

第 6 回講義：大正準集団と量子統計力学

1. はじめに

皆さん、こんにちは。本日は第 6 回の講義です。前回までは**正準集団理論 (Canonical Ensemble)** について学び、それが**量子統計力学**にも適用可能であることを確認しました。また、**古典統計力学**と**量子統計力学**における**等確率の原理**の違いについても解説しましたね。

今日の講義では、まずこの**正準集団理論**を、**粒子数が変化する系**に拡張した**大正準集団理論 (Grand Canonical Ensemble)** について深く掘り下げます。その後、いよいよ**量子統計力学**へと移り、その中心となる**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**について詳しく説明していきます。

今日の課題

今日の講義内容を踏まえ、以下の課題に取り組んでください。

1. 3 つの分布関数のグラフ作成:

- フェルミ・ディラック分布関数、ボーズ・アインシュタイン分布関数、マックスウェル・ボルツマン分布関数の式をそれぞれ記述してください。
- 縦軸を「確率」、横軸を「電子のエネルギー」とするグラフを**手書き**で作成してください。
- これらの分布関数における**化学ポテンシャル (μ)** が、グラフ上のどの特徴的な点に対応するかを明記してください。
- 化学ポテンシャルから kT 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してください。これは分布関数の式が理解できていればすぐに計算できます。

2. 質問の提出:

- 本講義はあと 3 回（本日を含む）残っていますが、おそらく次の講義は復習の時間に充てられます。皆さんからの質問をまとめて、次の復習講義で回答しますので、本講義内容に関わらず、質問を 1 つ書いて提出してください。

提出期限: 本日中

この課題は非常に重要です。昨年度のテストでは、多くの学生が分布関数のグラフを正確に描けなかったため、皆さんがこれらの分布関数の形とその特徴を理解してくれることを強く願っています。他の細かい理屈を忘れても、これら 3 つの関数の形とその特徴だけは必ず理解しておいてください。

2. 前回の課題の解説：等確率の原理

前回の課題は「古典統計力学と量子統計力学における等確率の原理の違いについて簡単に説明してください」というものでした。多くの皆さんがほぼ正答を提出してくれました。

2.1 古典統計力学における等確率の原理

古典統計力学における**等確率の原理**は、以下の条件を満たす位相空間内の状態が等しい確率で出現するというものです。

- エネルギーが同じであること。
- 実現可能な状態であること。
- 位相空間の体積が同じであれば確率は等しい、あるいは出現する確率は位相空間の体積に比例する。

2.2 量子統計力学における等確率の原理

一方、量子統計力学においては、話はもっと単純になります。

- 「全ての固有状態が等確率で出現する」

皆さんの回答の中には「全ての固有値が等確率で出現する」というものもありましたが、これは厳密には間違いです。なぜなら、異なる**固有状態**であっても、**同じ固有値（固有エネルギー）**を持つ、いわゆる**縮退（degeneracy）**した状態が存在するからです。したがって、固有値が同じ状態が等確率で出現することと、固有状態が等確率で出現することは異なります。

3. 量子力学の基礎の再確認

せっかくなので、ここで材料系の量子力学の範囲ではあまり深掘りしないかもしれませんが、量子力学の基本的な概念についてまとめておきましょう。

3.1 物理量と演算子、交換関係

前回、シュレディンガー方程式を導出する際に、古典的なハミルトニアンを量子論的な**交換関係**を満たすように物理量を置き換えれば良い、という話をしました。これはハミルトニアンに限らず、より一般的な物理量全てについて成立する考え方です。

私たちは普段、身の回りの物理量は全て分割できる**実数スカラー量**だと考えていますが、量子力学においてはそうではありません。**物理量は全て何らかの演算子である**、というところから量子力学は出発します。

