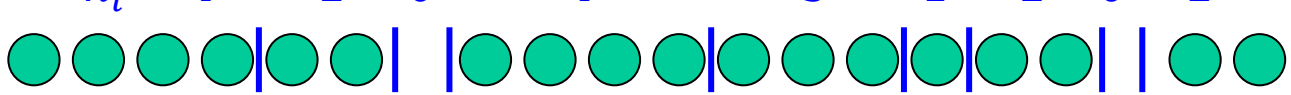
g_i個の準位にn_i個を配置する (同じ準位に複数配置できる)

＝＞ 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



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

Bose-Einstein統計

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

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

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

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

$n_i \to n_i + \delta n_i$の変分を取る

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

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

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

$\sum_i dn_i$: 全粒子数の変化dN

$\sum_i e_i dn_i$: 全エネルギーの変化 dE

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

α, βの物理的な意味

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

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

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

V = 一定 で、(7.31) と (7.32)を比較

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

Boltzmannの原理を適用: $\boldsymbol{S = k_B \ln W}$ => $\boldsymbol{\beta = \frac{1}{k_B T}}$

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

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