

## § 14 フェルミ分布およびボーズ分布

同種粒子系におけるフェルミ・ディラック分布とボーズ・AINシュタイン分布については § 10-2-1 で簡単に述べた。ここでは同種粒子から成る理想気体について、もう少し立ち入った議論を補足する。その為に、多粒子系に対する「粒子数表示法」を導入し、これを § 9-2, 3, 4 で述べた大正準分布と結びつける。そこから、フェルミ・ディラック分布、ボーズ・AINシュタイン分布（以後はフェルミ分布、ボーズ分布と記す）の具体的な形が明らかになる。これらの量子統計は以下の問題、1) 高温では、フェルミ分布とボーズ分布の違いは意味を失い、両者はボルツマン分布に一致すること、2) 極低温で金属自由電子が示す量子効果、3) 金属自由電子の熱容量への寄与、4) 高温の金属から電子が飛び出してくる現象（熱電子の放出）、5) 極低温における液体  ${}^4\text{He}$  の挙動、などに応用され、その物質科学的意味が明確になる。

### 14-1) 量子状態の粒子数表示と正準分配関数

同種粒子から成る多粒子系では、個々の粒子は区別できない為、各粒子がどのような量子状態にあるかを議論すること自体に意味がない。しかし、1粒子の量子状態の方は識別可能と考えるので、そのような1粒子量子状態に番号  $r$  を付け、 $r$  番目の1粒子量子状態を占めている粒子数を  $n_r$  として、占有粒子数  $n_r$  を  $r$  の順番に横に並べた一つの数列、

$$\{i\} = (n_0, n_1, n_2, \dots, n_r, \dots) \quad (1)$$

を用いて、粒子系全体の量子状態  $\{i\}$  を考えることができる。これは多粒子系全体の一つの量子状態  $\{i\}$  の粒子数表示 (number representation) と呼ばれる。同種粒

子から成る多粒子系の理論は「第二量子化 (second quantization) の方法」で扱われる。粒子数表示はその出発点である。ここでは粒子数表示の理解で十分とするが、第二量子化の方法全体について理解したければ、量子力学の教科書<sup>3 4, 77, 76)</sup>を参照されたい。

§ 10-2-1 で述べたように、フェルミ粒子では、同一の 1 粒子量子状態を占める粒子数には、

$$n_r = 0, 1 \quad (2)$$

の制限がある。同種多粒子系の 2 個以上の粒子が同一の 1 粒子量子状態を占めることは出来ない。しかし、ボーズ粒子は、

$$n_r = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (3)$$

の全ての非負整数を取ることが出来る。粒子系の全粒子数を  $N$  とし、粒子数表示を使うと、

$$N = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_r + \dots = \sum_r n_r \quad (4)$$

また、粒子系全体の一つの量子状態{i}のエネルギーは、r 番目の 1 粒子量子状態のエネルギーを  $\varepsilon_r$  とすると、

$$E_i = \varepsilon_0 n_0 + \varepsilon_1 n_1 + \varepsilon_2 n_2 + \varepsilon_3 n_3 + \dots + \varepsilon_r n_r + \dots = \sum_r \varepsilon_r n_r \quad (5)$$

である。

一方、この多粒子系に対する分配関数  $Z$  は、正準分布の原理により、

$$Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T) \quad (6)$$

である。この和は、区別できる粒子系全体の量子状態{i}のエネルギー  $E_i$  の全てに適用される。これに粒子数表示の(5)を用いると、次のように表現される：

$$Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T) = \sum_{\substack{n_0 \\ (n_0 + n_1 + n_2 + \dots = N)}} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \exp\left(-\frac{1}{k_B T} \sum_r \varepsilon_r n_r\right) \quad (7)$$

この多重和では、占有数  $n_r$  の異なる組  $(n_0, n_1, n_2, \dots, n_r, \dots)$  の全てにわたって和を取る。そして、多重和の記号の下に書かれた条件  $n_0 + n_1 + n_2 + \dots = N$  は、全粒子数が  $N$  であることを示しており、これはその多重和が実行される際の拘束条件である。(7) は正準分布の考え方へ従う分配関数であるが、

$n_0 + n_1 + n_2 + \dots = N$  の拘束条件があるため、異なる占有数  $(n_0, n_1, n_2, \dots, n_r, \dots)$  についての和は、相互に独立ではない。即ち、残念ながら、(7)の右辺は、

$$= \left( \sum_{n_0} (e^{-\varepsilon_0/k_B T})^{n_0} \right) \cdot \left( \sum_{n_1} (e^{-\varepsilon_1/k_B T})^{n_1} \right) \cdot \left( \sum_{n_2} (e^{-\varepsilon_2/k_B T})^{n_2} \right) \dots \quad (8)$$