さらに、古典力学と量子力学を根本的に区別する条件として、**共役な物理量 A と B は交換関係 $AB - BA$ がゼロにならずに $i\hbar$ 倍になる**、という関係が挙げられます。

$$[A, B] = AB - BA = i\hbar$$

これは、プランク定数 $\hbar$ がゼロとみなせる極限においては、量子力学が古典力学に漸近する（あるいは等しくなる）ことを意味します。

典型的な例としては、座標 x と運動量 p_x の間の交換関係があります。

$$[x, p_x] = xp_x - p_x x = i\hbar$$

運動量演算子を $p_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ と定義することで、この交換関係が満たされます。

3.2 固有状態と固有値

固有状態や固有値を持つのはハミルトニアンだけではありません。あらゆる物理量が固有状態を取り得ます。

物理量 P が固有値方程式 $P\psi = p\psi$ を満たすとき、

- ψ を物理量 P の固有関数または固有状態と呼びます。
- p を固有値と呼びます。

ここで「固有関数」と「固有状態」という2通りの呼び方をしていますが、シュレディンガー方程式の範囲では関数として扱われますが、量子力学の方程式は行列力学であっても良いため、この固有状態はベクトル（固有ベクトル）である場合もあります。したがって、「固有状態」という表現はより一般化された、抽象的な概念を指します。

また、物理量 P が固有値方程式を満たし、その固有値 p が実数であることは非常に重要です。固有値 p が実数である場合、その固有状態 ψ を観測すると、必ずその固有値 p が測定されます。このような物理量を観測可能量（Observable）と呼びます。オブザーバブルであるためには、その演算子がエルミート演算子である必要がありますが、ここでは詳細な説明は割愛します。

3.3 ハミルトニアンと定常状態

観測可能量の特殊な例として、物理量 P がハミルトニアン H （全エネルギー）である場合が挙げられます。このとき、系のハミルトニアンは系の状態を規定します。ハミルトニアン H が時間に依存しない場合（つまりエネルギーが保存される場合）、定常状態のシュレディンガー方程式 $H\psi = E\psi$ を解けば良いことになります。

この場合の ψ を固有関数または固有状態、そして E を固有エネルギーと呼びます。固有エネルギーは同じ値を取ることがあり（縮退）、異なる固有状態が同じ固有エネルギーを持つこともあります。しかし、固有状態そのものは全て異なると区別されます。

3.4 量子数による固有状態の指定

では、異なる固有状態はどのように区別し、指定できるのでしょうか？これには**量子数**が用いられます。量子数には「良い量子数」と「良くない量子数」がありますが、「良い量子数」とは、固有値方程式を解いて得られる固有状態を一意に規定できる量子数のことです。

例えば：

- **調和振動子**: 量子数 n ($n = 0, 1, 2, \dots$) を指定することで、量子状態が決まります。
- **井戸型ポテンシャル**: 1次元なら量子数 n 、3次元なら n_x, n_y, n_z の3つの量子数を指定することで、状態が決まります。
- **水素原子**: 主量子数 n 、方位量子数 l 、磁気量子数 m の3つを指定することで、電子の量子状態が決まります。これにさらに**スピン量子数 s** （アップスピンかダウンスピンか）を加えた n, l, m, s の組は、**同じ状態を取れる電子の数を0個か1個に限定する**という、**パウリの排他律**に繋がる非常に重要な意味を持ちます。
- **自由粒子**: 運動量 p_x, p_y, p_z （または波数ベクトル k_x, k_y, k_z ）そのものが量子数となり、これらを指定することで量子状態が決まります。

このように、量子力学では**量子数を指定することで一つの量子状態が一意に決まります**。

後で詳しく説明しますが、**電子のようなフェルミ粒子は、同じ量子数の組の状態を0個か1個しか占めることができません**。これに対し、**光子（フォトン）やフォノンのようなボーズ粒子は、いくつの粒子でも同じ量子数の組の状態を取ることができます**。これが量子統計力学の基本的な原理です。多電子系になるとさらに複雑になりますが、基本的な考え方は変わりません。

4. 大正準集団理論 (Grand Canonical Ensemble)

