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6回第1部　量子統計力学復習

量子統計: 等確率の原理と正準理論

重要な条件：平衡にある小正準集団で、同じエネルギーの状態について

等確率(等重率)の原理: 古典統計

・位相空間に占める体積が同じであれば、それらの微視的状態が出現する確率は等しい

等確率(等重率)の原理：量子統計

不確定性原理 ($\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$) があるため、微視的状態は位相空間では拡がりをもつ。

全ての固有状態が出現する確率は等しい

等確率の原理を置き換えると、正準理論はそのまま量子統計にも使える:

ただし、E_iは固有状態の固有エネルギー

正準分布 (N, T一定、E可変):

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

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

大正準分布 (N可変、μ, T一定、E可変):

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

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

多粒子系の量子力学的取り扱い

正確な方法: 全粒子に対する量子方程式を解き、
全粒子系の波動関数 $\Psi_i(\{r_i\})$とエネルギー固有値 E_i を扱う

例: 電子の場合　$H\Psi(\{\mathbf{r}_i\}) = E\Psi(\{\mathbf{r}_i\})$　=> $E_i, \Psi_i(\{\mathbf{r}_i\})$

E_iは系全体の固有エネルギー

全粒子方程式を解くのは難しい

=> $\Psi(\{r_i\}) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\cdots\varphi_N(r_N)$　として変数分離

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

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

=> どのε_iにいくつの粒子を配置するか が全粒子系の状態に対応

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

多粒子系の量子力学的取り扱い: 多電子原子の例

例: Li原子 (3電子系)

全電子Schrödinger方程式

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

Eは系の全エネルギー

正確なE_iを
求めるのは難しい

一電子Schrödinger方程式 $h_i\varphi(\mathbf{r}_i) = \varepsilon\varphi(\mathbf{r}_i)$

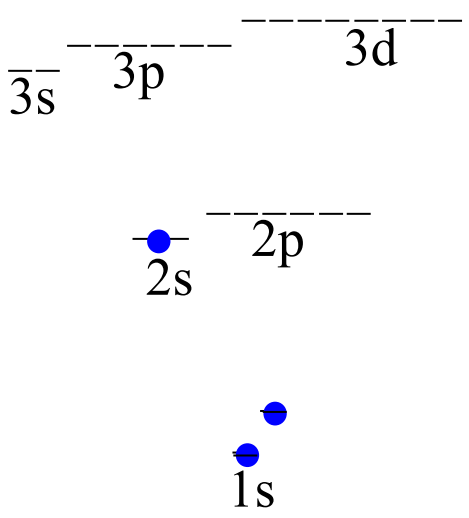
εはエネルギー準位 (一電子エネルギー)

一電子準位 ε_i による分布: $f(\varepsilon_i)$?

・電子配置、電子数、全エネルギーの制約条件

全電子方程式の解

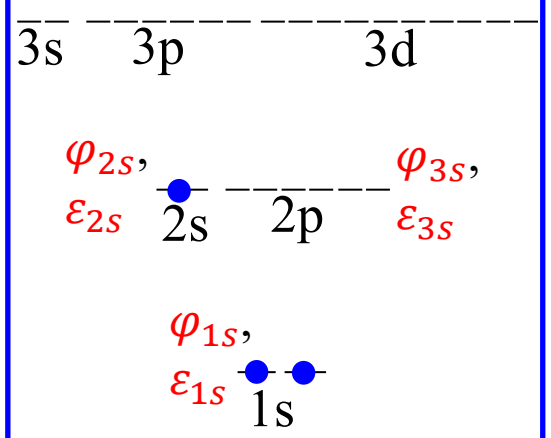
$\Psi(1,2,3)$, E_i



E_i に関する分布:
正準分布
$Z^{-1}\exp(-\beta E_i)$

一電子方程式の解

$\varphi(r_i)$, e_i



ε_i に関する分布:
Fermi-Dirac分布
Bose-Einstein分布
(Planck分布)