と、(8)右辺のような独立な和の積の形には出来ない。その為、我々は(7)の近似とし Boltzmann 分布を用いこれに対処してきた。しかし、低温では、Sackur-Tetrode の式は破綻し (§ 6-3-5)，Boltzmann 分布の近似も低温での軽質量の粒子系（電子気体や He）では破綻する (§ 10-2-2)。従って、近似を使わずに(7)の多重和を実際に求めるには工夫が必要となる。その為の工夫とは、次で述べる「同種多粒子系に対する粒子数表示」と § 9-2, 3, 4 で述べた「大正準 (grand canonical) 分配関数」を結合することである。大正準分配関数がその力を発揮する。

## 14-2) 量子理想気体に対する大正準分配関数 $\Xi(T, \mu, V)$

(7)の正準分配関数  $Z$  に  $\exp(\frac{N\mu}{k_B T})$  を掛けて、これを  $N$  についての 0 から  $\infty$  まで の和を取れば、正準分配関数  $Z(T, V, N)$  は大正準分配関数  $\Xi(T, \mu, V)$  に変換される。

大正準分布の分配関数（T-μ分配関数）は、次のように定義される：

$$\begin{aligned}\Xi(T, \mu, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} \int_{E=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E - N\mu}{k_B T}\right) \Omega(E, V, N) dE \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} Z(T, V, N) \exp\left(\frac{N\mu}{k_B T}\right)\end{aligned}\quad \text{§ 9-2(35)}$$

$Z(T, V, N)$  は(7)のことであり、 $n_0 + n_1 + n_2 + \dots = N$  の拘束条件のもと、占有数  $n_r$  の異なる組  $(n_0, n_1, n_2, \dots, n_r, \dots)$  の全てにわたって和を取り、さらに、これらの和に  $\exp\left(\frac{N\mu}{k_B T}\right)$  を掛け、 $N$  について 0 から  $\infty$  までの和を取る。その結果が大正準分配関数  $\Xi(T, \mu, V)$  となる。この変換の過程で、実は、「独立な和の積」の形が実現している。これを確認しよう。

(4)の関係より、

$$\exp\left(\frac{N\mu}{k_B T}\right) = \exp\left[\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \sum_r n_r\right] \quad (9)$$

であることに注意して、正準分配関数  $Z$  に  $\exp\left(\frac{N\mu}{k_B T}\right)$  を掛けるが、この掛算は  $N$

に関する和を実行する前に行わねばならないので、(9)を使う：

$$\begin{aligned}Z \cdot \exp\left(\frac{N\mu}{k_B T}\right) &= \exp\left(\frac{N\mu}{k_B T}\right) \sum_i \exp(-E_i/k_B T) \\ &= \sum_{\substack{n_0 \\ (n_0 + n_1 + n_2 + \dots = N)}} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \sum_r n_r (\varepsilon_r - \mu)\right]\end{aligned}\quad (10)$$

この(10)の両辺について  $N$  に関する和を取ることで、大正準分配関数を求めると、

$$\begin{aligned}\Xi(T, \mu, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} Z \cdot \exp\left(\frac{N\mu}{k_B T}\right) \\ &= \sum_{n_0} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \exp\left[-\frac{1}{k_B T} \sum_r (\varepsilon_r - \mu) n_r\right] \\ &= \sum_{n_0} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \prod_r e^{-n_r (\varepsilon_r - \mu)/k_B T}\end{aligned}\quad (11)$$

となる。  $N$  に関する和を取ることで、異なる  $N$  の全ての場合を網羅することになる。その結果、(10)に付けていた個別の拘束条件  $n_0 + n_1 + n_2 + \dots = N$  は不要となり、以下のように「和の積」に等しくなる。

$$\begin{aligned}\Xi(T, \mu, V) &= \left( \sum_{n_0} [e^{-(\varepsilon_0 - \mu)/k_B T}]^{n_0} \right) \cdot \left( \sum_{n_1} [e^{-(\varepsilon_1 - \mu)/k_B T}]^{n_1} \right) \cdot \left( \sum_{n_2} [e^{-(\varepsilon_2 - \mu)/k_B T}]^{n_2} \right) \cdots \\ &= \left( \sum_{n_0} [e^{-n_0(\varepsilon_0 - \mu)/k_B T}] \right) \cdot \left( \sum_{n_1} [e^{-n_1(\varepsilon_1 - \mu)/k_B T}] \right) \cdot \left( \sum_{n_2} [e^{-n_2(\varepsilon_2 - \mu)/k_B T}] \right) \cdots \\ &= \prod_r \sum_n e^{-n(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}\end{aligned}\quad (12)$$

結局は、 $(n_0, n_1, n_2, \dots, n_r, \dots)$  のそれぞれの  $n_r$  について全ての可能な値の和をとり、その後でそれらの積を作ることに等しい。具体例を付録 9 に示すので、確認されたい。

(12) の  $\sum_n e^{-n(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}$  については、フェルミ粒子では占有数に条件(2)が付随しているので、 $n=0, n=1$  の項のみとなる。

$$\sum_n e^{-n(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} = \sum_{n=0}^1 [e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}]^n = 1 + e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}$$

故に、フェルミ粒子に対する大正準分配関数は、

$$\Xi = \prod_r (1 + e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}) \quad (13)$$

