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

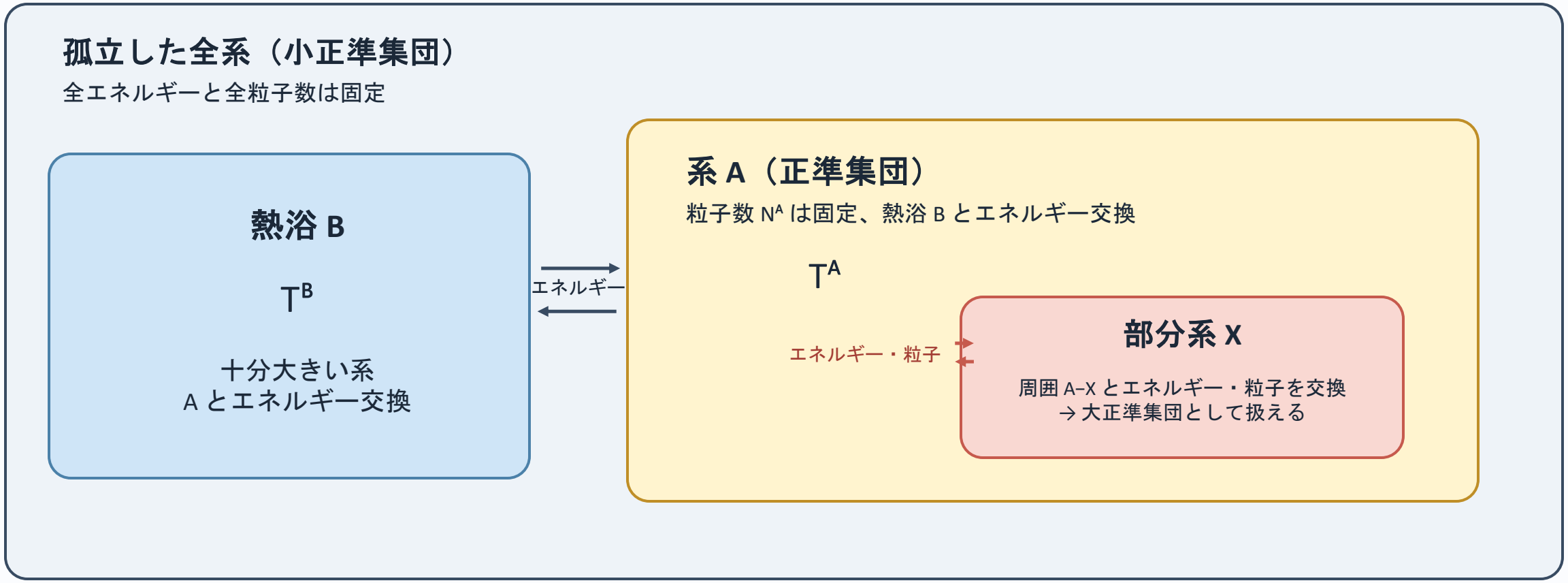
- $N$粒子を含む系を考え、それぞれの粒子は相互作用がないとする
- ただし、１つの準位を占めることができる粒子数は
  量子力学の制約を受ける

２通りの導出方法があります

1. 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。

# 小正準集団、正準集団、大正準集団




熱平衡の条件

$$T^A = T^B = T^x \qquad \mu^x = \mu^A$$

# 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

# §8.1　大正準分布から量子統計を導出

**大分配関数**　$Z_G = \sum_{\{n_i\}} \exp\left(\beta \sum_i \left(n_i \mu_{ni} - E_{n_i,i}\right)\right)$

(和記号の$\{n_i\}$は、すべての独立な$n_i$の組を取る)

**粒子間の相互作用を無視する**

- $n_i \mu_{ni} = n_i \mu$　(化学ポテンシャルは粒子浴と平衡にあるので系の粒子数に依存しない)
- $E_{n_i,i} = n_i e_i$　(状態iの全エネルギーは各粒子のエネルギーの和)

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

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

$$= \prod_i \sum_{n_i} \exp(-\beta n_i(e_i - \mu))$$

# §8.1　大正準分布から量子統計を導出

大分配関数　$Z_G = \prod_i \sum_{n_i} \exp(-\beta n_i(e_i - \mu))$

１粒子状態 $i$ の占有数 $n_i$ の平均 $f_i$

$$f_i = \langle n_i \rangle = \sum_{\{n_i\}} n_i \exp\left(\beta \sum_i n_i(\mu - e_i)\right) / Z_G$$

**Fermi-Dirac統計: $n_i = 0, 1$で和を取る**

$$Z_G = \prod_i \sum_{n_i=0}^{1} \exp(-\beta n_i(e_i - \mu)) = \prod_i (1 + \exp(-\beta(e_i - \mu)))$$

$$f_i = -\frac{\partial}{\beta \partial e_i} \ln Z_G = \frac{\exp(-\beta(e_i-\mu))}{1+\exp(-\beta(e_i-\mu))} = \frac{1}{\exp(\beta(e_i-\mu))+1}$$

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

$$Z_G = \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} \exp(-\beta n_i(e_i - \mu)) = \prod_i \frac{1}{1-\exp(-\beta(e_i-\mu))}$$

$$f_i = -\frac{\partial}{\beta \partial e_i} \ln Z_G = \frac{\partial}{\beta \partial e_i} \left\{ \sum_i \left[1 - e^{-\beta(e_i-\mu)}\right] \right\} = \frac{1}{\exp(\beta(e_i-\mu))-1}$$