着目: 粒子毎ではなく、状態 (準位) を扱う: 粒子を区別できるかどうかは問題にならない

ボース粒子とフェルミ粒子

波動関数の対称性は スピン量子数で決まっている (相対論的量子論)

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

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

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

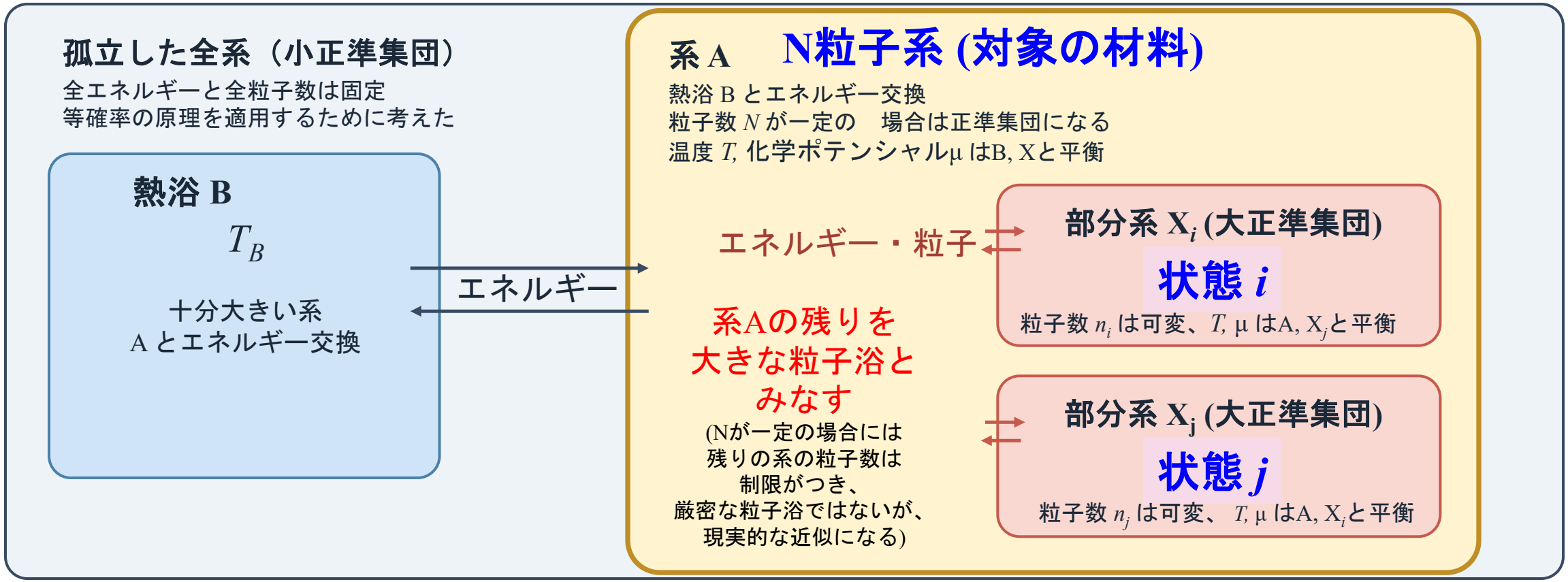
講義では、簡単な １ のみ説明します。

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

$$T_A = T_B = T_{Xi} = T_{Xj} = T \qquad \mu_{Xi} = \mu_{Xj} = \mu_{\mathrm{rest}} = \mu_{\mathrm{A}} = \mu$$

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$E_{N,i}$の状態を占める確率

状態 i を大正準集団とみなす:

- **独立粒子近似:** $E_{N,i} = Ne_i$
- $p\left(E_{N,i}, N\right) = \frac{1}{Z_{G,i}} \exp\left(-N\beta(e_i - \mu)\right)$
- **大分配関数:** $Z_{G,i} = \sum_N \exp\left(-N\beta(e_i - \mu)\right)$

§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　$Z_{G,i} = \sum_n \exp(-n\beta(e_i - \mu))$