である。一方、ボーズ粒子では占有数の条件(3)により、 $n=0, 1, 2, 3, \dots, \infty$  となるので、

$$\sum_n e^{-n(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} = \sum_{n=0}^{\infty} [e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}]^n = \frac{1}{1 - e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}}$$

ただし、 $e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} < 1$  の条件を置いていることに留意されたい。この正当性については後に言及する。従って、ボーズ粒子に対する大正準分配関数は、

$$\Xi = \prod_r \frac{1}{1 - e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}} \quad (14)$$

となる. (13)と(14)の大正準分配関数は, 一つにまとめることができる.

$$\Xi = \prod_r (1 \pm e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T})^{\pm 1} \quad (15)$$

$+$ の符号はフェルミ粒子,  $-$ の符号はボーズ粒子に, それぞれ対応する.

では, ボルツマン統計に従う粒子系 (ボルツマン粒子系) の大正準分配関数はどのように表現できるだろうか?  $N$  粒子系の正準分配関数  $Z$  を次のように変換すれば良い.  $N$  粒子系の正準分配関数  $Z$  は, 1 粒子分配関数  $z$  を用いて,

$$Z = \left(\frac{1}{N!} z^N\right) \text{ であるから (§ 10-1) ,}$$

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} Z \cdot e^{(\mu N / k_B T)} = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{1}{N!} z^N\right) e^{(\mu N / k_B T)} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} [z \cdot \exp(\mu / k_B T)]^N = e^{z \cdot \exp(\mu / k_B T)} \end{aligned} \quad (16)$$

最後の等式では,

$$e^x = 1 + x + \frac{1}{2!} x^2 + \cdots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} x^n \quad (17)$$

を使っている. (16)の 1 粒子分配関数  $z$  は,  $z = \sum_r \exp(-\varepsilon_r / k_B T)$  であるから, これを更に代入して

$$\begin{aligned} \Xi &= e^{\exp(\mu / k_B T) \sum_r \exp(-\varepsilon_r / k_B T)} = e^{\sum_r \exp[-(\varepsilon_r - \mu) / k_B T]} \\ &= \prod_r e^{\exp[-(\varepsilon_r - \mu) / k_B T]} \end{aligned} \quad (18)$$

となる. これがボルツマン粒子系の大正準分配関数である. 「指数関数の指数関数の積」になっているが, これがフェルミ粒子とボーズ粒子の大正準分配関数 (13)と(14)または(15)に対比すべき表現である. これらの対比を考えよう.

(18)で, もし, 基底状態の  $\varepsilon_0$  に関して,

$$\exp[-(\varepsilon_0 - \mu)/k_B T] \ll 1 \quad (19)$$

が成立すると、これは  $(\varepsilon_0 - \mu)/k_B T \gg 1$  を意味するから、 $\varepsilon_r \geq \varepsilon_0$  の励起状態に対しても、 $(\varepsilon_r - \mu)/k_B T \gg 1$  であり、 $\exp[-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T] \ll 1$  が成立する。故に、(18)右辺は、指数関数の級数展開 (17)から、

$$e^{\exp[-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T]} \approx 1 + \exp[-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T] \quad (20)$$

となる。従って、ボルツマン粒子系の大正準分配関数は、

$$\Xi = \prod_r e^{\exp[-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T]} \approx \prod_r (1 + e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}) \quad (21)$$

となり、これはフェルミ粒子に対する大正準分配関数 (13)に一致する。一方、ボーズ粒子に対する大正準分配関数(14)は、 $\exp[-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T] \ll 1$  の条件から、

$|x| \ll 1 \rightarrow \frac{1}{1-x} = (1-x)^{-1} \approx 1+x$  と近似出来るので、 $x = e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}$  とすれば、

$$\Xi = \prod_r \frac{1}{1 - e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}} \approx \prod_r (1 + e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}) \quad (22)$$

とやはり(21)と同じになる。以上より、 $\exp[-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T] \ll 1$  の条件があれば、フェルミ粒子であれボーズ粒子であれ、その大正準分配関数は、ボルツマン粒子の大正準分配関数に等しくなる。この条件は(14)のボーズ粒子系に対する大正準分配関数を求めた際の条件  $e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} \ll 1$  を満足している。では、 $\exp[-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T] \ll 1$  の条件は何を意味するのであろうか？ これは、ボルツマン分布を導いた条件：「1粒子エネルギー準位  $\varepsilon_r$  を占有する平均粒子数  $\bar{n}_r$  が非常に小さい」との条件（§ 6-3-4）である。これを次ぎに確認してみよう。

### 14-3) 準位 $\varepsilon_r$ の平均占有粒子数 $\bar{n}_r$

§ 9-2 で確認したように、大正準分布によれば、粒子数 N のアンサンブル平均は、

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi(T, \mu, V)} \sum_{N=0}^{\infty} N \cdot Z(T, V, N) \exp\left(\frac{N\mu}{k_B T}\right) = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi(T, \mu, V) \quad \text{§ 9-2 (36)}$$

