

第6回講義：大正準集団と量子統計力学

1. はじめに

- **前回の振り返り:**
 - 正準集団理論の終了
 - 量子統計力学と古典統計力学における等確率の原理の違い
- **今日の講義内容:**
 1. 正準集団を粒子数が変化する系に拡張した**大正準集団理論**
 2. 量子統計力学への移行
 3. フェルミ・ディラック分布関数とボーズ・アインシュタイン分布関数の導出
 4. 化学ポテンシャル (μ) の導入とその物理的意味
- **今日の課題:**

2. 前回の課題解説：等確率の原理

- **古典統計力学の等確率の原理:**

- 位相空間内の、エネルギーが同じで実現可能な状態が等しい確率で起こる。
- 出現する確率は位相空間の体積に比例する。

- **量子統計力学の等確率の原理:**

- 「全ての固有状態が等確率で出現する」
- 注意: 「全ての固有値が等確率で出現する」は誤り。
 - 異なる固有状態でも、同じ固有エネルギー（固有値）を持つ「縮退」が存在するため。
 - 固有状態と固有値は区別して理解する。

3. 量子力学の基礎の再確認

3.1 物理量と演算子、交換関係

- 量子力学では、物理量はすべて何らかの演算子で表される。
- 古典力学と量子力学を区別する根本的な点: 共役な物理量 A, B の交換関係が非ゼロ。
- $[A, B] = AB - BA = i\hbar$ ($\hbar$: プランク定数)
- 例: 座標 x と運動量 p_x
- $[x, p_x] = xp_x - p_x x = i\hbar$
- 運動量演算子: $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$

3.2 固有状態と固有値

- あらゆる物理量 P が固有値方程式を持つ。
- $P\psi = p\psi$
 - ψ : 物理量 P の固有関数 (または固有状態)
 - p : 固有値 (実数値)
- 観測可能量 (Observable):
 - 固有値 p が実数である物理量。
 - 固有状態 ψ を観測すると、必ず固有値 p が測定される。
 - オブザーバブルの演算子はエルミート演算子である必要がある。

3.3 ハミルトニアンと量子数

- ハミルトニアン H は系の全エネルギーを記述する演算子。
 - 定常状態のシュレディンガー方程式: $H\psi = E\psi$
 - ψ : 固有状態
 - E : 固有エネルギー
- 固有エネルギーは縮退しうるが、固有状態は全て異なる。
- 量子数: 異なる固有状態を一意に指定するための数。
 - 調和振動子: n

4. 大正準集団理論 (Grand Canonical Ensemble)

4.1 大正準集団の概念

- **定義:** 粒子数 N とエネルギー E がともに変動し得る系。
- **特徴:**
 - 外部の熱浴 (T 一定) と粒子貯蔵庫 (μ 一定) と粒子・エネルギーを交換。
 - 系のエネルギーと粒子数が変動可能。
- **背景:** M 個の小系（大正準集団）が全体として小正準集団を構成すると考える。
 - 全体の粒子数 N_0 , 全体のエネルギー E_0 は一定。

4.2 状態の数え上げと配置数

- 各小系は、粒子数 N と状態 I で規定される状態 N, I を取る。
- $M_{N,I}$: 粒子数 N , 状態 I の小系の数。
- 配置数 W :
- $$W = \frac{M!}{\prod_{N,I} M_{N,I}!}$$
- 束縛条件:
 1. 全系の数 M : $\sum_{N,I} M_{N,I} = M$
 2. 全エネルギー E : $\sum_{N,I} M_{N,I} E_{N,I} = E$

4.3 大分配関数と大正準分布

- 最大化の結果、状態 N, I を取る系の数 $M_{N,I}$ は以下の形式。
- $M_{N,I} \propto \exp(-\alpha N - \beta E_{N,I})$
– α, β : ラグランジュの未定乗数
- **大正準分布関数** $P_{N,I}$:
- $P_{N,I} = \frac{1}{Z_G} \exp(-\alpha N - \beta E_{N,I})$
- **大分配関数** Z_G :
- $Z_G = \sum_{N,I} \exp(-\alpha N - \beta E_{N,I})$

4.4 熱力学量との関係：化学ポテンシャルの導入

- 熱力学との比較により、未定乗数の物理的意味が判明。
 - $\beta = \frac{1}{kT}$ (k : ボルツマン定数, T : 絶対温度)
 - $\alpha = -\frac{\mu}{kT}$ (μ : 化学ポテンシャル)
- 大正準分布関数の最終形:
- $P_{N,I} = \frac{1}{Z_G} \exp\left(\frac{\mu N - E_{N,I}}{kT}\right)$
- 大分配関数 Z_G と熱力学量:
- $PV = kT \ln Z_G$

5. 量子統計力学への導入

5.1 粒子の区別不能性

- 古典統計: 粒子は区別可能と仮定 ($N!$ で補正)。
- 量子統計: 同一の粒子は互いに区別できない。
 - 粒子の交換によって系の物理状態は変化しない。
 - 量子統計の根幹をなす原理。

5.2 粒子の交換対称性：ボーズ粒子とフェルミ粒子

- 2つの粒子を入れ替えたときの全波動関数 Ψ の振る舞いで粒子を分類。
- **ボーズ粒子 (Boson):**
 - スピンが整数 (0, 1, 2, ...)
 - $\Psi(r_2, r_1) = +\Psi(r_1, r_2)$ (対称)
 - 複数個の粒子が同じ量子状態を占めることが可能。
 - 例: 光子、フォノン、ヘリウム-4
- **フェルミ粒子 (Fermion):**
 - スピンが半整数 (1/2, 3/2, ...)