4.1 大正準集団の概念

大正準集団理論とは、粒子数 N とエネルギー E がともに変動し得る系を扱う統計力学の枠組みです。前回学習した**正準集団**ではエネルギー E は変動し得るものの、粒子数 N は一定でした。さらにその前の**小正準集団**では、エネルギー E と粒子数 N の両方が一定でした。

大正準集団では、対象となる系（これを「開いた系」と呼びます）が、外部の**熱浴**（温度 T 一定）と**粒子貯蔵庫**（化学ポテンシャル μ 一定）と粒子とエネルギーを交換できる状況を想定します。これにより、系のエネルギーと粒子数が変動可能となります。

4.2 状態の数え上げと配置数

大正準集団を理解するために、 M 個の同一の小さな系（大正準集団の集まり）を考え、これら全体を一つの大きな**小正準集団**とみなします。この大きな系の中では、全体の粒子数 N_0 と全体のエネルギー E_0 は一定です。

各小さな系は様々な状態を取り得ます。一つの状態は、その系に含まれる粒子数 N と、そのときのエネルギー $E_{N,I}$ （粒子数 N のときの I 番目の量子状態）で規定されます。ここで、 $*N$ はその系の粒子数 $*I$ は粒子数 N を持つ系の量子状態のインデックス $*E_{N,I}$ は粒子数 N の系が状態 I にあるときのエネルギー

とします。 M 個の系の中で、粒子数 N で状態 I にある系の数を $M_{N,I}$ とします。

このとき、 M 個の系を各状態 N, I に分配する**配置数** W は、以下の式で表されます。

$$W = \frac{M!}{\prod_{N,I} M_{N,I}!}$$

ここで、以下の**束縛条件**が課されます。

1. 全系の数 M は一定:

$$\sum_{N,I} M_{N,I} = M$$

2. 全エネルギー E_0 は一定:

$$\sum_{N,I} M_{N,I} E_{N,I} = E_0$$

3. 全粒子数 N_0 は一定:

$$\sum_{N,I} M_{N,I} N = N_0$$

これらの条件の下で、 $\ln W$ を最大化する問題として解きます。これは、スターリングの近似とラグランジュの未定乗数法を用いることで解決できます。

4.3 大分配関数と大正準分布

$\ln W$ を最大化すると、各状態 N, I を取る系の数 $M_{N,I}$ の期待値は以下のようになります。

$$M_{N,I} \propto \exp(-\alpha N - \beta E_{N,I})$$

ここで、 α, β はラグランジュの未定乗数です。

このとき、大正準集団における、粒子数 N かつ状態 I である確率 $P_{N,I}$ は、以下の大正準分布関数で与えられます。

$$P_{N,I} = \frac{1}{Z_G} \exp(-\alpha N - \beta E_{N,I})$$

ここで Z_G は大分配関数 (**Grand Partition Function**) と呼ばれ、全ての可能な状態について和を取ることで正規化定数として定義されます。

$$Z_G = \sum_{N,I} \exp(-\alpha N - \beta E_{N,I})$$

この大分配関数は、正準集団における分配関数に比べて、粒子数 N に関する和が追加されています。

4.4 熱力学量との関係：化学ポテンシャルの導入

ラグランジュの未定乗数 α と β の物理的意味を明らかにするため、ギブス・デュエムの式 (**Gibbs-Duhem equation**) などの熱力学関係と比較します。

正準集団と同様に、 $\beta = \frac{1}{kT}$ (k はボルツマン定数、 T は絶対温度) であることが導かれます。

そして、粒子数の束縛条件から導入された α は、化学ポテンシャル μ と以下の関係を持ちます。

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

したがって、大正準分布関数は、化学ポテンシャル μ を用いて次のように書き換えられます。

$$P_{N,I} = \frac{1}{Z_G} \exp\left(\frac{\mu N - E_{N,I}}{kT}\right)$$

また、大分配関数 Z_G は圧力 P と体積 V の積 PV と関係づけられます。

$$PV = kT \ln Z_G$$

この関係は、正準集団におけるヘルムホルツの自由エネルギー $F = -kT \ln Z$ と同様に、大分配関数が系の熱力学的な情報を全て含んでいることを示しています。