で与えられる。一方、フェルミ粒子とボーズ粒子の大正準分配関数は

$$\Xi = \prod_r (1 \pm e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T})^{\pm 1} \quad (15)$$

で、ボルツマン粒子の大正準分配関数は

$$\Xi = \prod_r e^{\exp[-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T]} \quad (18)$$

であるから、それぞれの場合について § 9-2 (36) の右辺が具体的に得られる。

一方、全粒子数は、粒子数表示(4)により、

$$N = n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_r + \dots = \sum_r n_r \quad (4)$$

であるから、§ 9-2 (36) と (4) は等置できる。これより「1 粒子エネルギー準位  $\varepsilon_r$  を占有する平均粒子数  $\bar{n}_r$ 」を容易に求めることができる。

i) フェルミ粒子の場合、

$$\langle N \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_r \ln[1 + e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}] = \sum_r \frac{e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}}{1 + e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}} \quad (23)$$

(4) と比べることにより、フェルミ粒子が「準位  $\varepsilon_r$  を占有する平均粒子数  $\bar{n}_r$ 」は、

$$\bar{n}_r = \frac{e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}}{1 + e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} + 1} \quad (24)$$

となる。(24) はフェルミ分布関数と呼ばれる。

ii) ボゾン粒子では、

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_r \ln\left[\frac{1}{1 - e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}}\right] \\ &= \sum_r \left\{ -\frac{1 - e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}}{(1 - e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T})^2} \cdot [-e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}] \right\} = \sum_r \frac{e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}}{1 - e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}} \end{aligned} \quad (25)$$

(4)との比較から、ボゾン粒子が「準位  $\varepsilon_r$  を占有する平均粒子数  $\bar{n}_r$ 」は、

$$\bar{n}_r = \frac{e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}}{1 - e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} - 1} \quad (26)$$

である. (26)がボーズ分布関数である.

iii) ボルツマン粒子の場合は,

$$(18) \text{により}, \quad \ln \Xi = \sum_r \ln e^{\exp[-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T]} = \sum_r e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} \quad \text{だから},$$

$$\langle N \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_r e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} = \sum_r e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} \quad (27)$$

(4)との比較から, 「準位  $\varepsilon_r$  を占有する平均粒子数  $\bar{n}_r$ 」は,

$$\bar{n}_r = e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}} \quad (28)$$

である. (24), (26), (28)から, 何れの同種粒子系でも,  $e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}$  が「準位  $\varepsilon_r$  を占有する平均粒子数  $\bar{n}_r$ 」を決めることが判る. そして,  $e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} \ll 1$  の条件があれば, 「1粒子エネルギー準位  $\varepsilon_r$  を占有する平均粒子数  $\bar{n}_r$ 」は, フェルミ粒子でもボゾン粒子でも,

$$\bar{n}_r(\text{Fermi}) \approx \bar{n}_r(\text{Bose}) \approx \bar{n}_r(\text{Boltzmann}) \approx e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} \ll 1 \quad (29)$$

と, 同じようにボルツマン分布の場合に等しい. 即ち,  $e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} \ll 1$  の条件があれば, フェルミ粒子かボゾン粒子かの違いは実質的意味を失い, 全て, ボルツマン分布と考えて良い. 事実上, 低温・常温での電子気体や極低温での凝縮ヘリウムの問題を除けば,  $e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} \ll 1$  は実現する(§ 10-2). この条件をボルツマン分布の側から考えると, 「1粒子エネルギー準位  $\varepsilon_r$  を占有する平均粒子数  $\bar{n}_r$  が非常に小さい」とは, 二つ以上の粒子が同一の一粒子エネルギー準位を占める確率(多重占有の確率)は非常に小さいことを意味しているので, 事実上, 各粒子が独立に一粒子エネルギー準位を占めるとのボルツマン分布則が成立す

る (§ 6-3-4). 「1粒子エネルギー準位 $\varepsilon_r$ を占有する平均粒子数 $\bar{n}_r$ 」を与える粒子分布関数のことを, フェルミ分布関数, ボーズ分布関数と呼び, まとめて,  $f(\varepsilon_r)$ と表現することが多い. (24), (26)から,

$$f(\varepsilon_r) = \frac{e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}}{1 \pm e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} \pm 1} \quad (30)$$

+はフェルミ分布関数, -はボーズ分布関数である. ボルツマン分布関数は,

$$f(\varepsilon_r) = e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}} \quad (31)$$

である.

