最終回　統計力学の枠組み（考え方のあらすじ）

１．アンサンブル（多数の粒子の集団）

[E, N, V]を固定した集団＝ミクロカノニカル集合
[T, N, V] E の代わりに T を固定＝カノニカル集合
[T, m, V] N の代わりにmを固定＝グランドカノニカル集合
その他、[E, N, P], [E, m, V], [E, m, P], [T, N, P], [T, m, P]の合計８つ。

２．ミクロカノニカル集合― E を指定した集団（みんな同じ E を持ち、粒子数は確定）

エントロピー$S(E)=k_{\mathrm{B}}\log W$　（W の各状態は等確率で実現≡等重率の原理）

☆熱力学への道：$\partial S/\partial E=1/T$，$F=E-TS$, etc.

３．エントロピーの式$S=k_{\mathrm{B}}\log W$ の一般化

等重率の原理より$W=P_i^{-1}$なので $S=k_{\mathrm{B}}\log\frac{1}{P_i}\cdot\overbrace{\sum_i P_i}^{=1}=-k_{\mathrm{B}}\sum_i P_i\log P_i$　（P_{i} は各状態の起こる確率）

４．カノニカル集合―温度 T の熱浴と接した集団（粒子によって E は異なるが、粒子数は確定）

色々なエネルギーを持つ状態が確率 $P_i\propto e^{-bE_i}$ で混じっている
$\because S=-k_{\mathrm{B}}\sum_i P_i\log P_i$ が極大値をとる確率分布。但し、$\sum_i P_i=1$，$\sum_i E_iP_i=E$

５．カノニカル集合の分配関数と熱力学

分配関数 $Z=\sum_i e^{-bE_i}$　但し$\{\,i\,\}$は全てのエネルギの状態を網羅

☆熱力学への道：$F=-k_{\mathrm{B}}T\log Z$

★古典統計の問題（粒子が触れ合わない）は大抵、カノニカルで解けば良い。

６．グランドカノニカル集合：温度 T の熱浴、化学ポテンシャルm の粒子溜と接した集団

エネルギーE_i、粒子数 N_i の状態が確率 $P_i\propto e^{-b(E_i-mN_i)}$で混じっている
$\because S=-k_{\mathrm{B}}\sum_i P_{\mathrm{i}}\log P_i$ が極大となる分布。但し$\sum_i P_i=1$，$\sum_i E_iP_i=E$，$\sum_i N_iP_i=N$

７．化学ポテンシャル 〜 いごこちの悪さ(m が大きいと粒子はみんな出て行く)

８．グランドカノニカル集合の大分配関数と熱力学

分配関数 $Z_{\mathrm{G}}=\sum_i e^{-b(E_i-mN_i)}$　但し$\{\,i\,\}$は全てのエネルギ・粒子数の状態を網羅

☆熱力学への道：$PV=k_{\mathrm{B}}T\log Z_{\mathrm{G}}$，$F=G-PV=Nm-k_{\mathrm{B}}T\log Z_{\mathrm{G}}$

(グランドカノニカルを古典統計で使うことはめったにない)

９.古典統計と量子統計

量子統計：「エネルギーe_{i} を持つ粒子が n_{i} 個」≡粒子数表示
粒子は全く区別しない。例）三準位の場合、(1,1,1)と(0,0,3) は同確率で起こる
古典統計：「i 番目の粒子のエネルギーが e_{i}」

１０．粒子数表示による大分配関数（大分配関数が計算しやすいので採用しただけ）

$$Z_{\mathrm{G}}=\sum_i e^{-b(E_i-mN_i)}=\sum_{\substack{N=\\0,1,2,\cdots\infty}}e^{bmN}\sum_{\substack{n_0+n_1+n_2+\cdots+n_W\\=N}}e^{-b\,(n_0e_0+n_1e_1+n_2e_2+\cdots+n_W)}=\sum_{n_1}e^{-b(e_1-m)n_1}\sum_{n_2}e^{-b(e_2-m)n_2}\cdots\sum_{n_W}e^{-b(e_W-m)n_W}$$

・フェルミオン（n_i=0〜1）　$Z_{\mathrm{G}}=\left(1+e^{-b(e_1-m)}\right)\left(1+e^{-b(e_2-m)}\right)\cdots\left(1+e^{-b(e_W-m)}\right)$

・ボソン（n_i=0〜∞）　$Z_{\mathrm{G}}=\left(1+e^{-b(e_1-m)}\right)^{-1}\left(1+e^{-b(e_2-m)}\right)^{-1}\cdots\left(1+e^{-b(e_W-m)}\right)^{-1}$

１１. 平均の粒子数

グランドカノニカル集合での状態の出現確率 $P_s = e^{-b(E_s - m N_s)} / Z_G$ **より平均粒子数を直接計算**

$$\langle n_i \rangle = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \sum_{n_W} P(n_1, n_2, \cdots, n_W) n_i = \sum_{n_i} e^{-b(e_i - m) n_i} n_i \Big/ \sum_{n_i} e^{-b(e_i - m) n_i} = \begin{cases} \left(e^{b(e_i - m)} + 1\right)^{-1} & \text{Fermion} \\ \left(e^{b(e_i - m)} - 1\right)^{-1} & \text{Boson} \end{cases}$$