4.5 化学ポテンシャルの意義（補足）

化学ポテンシャル μ は、系に粒子を 1 つ追加したときに系のギブスの自由エネルギーがどれだけ変化するかを示す量として定義されます。

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$$

化学平衡状態では、系全体で各粒子の化学ポテンシャルは場所によらず一定となります。また、異なる相（固体、液体、気体）間でも、その粒子が共有されるのであれば化学ポテンシャルは等しくなります。これは、物質の相転移や化学反応の駆動力となる重要な概念です。

(※講義では化学反応論における活量やフガシティとの関連、第一原理計算による化学ポテンシャルの計算例に言及がありましたが、ここでは半導体工学の主旨に合わせ、化学ポテンシャルの物理的意味と統計力学における役割に焦点を当て、簡潔に留めます。)

5. 量子統計力学への導入

5.1 粒子の区別不能性

古典統計力学では、粒子は**区別可能**であると仮定していました。そのため、 N 個の粒子を異なる状態に配置する際に、 $N!$ の重複が生じるため、これを補正するために**修正ボルツマン分布**では分配関数を $N!$ で割っていました。

しかし、量子力学では、**同一の粒子（例えば全ての電子）は互いに区別できません**。これは、粒子の交換によって系の物理的な状態が変化しない、という**粒子の区別不能性**の原理に基づいています。この区別不能性こそが、量子統計力学を古典統計力学と決定的に分ける特徴です。

5.2 粒子の交換対称性：ボーズ粒子とフェルミ粒子

量子力学において、2 つの粒子を入れ替えたときに、系の**全波動関数**がどのように振る舞うかによって、粒子は 2 種類に大別されます。

1. ボーズ粒子 (Boson) :

- 2 つの粒子を入れ替えても、全波動関数は**符号が変化しない (対称)**。
- スピンが**整数** ($0, 1, 2, \dots$) の粒子。例：光子 (フォトン)、フォノン、ヘリウム-4 原子など。
- **複数個の粒子が同じ量子状態を占めることが可能**。

2. フェルミ粒子 (Fermion) :

- 2 つの粒子を入れ替えると、全波動関数は**符号が反転する (反対称)**。
- スピンが**半整数** ($1/2, 3/2, \dots$) の粒子。例：電子、陽子、中性子、ヘリウム-3 原子など。

- 一つの量子状態を占めることができるのは最大 1 個の粒子まで。

この性質は、粒子の全波動関数 $\Psi(r_1, r_2)$ を考えることで理解できます。粒子 1 と粒子 2 を入れ替える操作を考えると、

- ボーズ粒子: $\Psi(r_2, r_1) = +\Psi(r_1, r_2)$
- フェルミ粒子: $\Psi(r_2, r_1) = -\Psi(r_1, r_2)$

5.3 パウリの排他律の導出

フェルミ粒子の場合、もし 2 つの粒子（例えば粒子 1 と粒子 2）が同じ量子状態（状態 A ）を占めていると仮定すると、全波動関数 $\Psi(r_1, r_2)$ は、1 粒子波動関数 $\psi_A(r_1)$ と $\psi_A(r_2)$ を用いて表すことができます。

2 つの粒子が異なる状態 A と B を占める場合（フェルミ粒子）：全波動関数は反対称性から、以下の形式で表されます。

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_A(r_1)\psi_B(r_2) - \psi_A(r_2)\psi_B(r_1)]$$

ここで、もし粒子 1 と粒子 2 が同じ量子状態 A を占めると仮定すると、 B を A に置き換えることになります。

$$\Psi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_A(r_1)\psi_A(r_2) - \psi_A(r_2)\psi_A(r_1)] = 0$$

波動関数がゼロになるということは、その状態は存在し得ないことを意味します。このことから、フェルミ粒子は、2 つの粒子が同じ量子状態を占めることはできない、というパウリの排他律が導かれます。