# Planck分布

## Bose-Einstein分布 (Bose分布)

$$f_i = \frac{1}{e^{\beta(e_i-\mu)}-1} \qquad (7.20)$$

## 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、$\mu$ 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 分布に一致する

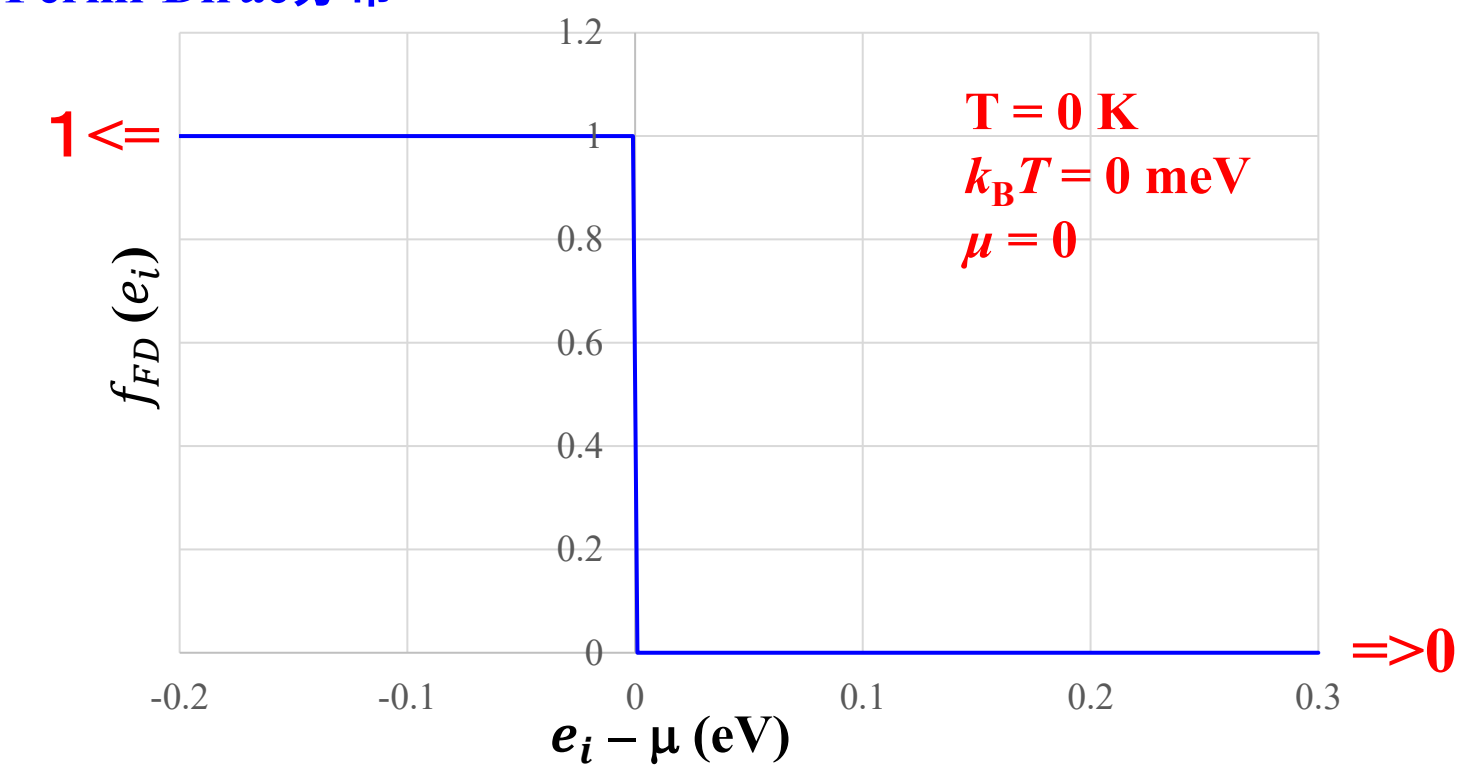
# Fermi-Dirac分布関数

**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

$\mu$ は絶対零度における最高被占有準位