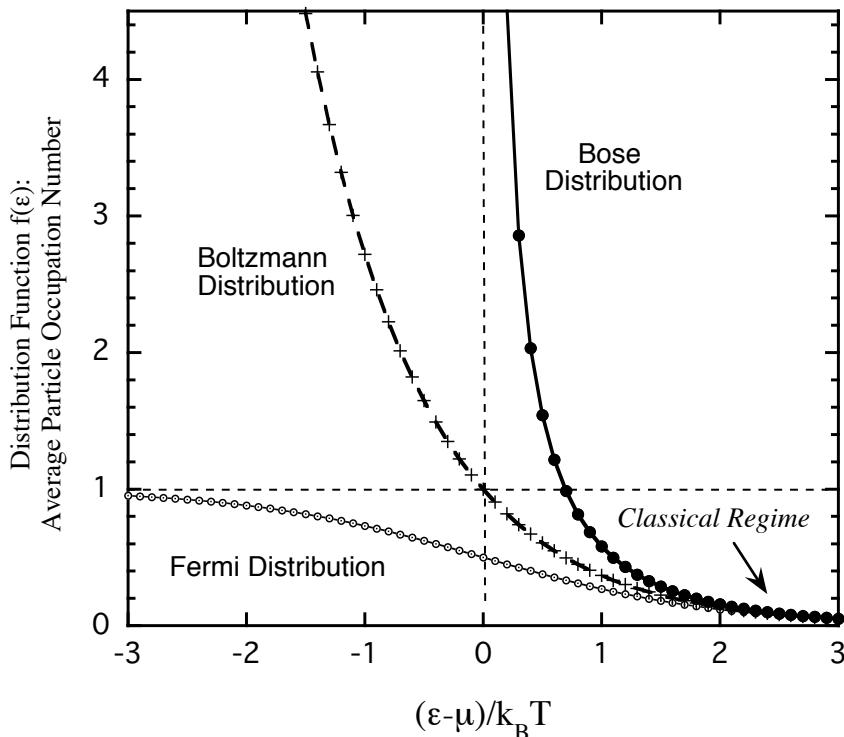


図 14-1. 「1粒子エネルギー準位 $\varepsilon_r$ を占有する平均粒子数 $\bar{n}_r$ 」を与える粒子分布関数 $f(\varepsilon_r)$ .  $\varepsilon_r$ は連続値として $r$ を略している. フェルミ分布関数, ボーズ分布関数, ボルツマン分布関数, (30) と (31) が描いてある.  $f(\varepsilon_r) \ll 1$ では, 三つの分布関数の値が近似的に等しく, 古典領域 (classical regime) と呼ばれる.  $(\varepsilon_r - \mu)/k_B T \gg 1$ では三つの分布関数の違いがなくなる.

図 14-1 は、フェルミ分布、ボーズ分布、ボルツマン分布の  $f(\varepsilon_r)$  の値を、無次元量の  $(\varepsilon_r - \mu)/k_B T$  に対してプロットした結果である。 $(\varepsilon_r - \mu)/k_B T \gg 1$  では  $e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} \ll 1$  であり、三つの分布関数の値が近似的に等しく、古典領域 (classical regime) と呼ばれる。これは、後に説明することになるが(§ 15)，化学ポテンシャル  $\mu$  が温度上昇に伴い急速に低下することによる。また、 $(\varepsilon_r - \mu)/k_B T < 0$  では、フェルミ分布関数は  $f(\varepsilon_r) \rightarrow 1$  に漸近する。極低温でのパウリの排他原理による。一方、ボーズ分布関数は、 $(\varepsilon_r - \mu)/k_B T > 0$  のもとで、 $(\varepsilon_r - \mu)/k_B T \rightarrow 0$  の時に発散する。ボーズ・アインシュタイン凝縮に關係する。これらの問題も § 15 で再論する。

## § 14-4 粒子占有数と熱的ドブロイ波長から考えるボルツマン統計

「粒子の平均距離」と「熱的ドブロイ(de Broglie)波長」の関係が

$$\frac{1}{(V/N)^{1/3}} \ll \frac{(2\pi m k_B T)^{1/2}}{h} = \frac{1}{\lambda_T} \quad \text{§ 6-3-5(96)}$$

である時、即ち、左辺側の分母の「粒子の平均距離」が、右辺側分母の「熱的ドブロイ(de Broglie)波長」比べて遙かに大きい時、単原子気体に対して古典論的な粒子性を考えるだけで良いと述べた（§ 6-3-5）。これは粒子占有数の条件

$\bar{n}_r = e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} \ll 1$  とどのように結びつくのであろうか？これを考えることで、ボルツマン統計の意味をさらに明確しよう。

<単位エネルギー当たりの量子状態数：  $\Omega(\varepsilon)$ >

§ 6-3-2 で議論したように、立方体内 ( $V = L^3$ ) に存在する 1 個の自由粒子のエネルギーは、その粒子の量子数を  $(n_x, n_y, n_z)$  とする時、

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{(\pi \hbar)^2}{2mL^2} [(n_x)^2 + (n_y)^2 + (n_z)^2] \quad \text{§ 6-3-2 (70)}$$

である。もし、 $\hbar = h/2\pi$  として  $h$  を使うと、§ 6-3-2 (70) は

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL^2} [(n_x)^2 + (n_y)^2 + (n_z)^2]$$

とも表現出来る。立方体の体積は  $V = L^3$  であるから  $L^2 = V^{2/3}$  であり、

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{(\pi \hbar)^2}{2mV^{2/3}} [(n_x)^2 + (n_y)^2 + (n_z)^2] \quad \text{§ 6-3-2 (71)}$$