6. 量子統計分布関数の導出

ここからは、量子統計力学における分布関数を導出します。基本的な制約条件は、大正準集団と同じく全粒子数 N は一定、全エネルギー E は一定です。ただし、量子力学では各粒子の相互作用がない（電子相関がない）場合を考え、系の全エネルギーは各量子状態のエネルギーの和で表されると仮定します。

各量子状態の固有エネルギーは E_R とし、その状態を占める粒子数を N_R とします。
全粒子数 $N = \sum_R N_R$ 全エネルギー $E = \sum_R N_R E_R$

さらに、**等確率の原理**を適用するにあたり、量子状態を「グループ」に分けます。
* i 番目のグループはエネルギー E_i を持ちます。 * このグループに含まれる固有状態の数を**縮退度**または**準位数**と呼び、 G_i で表します。 * このグループの G_i 個の固有状態を占める粒子数を N_i とします。

このとき、**配置数** W の数え方が、フェルミ粒子とボーズ粒子で異なります。

6.1 フェルミ・ディラック統計の導出

フェルミ粒子の場合、一つの量子状態を占めることができるのは最大1個の粒子までです。したがって、グループ i の G_i 個の固有状態の中から、 N_i 個の粒子を配置する組み合わせの数を考えればよいことになります。

この配置数 W_i は、 G_i 個の状態から N_i 個を選ぶ組み合わせの数として計算されます。

$$W_i = \binom{G_i}{N_i} = \frac{G_i!}{N_i! (G_i - N_i)!}$$

全てのグループについての全配置数 W は、各グループの配置数の積となります。

$$W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{G_i!}{N_i! (G_i - N_i)!}$$

この $\ln W$ を、スターリングの近似とラグランジュの未定乗数法を用いて最大化することで、フェルミ粒子が各エネルギー状態 E_i を占める確率、すなわち**フェルミ・ディラック分布関数** $f_{FD}(E_i)$ が導出されます。

$$f_{FD}(E_i) = \frac{N_i}{G_i} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta E_i) + 1}$$

6.2 ボーズ・アインシュタイン統計の導出

ボーズ粒子の場合、一つの量子状態を複数の粒子が占めることができます。グループ i の G_i 個の固有状態に、 N_i 個の粒子を分配する配置数を考えます。

この配置数 W_i は、**重複組み合わせ**の考え方をを用いると簡単に計算できます。 N_i 個の粒子と、 $G_i - 1$ 個の仕切りを並べる順列の数を考えることで、以下の式が得られます。

$$W_i = \binom{N_i + G_i - 1}{N_i} = \frac{(N_i + G_i - 1)!}{N_i! (G_i - 1)!}$$

全てのグループについての全配置数 W は、各グループの配置数の積となります。

$$W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{(N_i + G_i - 1)!}{N_i! (G_i - 1)!}$$

この $\ln W$ を最大化することで、ボーズ粒子が各エネルギー状態 E_i を占める確率、すなわち **ボーズ・アインシュタイン分布関数** $f_{BE}(E_i)$ が導出されます。

$$f_{BE}(E_i) = \frac{N_i}{G_i} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta E_i) - 1}$$

6.3 プランク分布（補足）

ボーズ粒子の中でも、**光子（フォトン）** や **フォノン** のように、**粒子数そのものが保存されない（自由に増減する）** 粒子が存在します。このような系では、全粒子数 N が一定という制約条件がなくなります。

この制約条件（ $\sum N_R = N$ ）に対応するラグランジュの未定乗数が α であったため、粒子数保存の制約がなくなると $\alpha = 0$ となります。

この場合のボーズ・アインシュタイン分布関数は、**プランク分布関数** $f_P(E_i)$ と呼ばれます。

$$f_P(E_i) = \frac{1}{\exp(\beta E_i) - 1}$$

プランク分布は、黒体放射や格子振動（フォノン）の統計を記述する上で非常に重要です。

6.4 ラグランジュ未定乗数の物理的意味

フェルミ・ディラック分布関数やボーズ・アインシュタイン分布関数に現れるラグランジュ未定乗数 α と β の物理的意味は、大正準集団の場合と同じく、熱力学との比較によって明らかになります。