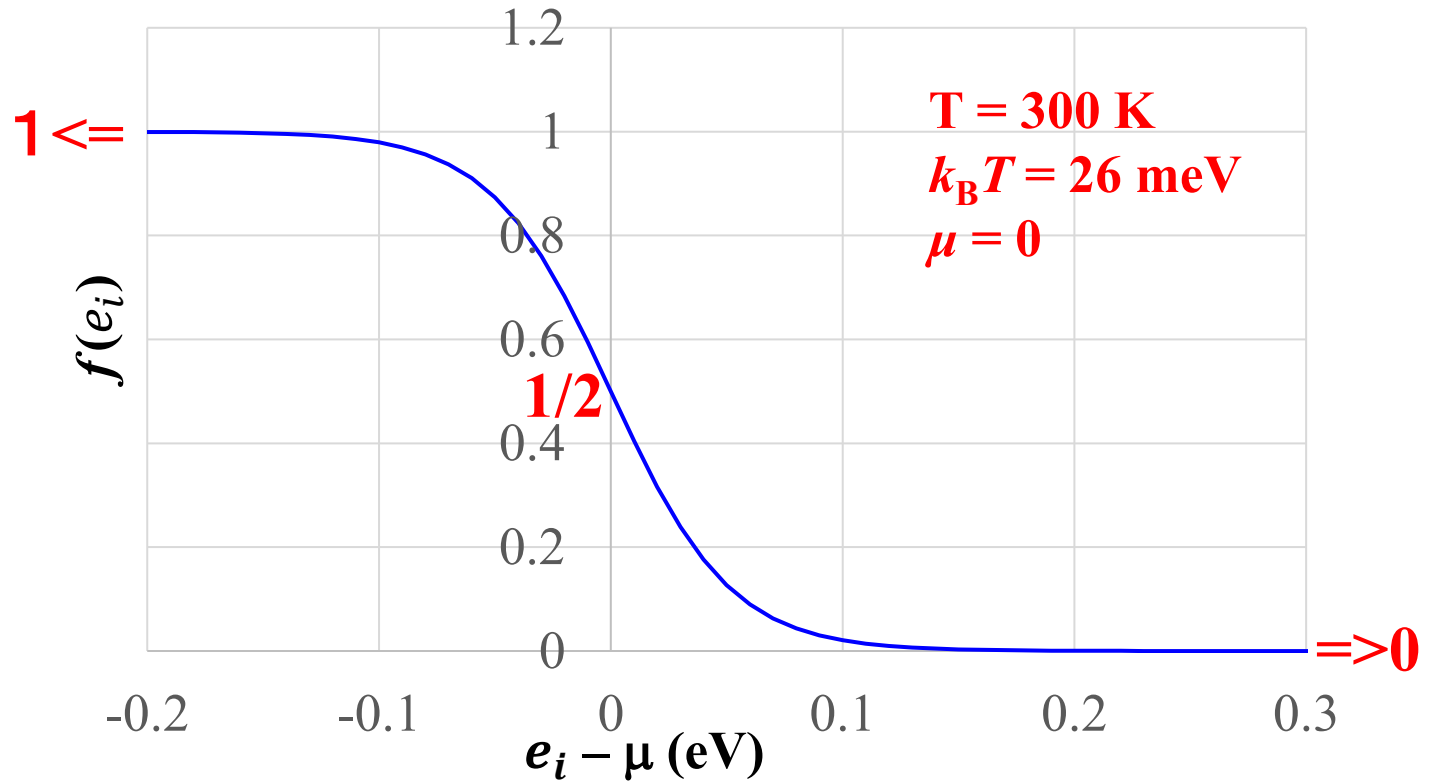
# Fermi-Dirac分布関数

**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



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

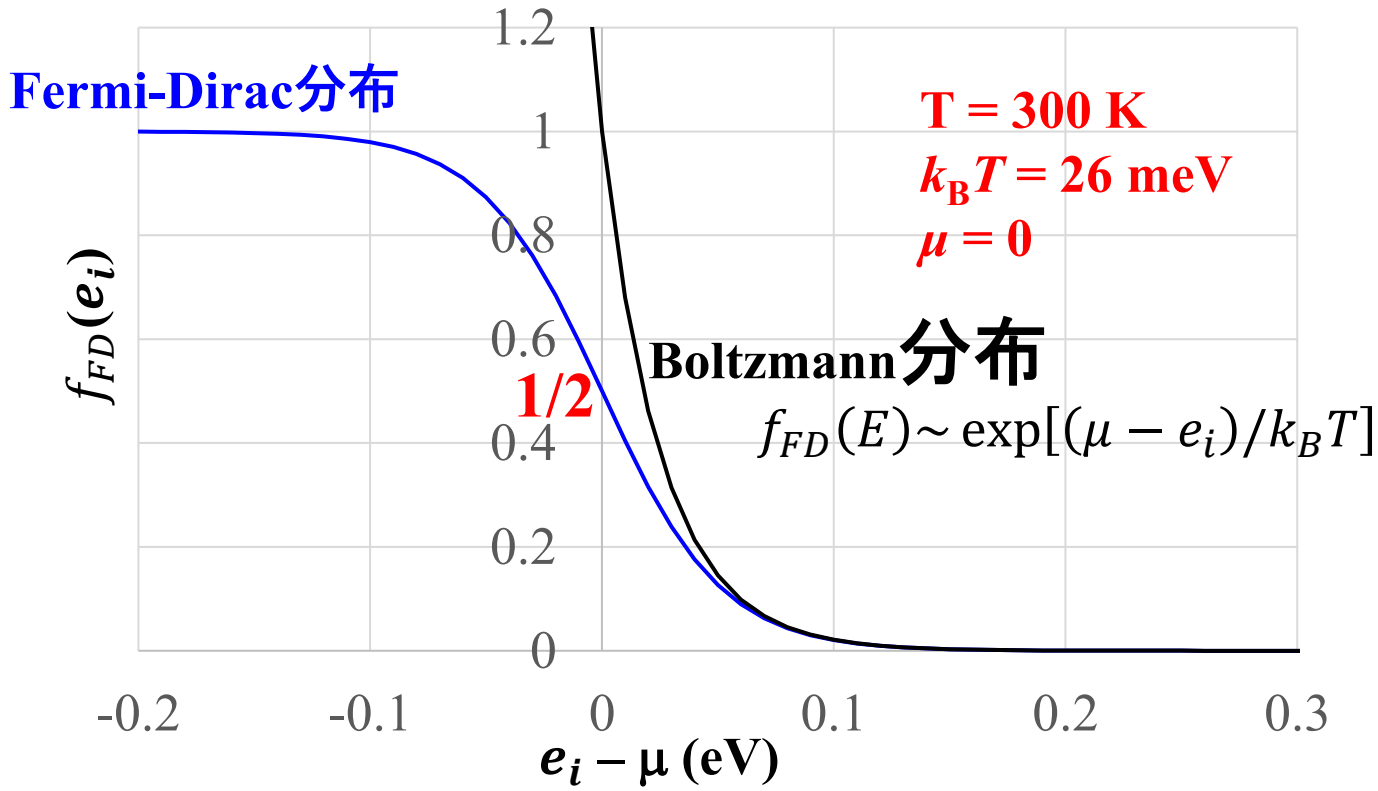
$$f_i = \frac{1}{e^{\beta(e_i-\mu)}\pm 1} \sim e^{-\beta(e_i-\mu)} = \frac{1}{Z} e^{-\beta e_i}$$ Boltzmann分布