5.3 パウリの排他律の導出

- フェルミ粒子の波動関数は反対称。
- $\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_A(r_1)\psi_B(r_2) - \psi_A(r_2)\psi_B(r_1)]$
- もし2つの粒子が同じ量子状態 A を占めると仮定すると ($B \rightarrow A$):
- $\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_A(r_1)\psi_A(r_2) - \psi_A(r_2)\psi_A(r_1)] = 0$
- 波動関数がゼロになる = その状態は存在し得ない。
- これにより、「フェルミ粒子は同じ量子状態を2個以上占めることができない」というパウリの排他律が導かれる。

6. 量子統計分布関数の導出

- **前提:**

- 全粒子数 $N = \sum_R N_R$ (一定)
- 全エネルギー $E = \sum_R N_R E_R$ (一定)
- 各粒子間の相互作用なし (電子相関なし)

- **グループ分け:**

- エネルギー E_i のグループ i
- そのグループ内の固有状態数: G_i (縮退度、準位数)
- そのグループを占める粒子数: N_i

- **課題:** G_i 個の状態に N_i 個の粒子を配置する配置数 W_i を求める。

6.1 フェルミ・ディラック統計

- フェルミ粒子: 1つの状態に最大1個の粒子。
- 配置数 W_i : G_i 個の状態から N_i 個を選ぶ組み合わせ。
- $W_i = \binom{G_i}{N_i} = \frac{G_i!}{N_i!(G_i - N_i)!}$
- 全配置数 $W = \prod_i W_i$
- $\ln W$ を最大化すると、フェルミ・ディラック分布関数 $f_{FD}(E_i)$:
- $f_{FD}(E_i) = \frac{N_i}{G_i} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta E_i) + 1}$

6.2 ボーズ・アインシュタイン統計

- **ボーズ粒子**: 1つの状態に複数個の粒子が可能。
- **配置数** W_i : N_i 個の粒子と $G_i - 1$ 個の仕切りを並べる重複組み合わせ。
- $W_i = \binom{N_i + G_i - 1}{N_i} = \frac{(N_i + G_i - 1)!}{N_i! (G_i - 1)!}$
- 全配置数 $W = \prod_i W_i$
- $\ln W$ を最大化すると、**ボーズ・アインシュタイン分布関数** $f_{BE}(E_i)$:

$$f_{BE}(E_i) = \frac{N_i}{G_i - 1}$$

6.3 プランク分布 (補足)

- 粒子数が保存されないボーズ粒子 (例: 光子、フォノン)
 -
- 全粒子数 N が一定という制約がなくなる。
 - $\alpha = 0$ となる。
- プランク分布関数 $f_P(E_i)$:
- $$f_P(E_i) = \frac{1}{\exp(\beta E_i) - 1}$$

6.4 ラグランジュ未定乗数の物理的意味

- α と β は熱力学との比較により明らかになる。
 - $\beta = \frac{1}{kT}$
 - $\alpha = -\frac{\mu}{kT}$
- 統一された分布関数の形:
 - フェルミ・ディラック分布関数:
$$f_{FD}(E_i) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) + 1}$$
 - ボーズ・アインシュタイン分布関数:

7. 分布関数のまとめと古典近似

7.1 各分布関数の特徴

- フェルミ・ディラック分布 (f_{FD}):
 - 電子などのフェルミ粒子 (スピン半整数)。
 - $E_i = \mu$ で $f_{FD}(\mu) = 1/2$ 。
 - $T = 0 \text{ K}$ で $E_i < \mu$ は確率1、 $E_i > \mu$ は確率0。 μ はフェルミ準位。
- ボーズ・アインシュタイン分布 (f_{BE}):
 - フォノン (粒子数保存の場合) などボーズ粒子 (スピン整数)。
 - $E_i = \mu$ に近づくと発散 (ボーズ・アインシュタイン凝縮)。

7.2 マックスウェル・ボルツマン分布 (古典近似)

- 条件: $E_i - \mu \gg kT$ (粒子のエネルギーが化学ポテンシャルより十分高い場合、または希薄系)
 - $\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) \gg 1$ となるため、分母の ± 1 が無視できる。
- マックスウェル・ボルツマン分布関数 $f_{MB}(E_i)$:
- $f_{MB}(E_i) \approx \exp\left(-\frac{E_i - \mu}{kT}\right)$
- マックスウェル・ボルツマン分布は、量子統計分布関数の高温・希薄系における近似である。

8. まとめと次回の展望

- 本日の学習内容:

- 大正準集団理論: 粒子数とエネルギーが変動する系を記述。化学ポテンシャル μ を導入。
- 量子統計力学: 粒子の区別不能性、交換対称性（ボーズ粒子/フェルミ粒子）が根幹。
- フェルミ・ディラック分布 (f_{FD}): フェルミ粒子（電子）の分布。
- ボーズ・アインシュタイン分布 (f_{BE}): ボーズ粒子（フォノンなど）の分布。
- プランク分布 (f_P): 粒子数変動があるボーズ粒子（光子、フォノン）の分布。