１粒子状態 i の占有数 n_i の平均 f_i

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

Fermi-Dirac統計: $n_i = 0, 1$で和を取る

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

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

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

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

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

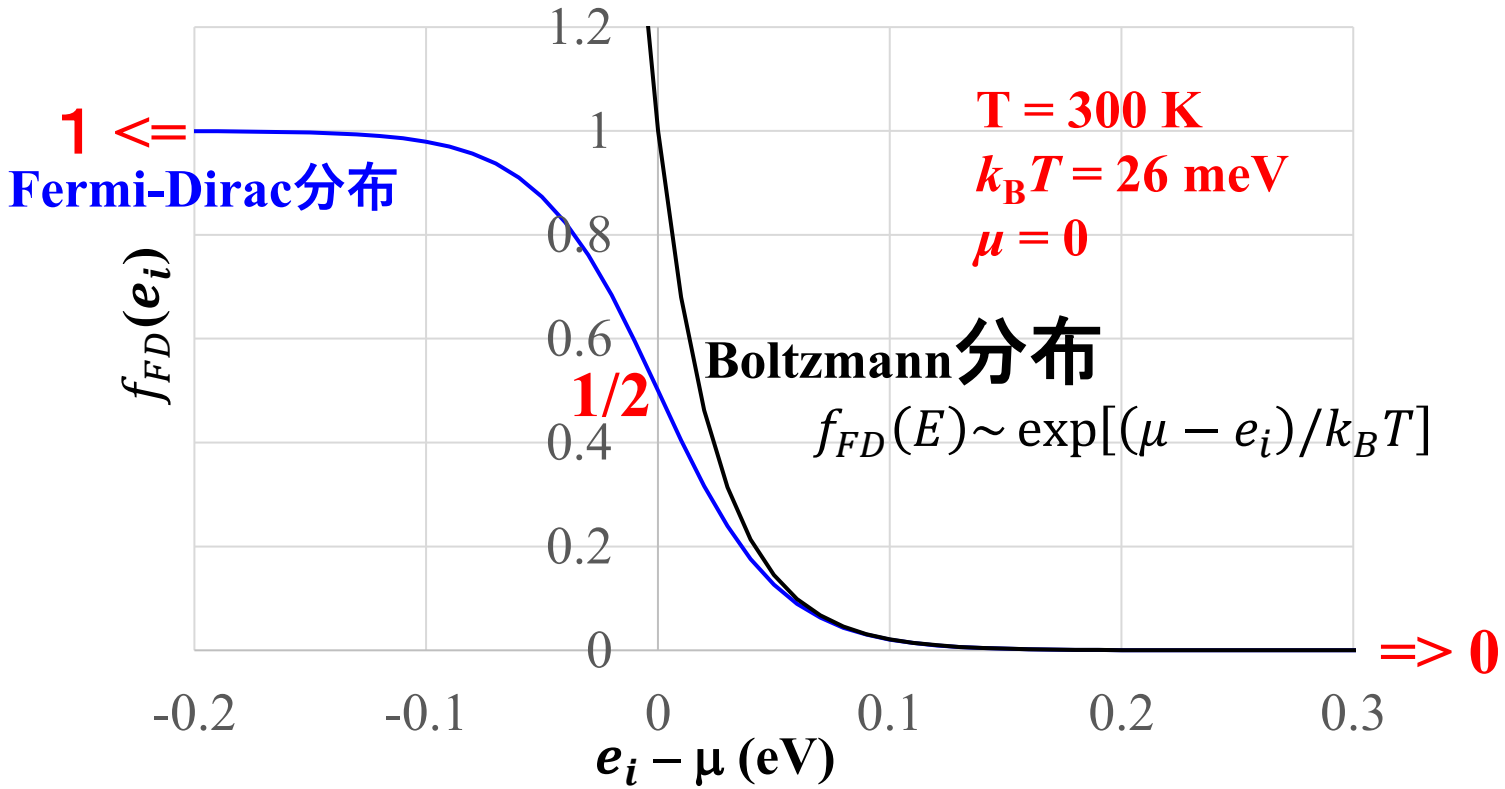
古典近似: Fermi-Dirac分布

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

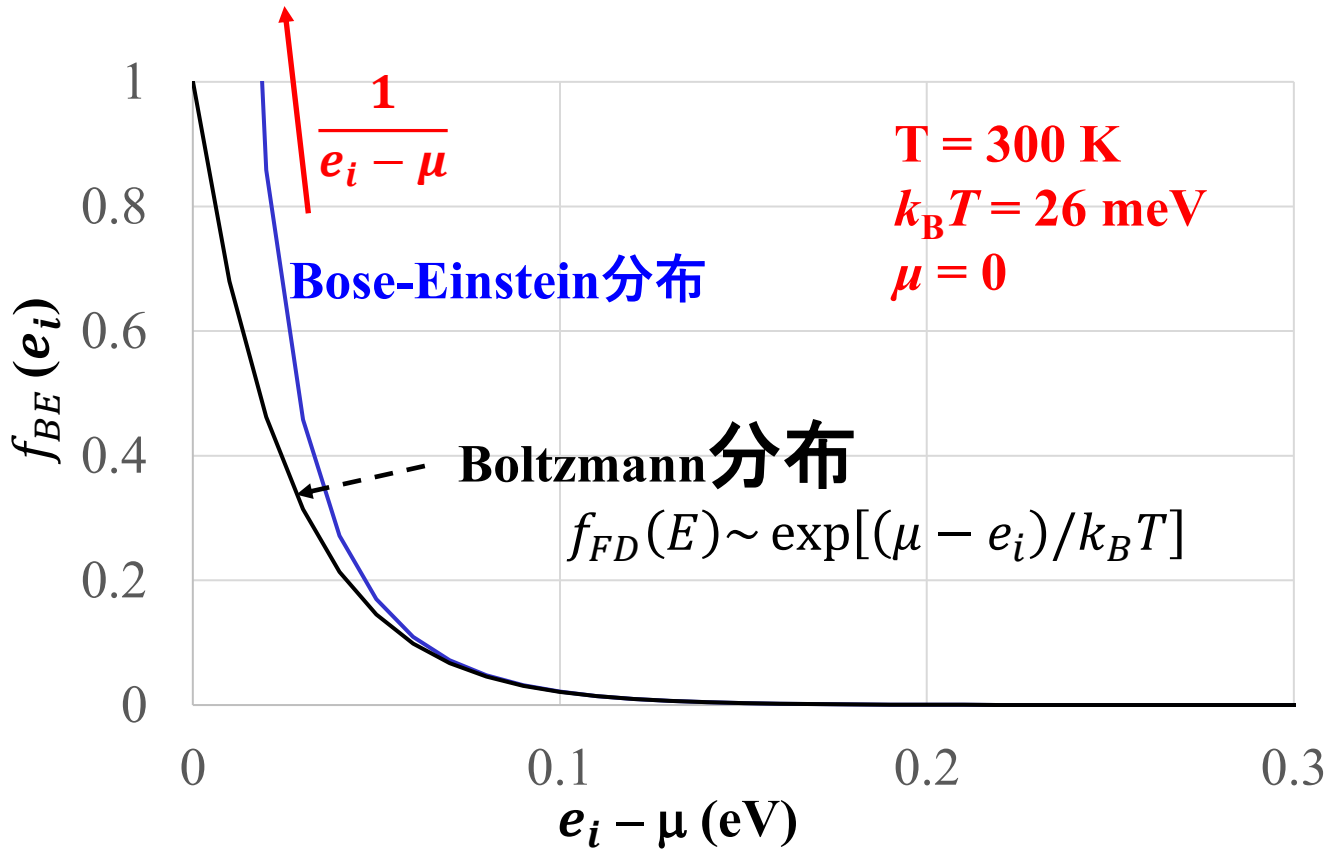
$0 \leq e_i - \mu < 3k_BT$:$e_i - \mu \leq 0$ で減った占有率分、占有率が1より大きい: 熱励起