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

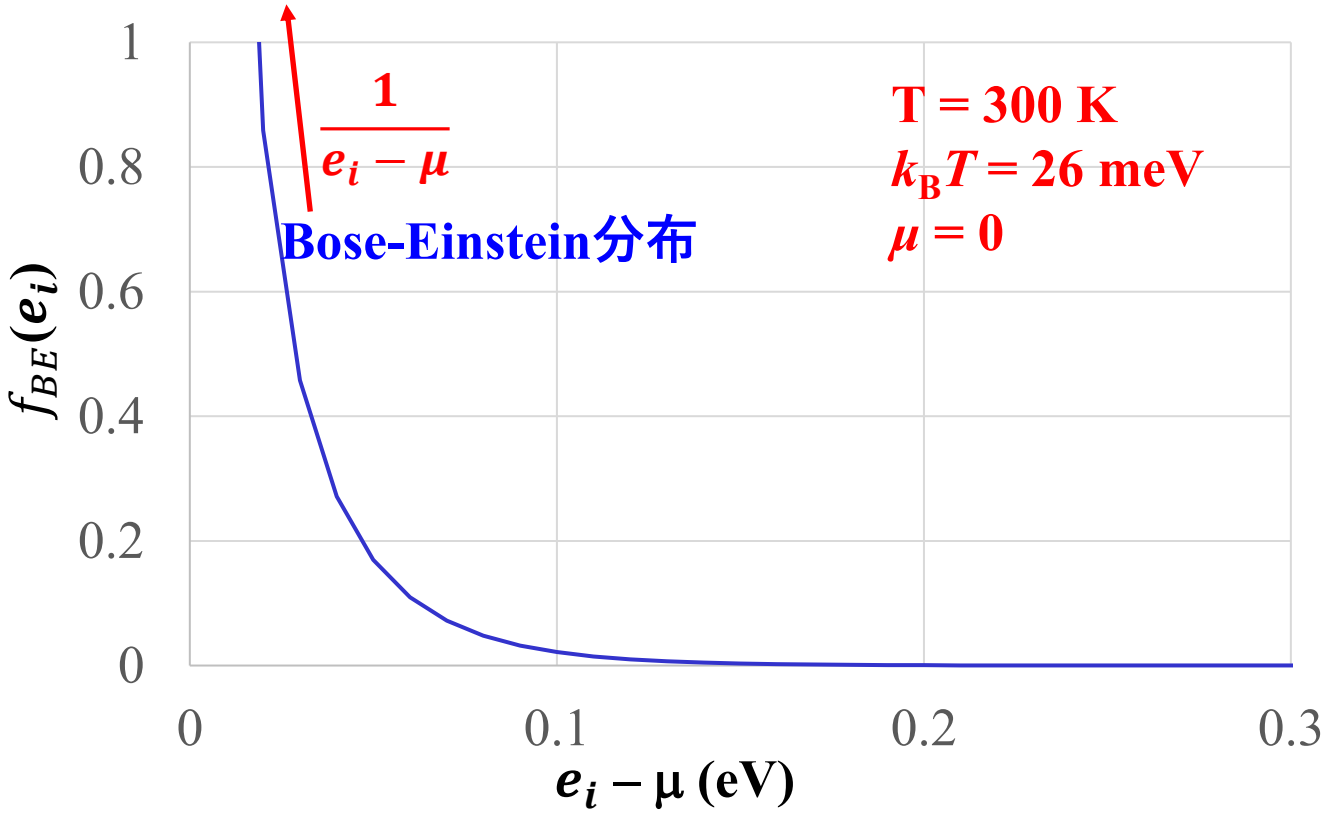
**Fermi-Dirac分布:** $f_{FD}(E) = \dfrac{1}{\exp[(\boldsymbol{e_i}-\mu)/k_BT]+1}$