と表現できる。 $(n_x, n_y, n_z)$  を固定して、 $V$  を増加させるとエネルギー固有値は低下し、量子数の組の違いに依るエネルギー固有値の違いも小さくなる（§ 8-4 の図 8-1）。熱力学量に対しては、 $V \rightarrow \infty$  の極限を考えるので、§ 6-3-2 (71) のエネル

ギー固有値の違いは小さく、エネルギーは連続的に変化すると考えて良い。

立方体内に存在する1個の自由粒子が取り得る離散的な量子状態について、エネルギーが  $E$  以下である全ての量子状態の数を  $W(0, E)$  とすると、それは  
**§ 6-3-3** にあるように、

$$W(0, E) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{V}{(\pi\hbar)^3} \cdot (2mE)^{3/2} \quad \text{§ 6-3-3-(74-1)}$$

である。これは状態数の積算値であるから、状態密度と微小エネルギー範囲の積である  $\Omega(E)\Delta E$  に直すと、

$$\Omega(E)\Delta E = \frac{dW(0, E)}{dE} \Delta E = \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot E^{1/2} \cdot \Delta E$$

となる。従って、 $E \rightarrow \varepsilon$  と書き直して、立方体内( $V = L^3$ )に存在する1個の自由粒子のエネルギーが微小範囲( $\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$ )にある離散的な量子状態の総数は、

$$\Omega(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \varepsilon^{1/2} \cdot d\varepsilon \quad \text{§ 7-5-2-(30)}$$

である。 $\hbar = h/2\pi$  として  $h$  を使うと、  
**§ 7-5-2-(30)** は

$$\Omega(\varepsilon)d\varepsilon = 2\pi V \cdot \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \varepsilon^{1/2} \cdot d\varepsilon$$

である。  
**§ 7-5-2-(30)** は、内部自由度の問題 (**§ 10**) を議論する前であったので、  
内部自由度の縮退による因子  $g$  (例えば、電子スピニの縮退に由来する  
 $g=2s+1=2$ ) については、考慮されていない。ここでは この因子  $g$  も含めるこ  
とにする。

$$\Omega(\varepsilon)d\varepsilon = g \cdot \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \varepsilon^{1/2} \cdot d\varepsilon \quad (32)$$

となる。単位エネルギー当たりの量子状態数 (状態密度)  $\Omega(\varepsilon)$  は、

$$\Omega(\varepsilon) = g \cdot \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \varepsilon^{1/2} \quad (33)$$

である。この状態密度は、V一定のもとでは、エネルギー値の1/2乗( $\varepsilon^{1/2}$ )に比例して増加する。

### <大正準分布関数の対数( $\ln \Xi$ )>

(15)より、フェルミ粒子とボーズ粒子の大正準分布関数は、

$$\Xi = \prod_r (1 \pm e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T})^{\pm 1} \quad (15)$$

で与えられ、+の符号はフェルミ粒子、-の符号はボーズ粒子に対応する。

従って、この大正準分布関数の対数( $\ln \Xi$ )は、

$$\ln \Xi = \pm \sum_r \ln(1 \pm e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}) \quad (34)$$

となる。既に述べたように、V→∞の極限では、エネルギー固有値 $\varepsilon_r$ の違いは小さく、エネルギーは連続的に変化すると見なして良い。一粒子状態rに関する

(34)右辺の和は、(33)の状態密度  $\Omega(\varepsilon) = g \cdot \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \varepsilon^{1/2}$  も考慮して、エネルギー $\varepsilon$ に関する以下の積分で表現できる。

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \int_0^\infty \left\{ g \cdot \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \varepsilon^{1/2} [\pm \ln(1 \pm e^{-(\varepsilon - \mu)/k_B T})] \right\} d\varepsilon \\ &= \pm g \cdot \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} \ln(1 \pm e^{-(\varepsilon - \mu)/k_B T}) d\varepsilon \end{aligned} \quad (35)$$

となる。そこで積分変数 $\varepsilon$ を次のように変える。

$$x = \varepsilon / (k_B T) \quad (36)$$

これより、

$$\varepsilon^{1/2} d\varepsilon = (x \cdot k_B T)^{1/2} \cdot k_B T \cdot dx = (k_B T)^{3/2} \cdot x^{1/2} \cdot dx$$

となるから、これを(35)に代入して、

$$\ln \Xi = \pm g \cdot \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \int_0^\infty x^{1/2} \ln(1 \pm e^{-x+\mu/k_B T}) dx \quad (37)$$

となる。この積分の前の係数は、

$$\pm g \cdot \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} = \pm g V \cdot 2\pi \cdot \left(\frac{2mk_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (38)$$

である。さらに「熱的ドブロイ(de Broglie)波長」  $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$  を使うと、

$$\left(\frac{2mk_B T}{h^2}\right)^{3/2} = \left(\frac{\sqrt{2mk_B T}}{h}\right)^3 = \frac{1}{(\sqrt{\pi})^3} \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{h}\right)^3 = \frac{(\lambda_T)^{-3}}{(\sqrt{\pi})^3} \quad (39)$$