★量子統計の問題（粒子が触れ合う）は、大抵、この平均粒子数(占有数)を使って計算。

１２. 化学ポテンシャルと平均粒子数（この式から m **が決まる）**

平均粒子数（定数） $N = \sum_j \dfrac{1}{e^{b(e_j - m)} - 1} = \dfrac{1}{e^{b(0-m)} - 1} + \dfrac{1}{e^{b(e_1 - m)} - 1} + \dfrac{1}{e^{b(e_2 - m)} - 1} + \cdots$

但し、縮退がある場合は、縮退度の数だけ重ねて和を取る。

１３. 状態密度＝ 等しいエネルギーを持っている異なる状態の個数（＝縮退度数）

$D(e) \equiv \Delta n / \Delta e$　(**エネルギー範囲** Δe **内の状態数を** Δn **とする**)

１４. 積分状態密度（計算しやすいので、これを先に求めることが多い）

$\mathrm{N}(e) = e$ **以下のエネルギーを持つ状態数。** $D(e) = d\mathrm{N}(e)/de$

１５. ［状態密度の例］二次元の金属板に閉じ込められた自由電子

$\mathrm{N}(e) =$ ［$e > \dfrac{\hbar^2}{2m}\left(\dfrac{2p}{L}\right)^2 \left(n_x^2 + n_y^2\right)$ **を満たす** $\left(n_x, n_y\right)$ **の組み合わせの数**］ $= p\left(\dfrac{L\sqrt{2me}}{2p\hbar}\right)^2$

$\therefore D(e) = d\mathrm{N}(e)/de = L^2 m / 2p\hbar^2$　**但し、スピン縮退があれば 2S+1 倍する。**

１６. ［状態密度の例］二次元調和振動子

$\mathrm{N}(e) =$ ［$e > \hbar w\left(n_x + n_y\right)$ **を満たす** $\left(n_x, n_y\right)$ **の組み合わせの数**］ $= \frac{1}{2}(e/\hbar w)^2$

$\therefore D(e) = d\mathrm{N}(e)/de = e/\hbar^2 w^2$

１７. ［状態密度の例］二次元の面内に閉じ込められた電磁波の定在波（ $E = cp = c\hbar k$ **）**

$\mathrm{N}(e) =$ ［$e > c\hbar \frac{p}{L}\sqrt{n_x^2 + n_y^2}$ **を満たす** $\left(n_x, n_y\right)$ **の組み合わせの数**］ $= 2 \cdot \frac{1}{4} \cdot p\left(Le / c\hbar p\right)^2$

$\therefore D(e) = d\mathrm{N}(e)/de = e L^2 / c^2 \hbar^2 p$　　**注）光や格子振動など粒子もどきは、粒子数不定で** $m = 0$

１８. 状態密度を使った平均粒子数の計算（スピン縮退は D **に含めてあるとする）**

$$N = \int_0^\infty f(e) D(e)\, de = \begin{cases} \text{Fermion}: \text{フェルミ縮退} \Rightarrow m(T=0) \equiv E_\mathrm{F} \text{ が} \propto n^{2/3} \text{でどんどん上がる} \\ \qquad E_\mathrm{F} = \hbar^2 k_\mathrm{F}^2 / 2m \text{ 〜数万度, フェルミ波数 } k_\mathrm{F} = \sqrt[3]{3p^2 n} \\ \text{Boson}: \text{ボースアインシュタイン凝縮} \Rightarrow \text{低温で多くの粒子が基底状態} \\ \qquad \text{変数変換 } x \equiv be,\ f_\mathrm{B} \text{ の分母を展開, } m \to 0 \text{ で収束すれば凝縮} \end{cases}$$

１９. 状態密度を使った平均エネルギーの計算

$E = \int_0^\infty f(e) D(e) e\, de$

☆熱力学への道： $C = \partial E/\partial T$, $P = \partial E/\partial V$,　$F = G - PV = Nm - k_\mathrm{B} T \log Z_\mathrm{G}$, *etc.*

２０. ゾンマーフェルトの公式（フェルミオンの有限温度での近似式）

$\int_0^{+\infty} f(e)\, g(e)\, de = -\int_0^{+\infty} f'(e)\, G(e)\, de \approx G(m) + \frac{p^2}{6} G''(m)\, k_\mathrm{B}^2 T^2$　**但し、** $g = G'$

　　　$g = D$ **ならば全粒子数** N**、** $g = eD$ **ならば全エネルギー** E **が計算される。**

２１. 高温かつ低密度での振る舞い（スカスカなので粒子が触れ合わなくなる⇒古典統計）

ボソン・フェルミオンともに $m \to -T \log T$ **と負になるので、** $f_\mathrm{B} = f_\mathrm{F} \approx e^{-b(e - m)} =$ **ボルツマン分布**