古典近似: Bose-Einstein分布

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

- $e_i \to \mu$ 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



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

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

金属の電子密度の計算: プログラム

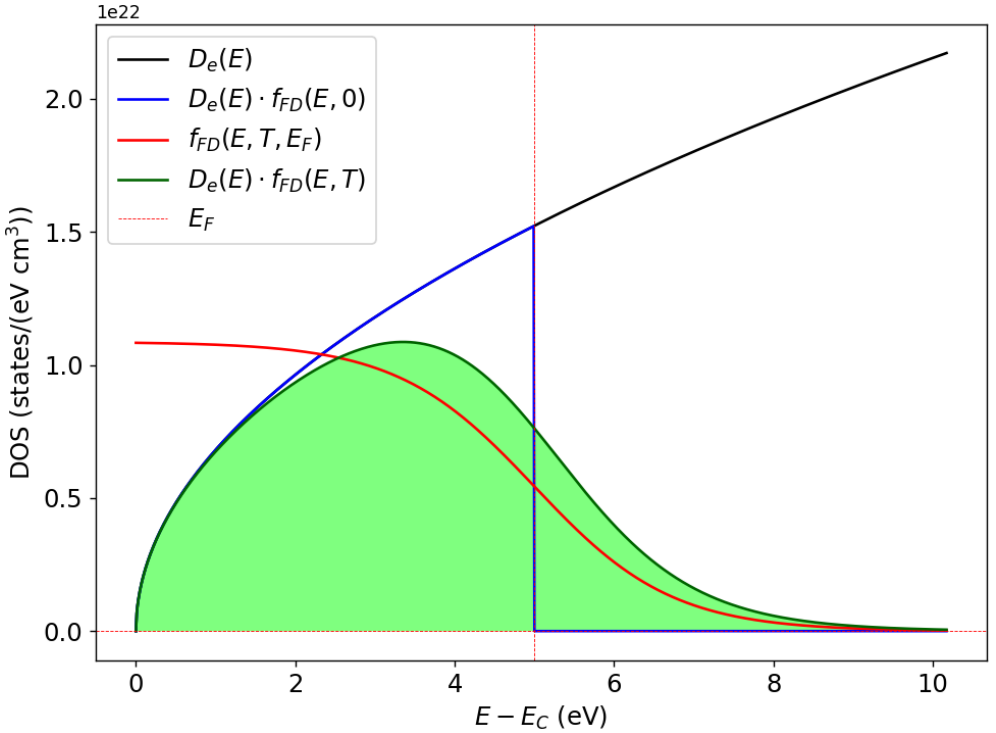
プログラム: EF-N-metal.py

実行方法:　python EF-N-metal.py 10000 5.0

温度 10,000K、$E_F = 5.0$ eV

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

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

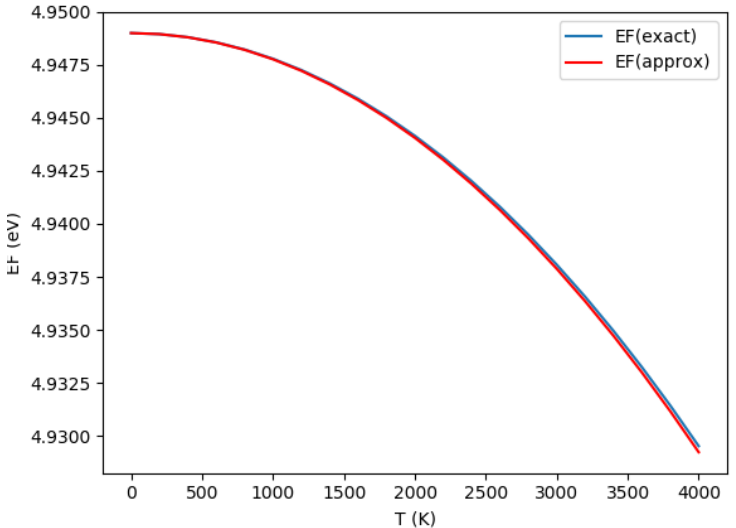


μの計算

μを変えながら、与えられたNを与えるμを探す

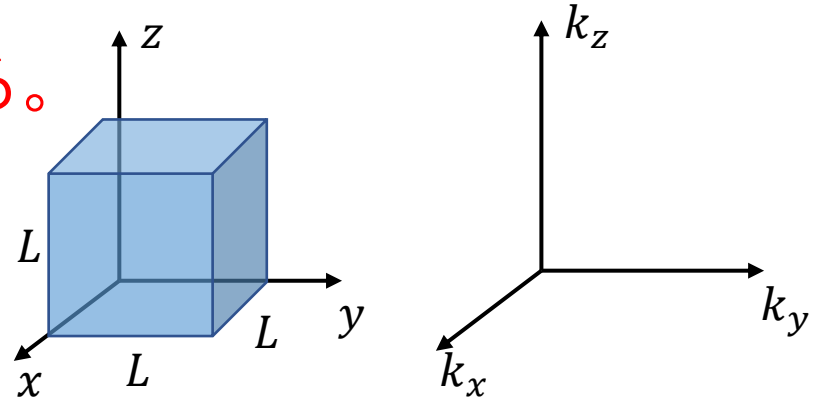
プログラム: EF-T-metal.py

実行法:　python ef-t-metal.py



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

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

$$n_x, n_y, n_z = 0, \pm1, \pm2, \ldots$$

- **状態数の数え方: 1組の量子数 (n_x, n_y, 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 $\boldsymbol{v_k} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$
  - 微小体積 $dk_x dk_y dk_z$に含まれる粒子の状態の数 $\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z$

$$\Delta n_x \Delta n_y \Delta n_z = \frac{dk_x dk_y dk_z}{v_k} = \frac{L^3}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{V}{(2\pi)^3} d\boldsymbol{k} \qquad (7.38)$$

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。
- **（後半の講義で説明）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

$$f_C(E_i) = Z^{-1}\exp\left(-\frac{E_i}{k_BT}\right)$$

大正準分布:一般化された、粒子数が変わる系の出現確率

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

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

$$f_{FD}(e_i) = \frac{1}{\exp[(e_i-\mu)/k_BT]+1}$$ (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

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

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

Boltzmann分布: 独立粒子の古典近似 (希薄・非縮退)