同様に、 $\beta = \frac{1}{kT}$ であり、 $\alpha = -\frac{\mu}{kT}$ です。

したがって、これまでの分布関数は、一般的に以下の形で書くことができます。

- 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:

$$f_{BE}(E_i) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) - 1}$$

- プランク分布関数:

$$f_P(E_i) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i}{kT}\right) - 1} \quad (\mu = 0)$$

7. 分布関数のまとめと古典近似

7.1 各分布関数の特徴

これで、量子統計力学における 3 種類の主要な分布関数が揃いました。

- **フェルミ・ディラック分布関数:** 電子などのフェルミ粒子（スピン半整数）が従います。パウリの排他律により、一つの量子状態を占める粒子は最大 1 個です。

- 特徴：エネルギー $E_i = \mu$ のとき、 $f_{FD}(\mu) = 1/2$ となります。温度 $T = 0\text{ K}$ では、 $E_i < \mu$ の状態は全て占められ（確率 1）、 $E_i > \mu$ の状態は全て空（確率 0）となります。 μ は**フェルミ準位**と呼ばれます。
- **ボーズ・アインシュタイン分布関数**: フォノンや原子核など、**粒子数が保存されるボーズ粒子**（スピン整数）が従います。複数の粒子が同じ量子状態を占めることが可能です。
 - 特徴：エネルギー $E_i = \mu$ に近づくと、分布関数は発散します。これは**ボーズ・アインシュタイン凝縮**などの現象と関連します。
- **プランク分布関数**: 光子やフォノンなど、**粒子数が保存されないボーズ粒子**が従います。ボーズ・アインシュタイン分布関数の特殊な場合として $\mu = 0$ となります。
 - 特徴：常に $\mu = 0$ であり、低温でも発散しません。

7.2 マックスウェル・ボルツマン分布関数（古典近似）

これらの量子統計分布関数は、ある条件下でマックスウェル・ボルツマン分布関数（古典統計）に漸近します。

具体的には、粒子のエネルギー E_i が化学ポテンシャル μ よりも十分に高く、 $E_i - \mu \gg kT$ という条件が満たされる場合、指数関数の項 $\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right)$ は非常に大きな値となり、分母の ± 1 は無視できるようになります。

$$\exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right) \pm 1 \approx \exp\left(\frac{E_i - \mu}{kT}\right)$$

この近似により、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は、どちらも以下の形に近似されます。

$$f_{MB}(E_i) \approx \exp\left(-\frac{E_i - \mu}{kT}\right)$$

これは、マックスウェル・ボルツマン分布関数の形にほかなりません。つまり、マックスウェル・ボルツマン分布は、量子統計分布関数において、粒子のエネル

ギーが熱エネルギー kT に比べて十分に高い場合の近似式（または希薄系での近似）として理解できるのです。

8. まとめと次回の展望

本日の講義では、大正準集団理論を学び、そこで**化学ポテンシャル**が導入される物理的背景を理解しました。その後、量子統計力学の基本原則である**粒子の区別不能性**と**交換対称性**、そして**ボーズ粒子**と**フェルミ粒子**の違いについて解説しました。

そして、これらの原理に基づき、**フェルミ・ディラック分布関数**、**ボーズ・アインシュタイン分布関数**、およびその特殊なケースである**プランク分布関数**を導出しました。最後に、古典統計力学の**マックスウェル・ボルツマン分布関数**が、量子統計分布関数の高温・希薄系における近似として得られることを示しました。

今回の講義内容は、今後の半導体デバイスにおける電子や正孔の振る舞いを理解する上で不可欠な基礎となります。特に、**フェルミ・ディラック分布関数**は半導体中の電子のエネルギー分布を記述する上で非常に重要です。

次回の講義では、これらの量子統計分布関数が実際にどのように半導体物性に応用されるか、より具体的な例を交えて解説していく予定です。

今日の課題を忘れずに提出してください。特に分布関数のグラフは、概念理解の要です。

皆さん、本日もお疲れ様でした。