である。(38)と(39)を(37)に代入すれば、

$$\ln \Xi = \pm \frac{2g \cdot V}{\sqrt{\pi} \cdot (\lambda_T)^3} \cdot \int_0^\infty x^{1/2} \ln(1 \pm e^{-x+\mu/k_B T}) dx \quad (40)$$

となる。これは次のように部分積分を使うともう少し簡単な形になる。

$$\begin{aligned} \int_0^\infty x^{1/2} \ln(1 \pm e^{-x+\mu/k_B T}) dx &= \int_0^\infty \left(\frac{2}{3} x^{3/2}\right)' \ln(1 \pm e^{-x+\mu/k_B T}) dx \\ &= \left[ \frac{2}{3} x^{3/2} \cdot \ln(1 \pm e^{-x+\mu/k_B T}) \right]_{x=0}^{x=\infty} - \int_0^\infty \left(\frac{2}{3} x^{3/2}\right) \frac{(\pm) \cdot (-1) \cdot e^{-x+\mu/k_B T}}{(1 \pm e^{-x+\mu/k_B T})} dx \end{aligned}$$

右辺の第一項は、 $x=0$ でも $0$ 、 $x=\infty$ でも $0$ となるので、第二項のみが残る。

$$\begin{aligned} \int_0^\infty x^{1/2} \ln(1 \pm e^{-x+\mu/k_B T}) dx &= (\pm) \frac{2}{3} \int_0^\infty (x^{3/2}) \cdot \frac{e^{-x+\mu/k_B T}}{(1 \pm e^{-x+\mu/k_B T})} dx \\ &= (\pm) \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{(e^{x-\mu/k_B T} \pm 1)} dx \end{aligned} \quad (41)$$

この結果を(40)に戻せば、(41)との(40)の係数符号は $(\pm) \cdot (\pm) = +$ となるので、この符号は結果的に不要となり、

$$\ln \Xi = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot \frac{g \cdot V}{(\lambda_T)^3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{(e^{x-\mu/k_B T} \pm 1)} dx \quad (42)$$

である。大正準分配関数は、§ 9-3-(58)に示したように、

$$PV = k_B T \ln \Xi \quad \S 9-3-(58)$$

であるから、フェルミ粒子とボーズ粒子の理想気体では、圧力は  $P(T, \mu)$  として

$$P(T, \mu) = \frac{k_B T}{V} \ln \Xi = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot \frac{g \cdot k_B T}{(\lambda_T)^3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{(e^{x-\mu/k_B T} \pm 1)} dx \quad (43)$$

となる。ただし、+の符号はフェルミ粒子、-の符号はボーズ粒子である。理想気体であっても、一般論としては、ボルツマン粒子のように  $P = \frac{N}{V} \cdot k_B T$  ではないことに留意されたい。

### <ボルツマン統計への移行>

(43)はあくまでもフェルミ粒子とボーズ粒子の量子理想気体に対する厳格な表現である。これを基に、ボルツマン統計に移行することを考える。(43)右辺の  $(e^{x-\mu/k_B T} \pm 1) \rightarrow (e^{x-\mu/k_B T})$  と書き換えるだけのことである。

$$\begin{aligned} P(T, \mu) &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot \frac{g \cdot k_B T}{(\lambda_T)^3} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^{x-\mu/k_B T}} dx \\ &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot \frac{g \cdot k_B T}{(\lambda_T)^3} \cdot e^{\mu/k_B T} \int_0^\infty x^{3/2} \cdot e^{-x} dx \end{aligned} \quad (44)$$

この積分は  $y = x^{1/2}$  と置き、以下のように積分できる。

$$\int_0^\infty x^{3/2} \cdot e^{-x} dx = \int_0^\infty y^3 \cdot e^{-y^2} \cdot 2y dy = 2 \int_0^\infty y^4 \cdot e^{-y^2} dy = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$$

ただし、最後の積分は付録 1 の(A1-11)を用いている。従って、

$$P(T, \mu) = \frac{g \cdot k_B T}{(\lambda_T)^3} \cdot e^{\mu/k_B T} \quad (45)$$

である。これを、理想気体の状態方程式  $P = \frac{N}{V} \cdot k_B T$  と等置することが、ボルツマン統計を考えることになるから、

$$\frac{N}{V} = \frac{g}{(\lambda_T)^3} \cdot e^{\mu/k_B T}$$

である。書き直すと、

$$\frac{N}{V \cdot g} \cdot (\lambda_T)^3 = e^{\mu/k_B T} \quad (46)$$

となる。

一方、はじめに述べた§6-3-5(96)の関係は  $\frac{1}{(V/N)^{1/3}} \ll \frac{1}{\lambda_T}$  であるから、この