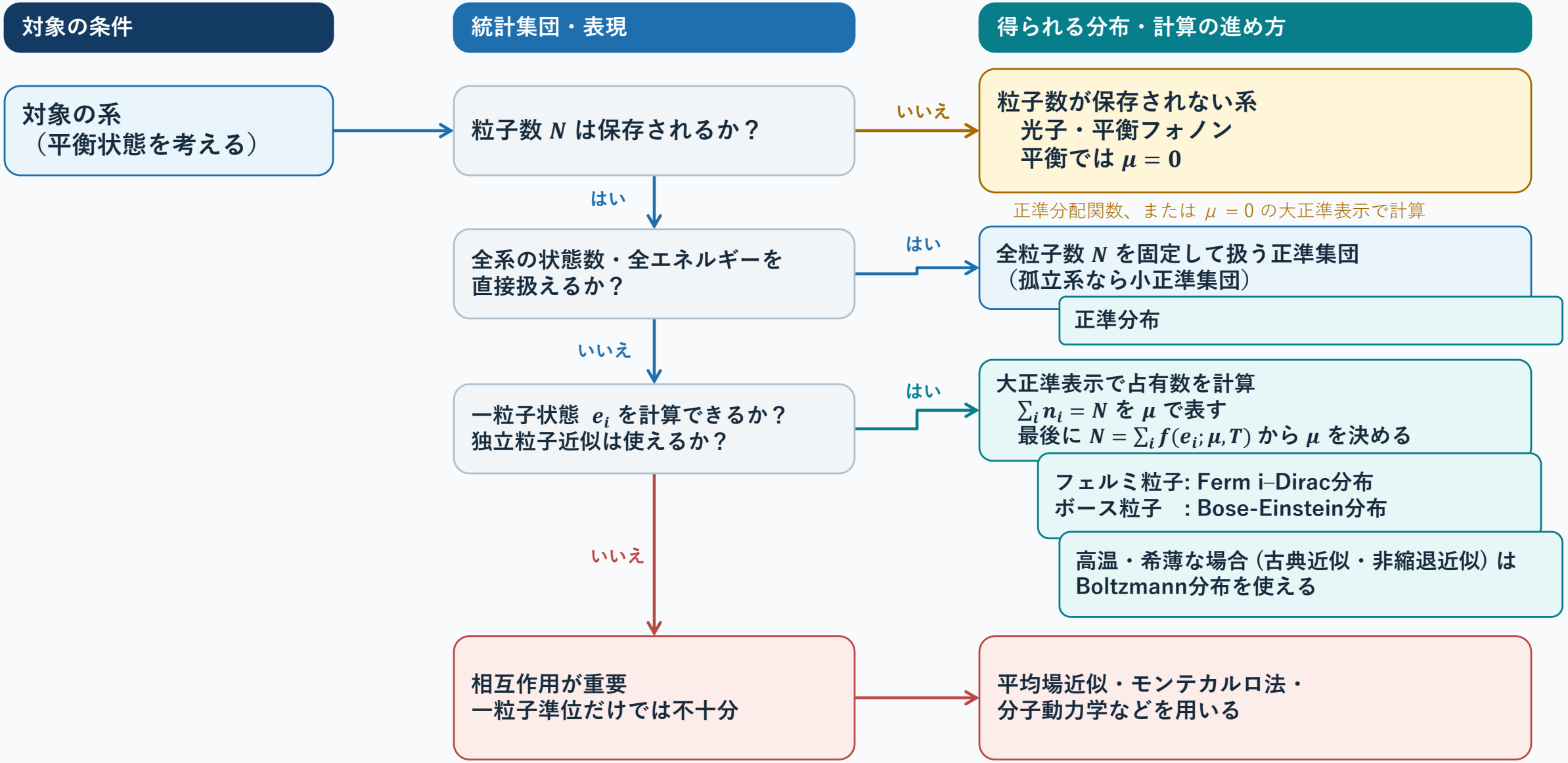
$$f_B(e_i) = \exp\left(-\frac{e_i-\mu}{k_BT}\right)$$

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

対象の系に応じた統計集団と解法の選び方

実在の系の制約を確認し、計算できる情報に応じて表現と近似を選ぶ



統計分布関数から物理量を求める方法

1. 全粒子数が保存される場合 => μ を決定　／　保存されない場合 => μ = 0

$N = \sum_i f(E_i) = 1/h^3 \int f(E)\mathbf{drdp} = \int \boldsymbol{D(E)} f(E)\boldsymbol{dE}$

a2. 正準集団の場合: 分配関数を計算

$Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T)$　　(E_iは正準集団の微視的状態 i の全エネルギー)

Z は同一粒子の不識別性を考慮する

a3. 分配関数の微分として物理量を導出

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

b2. 自由エネルギーを計算

Helmholtzエネルギー　$F = -k_B T \ln Z$

Gibbsエネルギー　　$G = F + pV$

b3. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

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

c2. 統計平均として物理量 *P* を導出

$P = \sum_i \langle \Psi_i | P | \Psi_i \rangle f(E_i) = 1/h^3 \int P(\mathbf{r},\mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r},\mathbf{p})\mathbf{drdp} = \int P(E)\boldsymbol{D(E)} f(E)\boldsymbol{dE}$