# Bose-Einstein分布関数

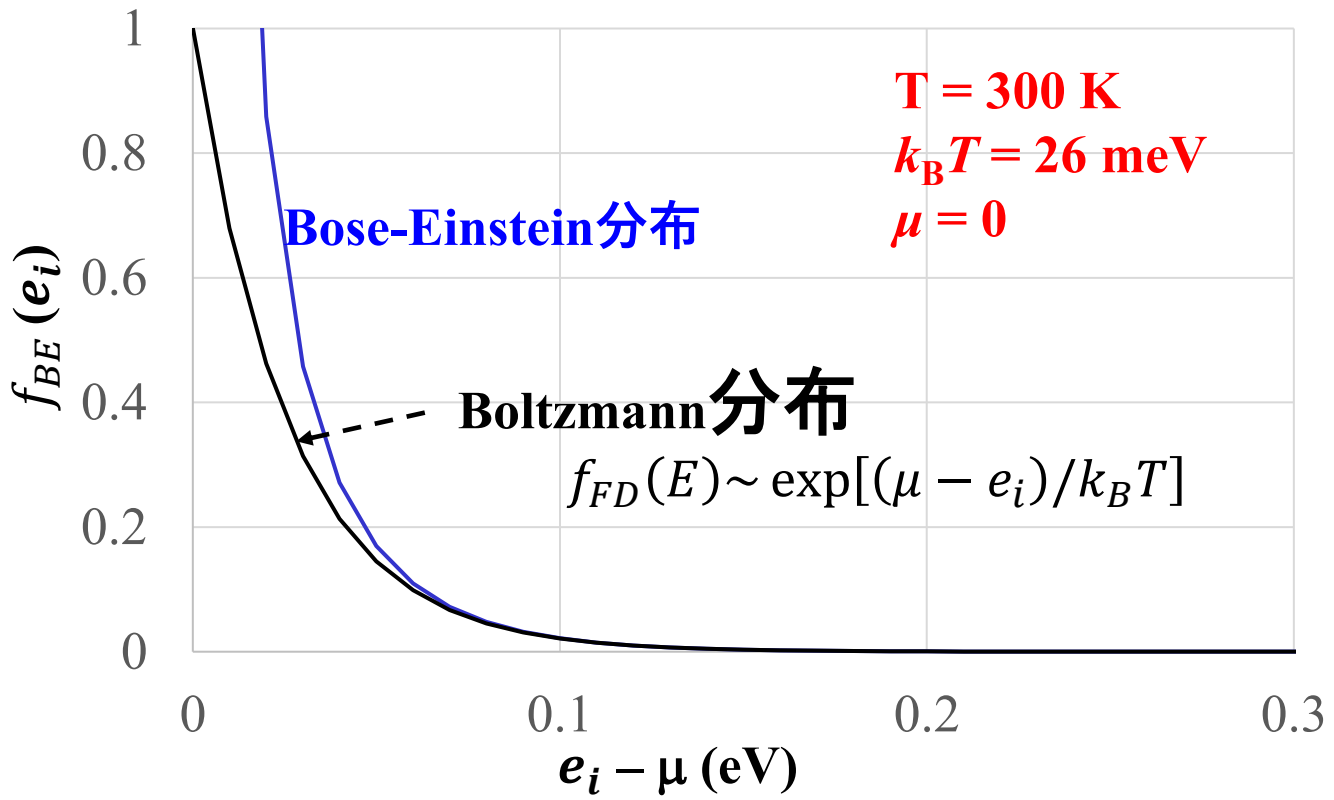
**Bose-Einstein分布:** $$f_{BE}(e_i) = \frac{1}{\exp[(e_i - \mu)/k_B T] - 1}$$

- $e_i \to \mu$ 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: Bose-Einstein分布