両辺を3乗して、さらに $(\lambda_T)^3$ を両辺に掛けば

$$\frac{N}{V} \cdot (\lambda_T)^3 \ll 1 \quad (47)$$

である。(46)と対比すると、因子gを別にすれば、

$$\frac{N}{V \cdot g} \cdot (\lambda_T)^3 = e^{\mu/k_B T} \ll 1 \quad (48)$$

であることを意味する。ボルツマン分布(28)では、準位 $\varepsilon_r$ を占有する平均粒子数

$\bar{n}_r = e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}$  である。この分布で、基底状態のエネルギー $\varepsilon_r = \varepsilon_0 \approx 0$ を考える

と、 $\bar{n}_0 = e^{-(\varepsilon_0 - \mu)/k_B T} \approx e^{\mu/k_B T}$  であり、(48)は  $e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} \ll 1$  との一般的な条件と合致

している。即ち、§6-3-5(96)の関係  $\frac{1}{(V/N)^{1/3}} \ll \frac{1}{\lambda_T}$  は、 $e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T} \ll 1$  なるボル

ツマン統計の根拠となる条件と同じであり、それは、実質的にフェルミ粒子と

ボーズ粒子の理想気体の適切な近似となっている。

### <エネルギー範囲 ( $0 \sim k_B T$ ) の量子状態数と全粒子数の比>

ボルツマン統計の意味は、エネルギーが $0 \sim k_B T$ の範囲にある量子状態数を全粒子数と比べることでも明確になる。エネルギーが $0 \sim k_B T$ の範囲にある量子状態数を $W(k_B T)$ とすると、これは(32)を $\varepsilon = 0 \sim k_B T$ で積分したものである：

$$W(k_B T) = \int_0^{k_B T} \Omega(\varepsilon) d\varepsilon = g \cdot \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^{k_B T} \varepsilon^{1/2} \cdot d\varepsilon$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{2}{3} \cdot g \cdot \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \\
&= \frac{4\pi}{3} \cdot g \cdot V \cdot \left(\frac{2mk_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2}
\end{aligned} \tag{49}$$

(39) の「熱的ドブロイ(de Broglie)波長」  $\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$  の関係式を使うと,

$$W(k_B T) = \frac{4\pi}{3} \cdot g \cdot V \cdot \frac{(\lambda_T)^{-3}}{(\sqrt{\pi})^3} = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot g \cdot V \cdot (\lambda_T)^{-3} \tag{50}$$

となる. 従って, エネルギーが  $0 \sim k_B T$  の範囲にある量子状態数  $W(k_B T)$  の全粒子数  $N$  に対する割合は,

$$\begin{aligned}
\frac{W(k_B T)}{N} &= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot g \cdot \frac{V}{N} \cdot (\lambda_T)^{-3} \\
&= \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\left(\frac{N}{g \cdot V} \cdot (\lambda_T)^3\right)} \gg 1
\end{aligned} \tag{51}$$

となる. 最後の不等式は (48)の関係

$$\frac{N}{V \cdot g} \cdot (\lambda_T)^3 = e^{\mu/k_B T} \ll 1$$

に基づく. (51) は, エネルギーが  $0 \sim k_B T$  の範囲にある量子状態数  $W(k_B T)$  は粒子数  $N$  よりも遙かに大きいことを意味する. 即ち, 量子状態数  $W(k_B T)$  は粒子数  $N$  より遙かに大きいので, 多重占有の問題は事実上無視できる. だから, 各粒子が独立に一粒子量子状態を占有すると近似的に考えて良いことになる.

(51) もボルツマン統計が成立する為の条件を表現している.

量子論からすると, 同種粒子系はフェルミ粒子系かボゾン粒子系のどちらかである. だから, 同種粒子系はフェルミ統計とボーズ統計のどちらかに従う. 前節でも「ボルツマン粒子」との表現を使ったが, これは「フェルミ統計とボーズ統計とは独立にボルツマン統計が存在する」と述べている訳ではないことに

注意してほしい。でないと誤解を与える可能性がある。フェルミ粒子系又はボゾン粒子系が、 $\bar{n}_r = e^{-(\epsilon_r - \mu)/k_B T} \ll 1$  の条件、あるいは、§6-3-5(96) や(51)の条件、を満足する時に、ボルツマン統計が成立する。ボルツマン統計は古典論の統計則と呼ばれるが、その基礎はフェルミ粒子系とボゾン粒子系の量子統計にあると理解すべきである。現実性のある同種多粒子系はフェルミ粒子系とボゾン粒子系のどちらかだからである。

ただし、歴史的には、ボルツマン統計則と熱力学の対応関係が初めに理解された。それは量子力学が産声をあげる直前の時期であった為、当時の公認力学理論は今日では古典力学と呼んでいるものであった。しかし、20世紀前半に量子力学の考え方方が確立すると、ボルツマン統計則の意味も、量子統計則の広い枠組み中に位置づけられることになった。§2-3 の最後で、『マックスウェル-ボルツマン分布』は単なる儀礼ではなく、後に説明するように、量子論的実在系の場合に対しても十分良い近似分布則を与える』と述べた。これは、(29)をはじめ、(47), (48), (51)を念頭においたものである。