統計分布関数の整理

多粒子微視的状態の確率 → 独立粒子近似 → 古典粒子 / 量子粒子 → Maxwell-Boltzmann

重要：
正準分布は「多粒子微視的状態の確率」、
MB / FD / BE は「粒子準位の分布・占有」

1. 正準分布（粒子数 N 固定）

熱浴とエネルギーを交換するが、
粒子数 N は一定。

系（N 固定）
多粒子微視的状態は $\{n_\alpha\}$ で区別される

熱浴

温度 T
（エネルギーのやり取り）

状態 a	状態 b	状態 c
$\{n_\alpha\}=(2,1,0)$	$\{n_\alpha\}=(1,1,1)$	$\{n_\alpha\}=(3,0,0)$
ε_3 ——	ε_3 ——	ε_3 ——
ε_2 ——	ε_2 ●	ε_2 ——
ε_1 ●	ε_1 ●	ε_1 ——
ε_0 ●●	ε_0 ●	ε_0 ●●●

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

各「多粒子微視的状態」の出現確率

微視的状態は、1粒子準位への粒子配置 $\{n_\alpha\}$ で区別される。

2. 独立粒子近似

一般には多粒子状態の全エネルギー E_i を厳密に求めるのは難しい。
そこで独立粒子近似を用いる。

全エネルギー = 各粒子（各占有状態）のエネルギーの和

$$E_i \approx \sum_\alpha n_\alpha \varepsilon_\alpha$$

ε_α：1粒子準位のエネルギー
n_α：その占有数

3A. 古典粒子

粒子を区別できる古典極限では、
1粒子エネルギー分布は
Maxwell-Boltzmann 分布。

$$f(\varepsilon) = \exp[-\beta(\varepsilon-\mu)]$$

古典粒子から

3B. 量子粒子

独立粒子近似をすると、1粒子準位の
平均占有数は FD / BE 分布で与えられる。

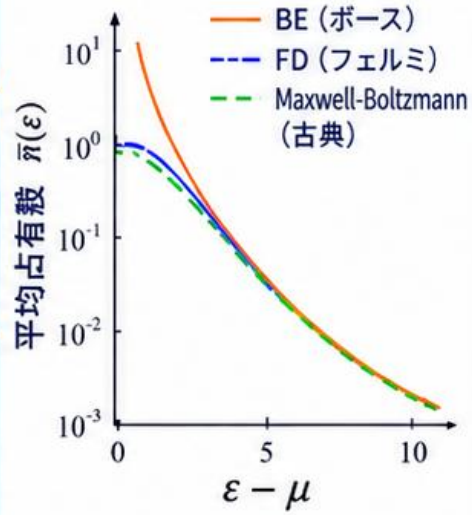
Fermi-Dirac（フェルミ粒子）	Bose-Einstein（ボーズ粒子）
ε_2 ○	ε_2 ——
ε_1 ● 1つの準位に高々1個	ε_1 ●●● 1つの準位に複数個可能
ε_0 ●	ε_0 ●
$\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]+1}$	$\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]-1}$

ここで扱うのは「各1粒子準位の平均占有数」

古典極限（低密度・高温）から

4. Maxwell-Boltzmann 分布

古典粒子の分布 / FD・BE の古典極限



$$\bar{n}(\varepsilon) \approx \exp[-\beta(\varepsilon-\mu)]$$

古典極限では FD / BE は
Maxwell-Boltzmann に合流する。

多粒子微視的状態（粒子配置 $\{n_\alpha\}$）
→ **正準分布** $P_i \propto \exp(-\beta E_i)$
→ **独立粒子近似** $E_i \approx \sum_\alpha n_\alpha \varepsilon_\alpha$
→ **古典粒子**（Maxwell-Boltzmann） / **量子粒子**（FD / BE）
→ **Maxwell-Boltzmann**（古典極限で合流）

注意： Boltzmann 因子 $\exp(-\beta E)$ は多粒子状態の確率の基礎であり、Maxwell-Boltzmann 分布は古典独立粒子の 1 粒子分布、FD / BE は量子粒子の占有統計である。
これらは異なる注意を混同していることに注意する。