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



# 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：

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

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

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

# 化学ポテンシャル μ の決め方

**μ($T$): 化学ポテンシャル** (電子の $\mu(T)$ はフェルミエネルギー $E_F(T)$ と呼ばれる)

**全粒子数 $N$ の条件から決められる**

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

**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**

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

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

**Fermi-Dirac分布、Bose-Einstein分布の場合:**

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

を解く。一般にはコンピュータで数値計算により求める

# 金属の電子密度の計算: プログラム

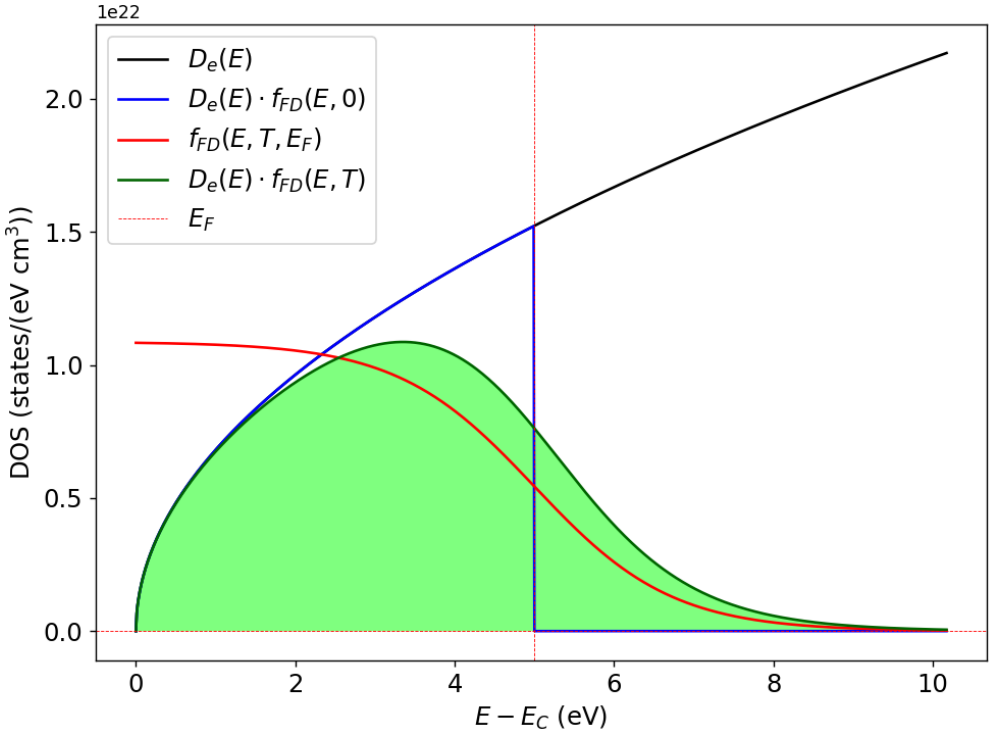
## プログラム: EF-N-metal.py

実行方法:　python EF-N-metal.py 10000 5.0

温度 10,000K、$E_F = 5.0$ eV

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

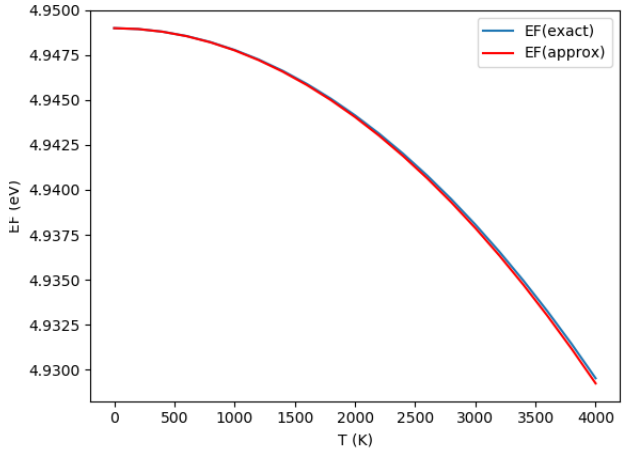
$$N = \int_0^\infty D(e)\,\frac{1}{\exp(\beta(e-\mu))+1}\,de \qquad (8.32)$$




## 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

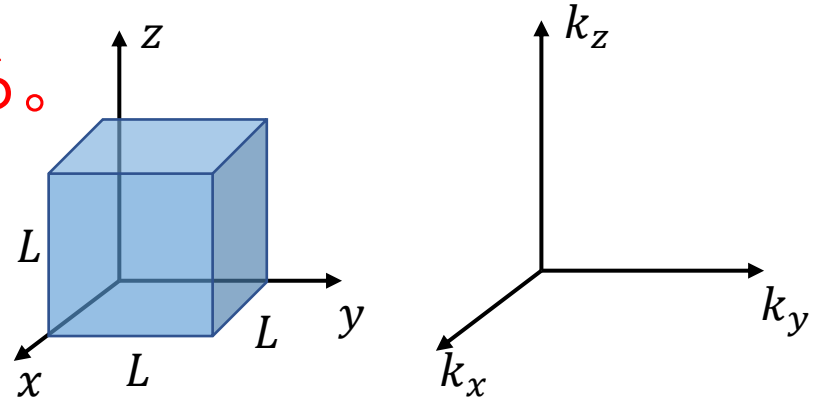


# 古典統計力学の問題はどう解決されたか

- **1状態の位相空間体積 $\nu_\mu$ 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

# 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:**

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

# 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)

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

# 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 |
|---|---|---|
| $\{n_\alpha\}=(2,1,0)$ | $\{n_\alpha\}=(1,1,1)$ | $\{n_\alpha\}=(3,0,0)$ |
| $\varepsilon_3$ —— | $\varepsilon_3$ —— | $\varepsilon_3$ —— |
| $\varepsilon_2$ —— | $\varepsilon_2$ ● | $\varepsilon_2$ —— |
| $\varepsilon_1$ ● | $\varepsilon_1$ ● | $\varepsilon_1$ —— |
| $\varepsilon_0$ ●● | $\varepsilon_0$ ● | $\varepsilon_0$ ●●● |

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

**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**

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

$\varepsilon_\alpha$：1粒子準位のエネルギー
$n_\alpha$：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。

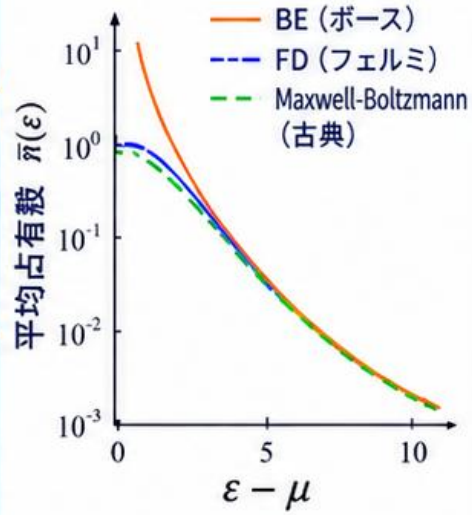
| Fermi-Dirac（フェルミ粒子） | Bose-Einstein（ボーズ粒子） |
|---|---|
| $\varepsilon_2$ ○ | $\varepsilon_2$ —— |
| $\varepsilon_1$ ● 1つの準位に高々1個 | $\varepsilon_1$ ●●● 1つの準位に複数個可能 |
| $\varepsilon_0$ ● | $\varepsilon_0$ ● |
| $\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]+1}$ | $\bar{n}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[\beta(\varepsilon-\mu)]-1}$ |

**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。

# 補足: 量子統計のエントロピー

# フォノンの Helmholtz エネルギー

全粒子数の制限がないフォノンについてHelmholtzエネルギーを導出する場合は、
一つのフォノンモード $q_v$ を $E_n = (n + ½)\hbar\omega_{qv}$ の正準集団と考えると簡単:

分配関数: $Z_{qv} = \exp(-\beta\hbar\omega_{qv}/2) / [1 - \exp(-\beta\hbar\omega_{qv})]$

独立な全モードの分配関数は、各モードの分配関数の積

$Z_{ph} = \Pi_{qv} Z_{qv}$

Helmholtzエネルギー: 体積依存性は $\omega_{qv}(V)$ に入る

$F_{ph}(T, V) = -k_B T \ln Z_{ph} = \Sigma_{qv} \{½\hbar\omega_{qv} + k_B T \ln[1 - \exp(-\hbar\omega_{qv}/k_B T)]\}$

零点振動エネルギー　　有限温度の熱的寄与

# フォノンのエントロピー

**Helmholtzエネルギー: $F_{ph}(T, V) = \Sigma_{qv} \{½\hbar\omega_{qv}(V) + k_B T \ln[1 - \exp(-\hbar\omega_{qv}(V) / k_B T)]\}$**

$x_{q_\nu} = \hbar\omega_{q_\nu}/k_B T$とおいて

$$S_{ph} = -\left(\frac{\partial F_{ph}}{\partial T}\right)_V = k_B \sum_{q_\nu} \left[\frac{x_{q_\nu}}{\exp(x_{q_\nu})-1} - \ln\left[1 - \exp(-x_{q_\nu})\right]\right]$$

平均占有数 $n_{q_\nu} = \frac{1}{\exp(x_{q_\nu})-1}$を使うと

$$S_{ph} = k_B \sum_{q_\nu} \left[(n_{q_\nu} + 1)\ln(n_{q_\nu} + 1) - n_{q_\nu} \ln n_{q_\nu}\right]$$

# 独立な多電子系のエントロピー

**全電子数一定の制限があるため、大正準統計を使うほうが簡単:**

**この状態の大分配関数:** $\boldsymbol{Z_{G,i} = \sum_{n=0,1} e^{\beta n(\mu - e_i)} = 1 + e^{-\beta\varepsilon_i}}$ $\qquad \varepsilon_i = e_i - \mu$

グランドポテンシャル: $\Omega_{G,i} = -k_B T \ln Z_{G,i}$

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} = k_B \ln\left(1 + e^{-\beta\varepsilon_i}\right) + \frac{\varepsilon_i}{T}\frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{1+e^{-\beta\varepsilon_i}}$$

**占有数** $f_i = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{1+e^{-\beta\varepsilon_i}} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon_i}+1}$ **を使うと** $\ln\left(1 + e^{-\beta\varepsilon_i}\right) = -\ln(1-f_i), \frac{\varepsilon_i}{T} = k_B \ln\frac{1-f_i}{f_i}$

$$S_i = -k_B \ln(1-f_i) + k_B f_i \ln\frac{1-f_i}{f_i} = -k_B[f_i \ln f_i + (1-f_i)\ln(1-f_i)]$$

$$\boldsymbol{S_{el} = -k_B \sum_i [f_i \ln f_i + (1-f_i)\ln(1-f_i)]}$$

# いろいろなエントロピー表現

- **Boltzmannエントロピー** $S_B = k_B \ln W$ $W$: 微視的状態の配置数

$$W = \frac{N!}{\prod n_i!} \Rightarrow \ln W = \ln N! - \sum \ln n_i! \cong N \ln N - N - \sum (n_i \ln n_i - n_i)$$

- **Gibbsエントロピー** $S_G \equiv S_B \cong -N k_B \sum p_i \ln p_i$ $p_i = n_i/N$: 占有率
- **Shannonエントロピー (情報エントロピー)**

$$S_S \cong -\sum p_i \ln p_i$$

$p_i$: 事象 $i$ の確率

- **Boltzmann分布** $p_i = \frac{1}{Z}\exp(-e_i/k_B T) \Rightarrow S_G = (U - F)/T$**を復元**

(注: 本講義ではこの関係からBoltzmannの原理 $S_B$ を導出した)

- **FD統計では** $n_i$ **は平均占有数だが、[0,1] なので占有確率に等しい**

$$S_{el} = -N k_B \sum p_i \ln p_i$$

- **BE統計では** $n_i$ **は平均占有数なので、**
  $S_G$**の** $p_i$**に占有率を使うと、Bose粒子のエントロピーに等しくなる**

# 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

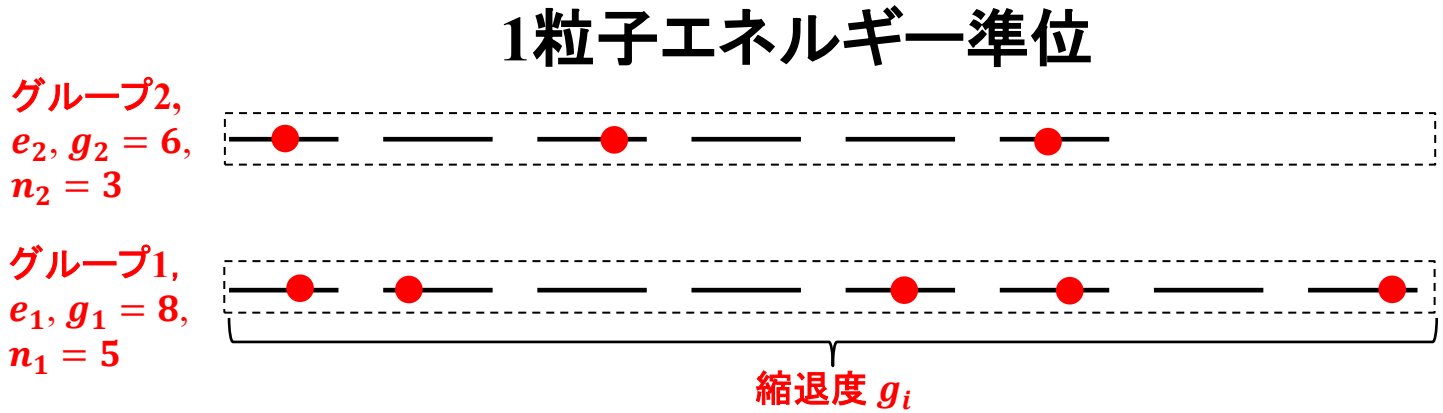
仮定: 他の電子の配置が一電子状態に影響を与えない　: 電子相関が弱い

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)

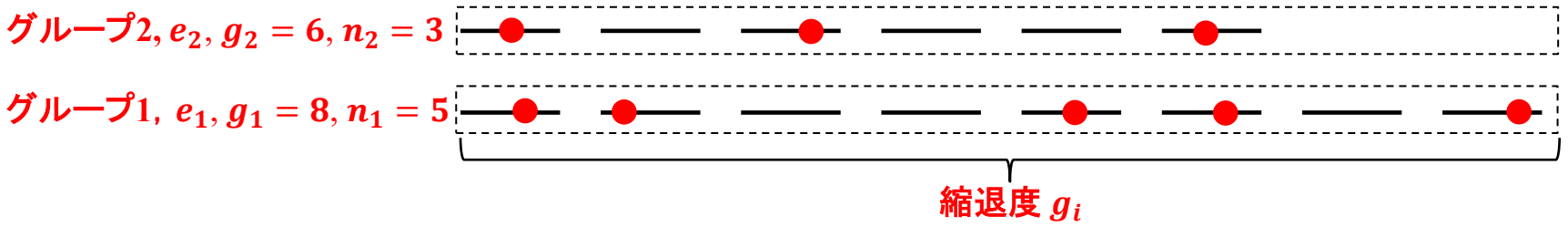
$e_i$ : エネルギー

$g_i$: 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

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

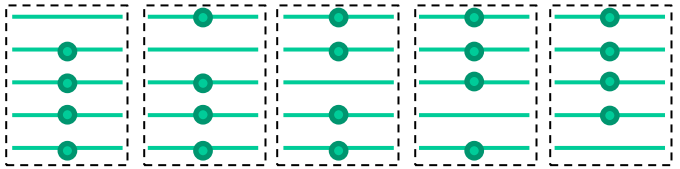
全グループの配置数: $W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$ (7.11)

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

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

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　$E = \sum_i n_i e_i$

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

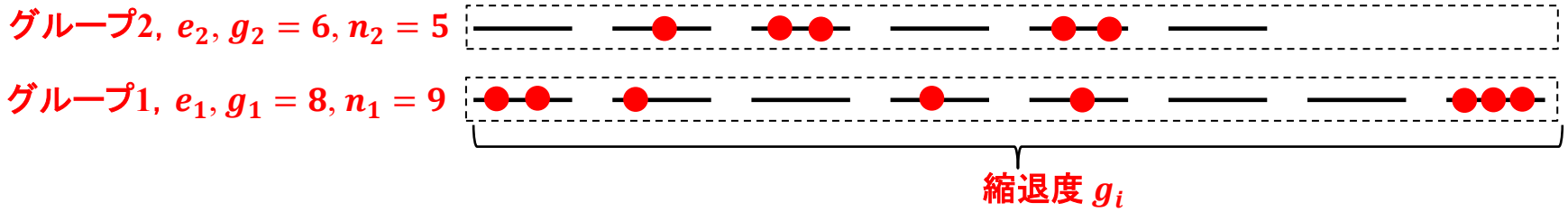
$$\frac{\partial}{\partial n_i} L = -\ln n_i - 1 + \ln(g_i - n_i) + 1 - \alpha - \beta e_i = \ln \frac{(g_i - n_i)}{n_i} - \alpha - \beta e_i = 0$$

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

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

# 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

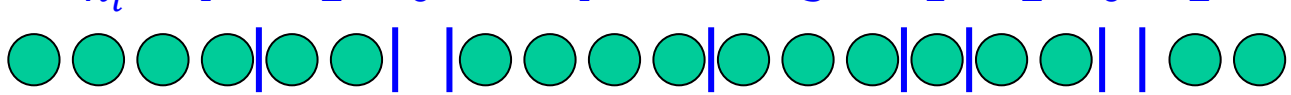
$g_i$個の準位に$n_i$個を配置する (同じ準位に複数配置できる)

＝＞ $n_i$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:** $\boldsymbol{S = k_B \ln W}$ => $\boldsymbol{\beta = \frac{1}{k_B T}}$

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

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