§11 量子理想気体 — ボーズ分布とフェルミ分布

ここでは量子理想気体の統計力学的性質を明らかにする。前章の考察によると，相互作用のないボーズ粒子系/フェルミ粒子系のエネルギー E_ν と粒子数 N は，統一的に

$$E_\nu = \sum_k \epsilon_k n_k, \tag{1}$$

$$N = \sum_k n_k, \tag{2}$$

と表すことができる。ここで ϵ_k は一粒子状態 k のエネルギーを表し，また n_k はその占有数である。多粒子系を指定する量子数 ν は、各一粒子状態 k の占有数 n_k の組に一対一対応し、以下のように書ける。

$$\nu = (n_{k_1}, n_{k_2}, n_{k_3}, n_{k_4}, \cdots) \equiv \{n_k\}. \tag{3}$$

従ってこの ν には粒子数の情報も含まれていることになる。

可能な n_k の値はボーズ粒子系とフェルミ粒子系によって異なり，

$$n_k = \begin{cases} 0, 1, 2, 3, \cdots & : \text{ボーズ粒子}\ (s = 0, 1, 2, \cdots) \\ 0, 1 & : \text{フェルミ粒子}\ (s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \cdots) \end{cases}, \tag{4}$$

と表せる。ここで s は考察している粒子のスピンの大きさである。フェルミ粒子系で n_k の上限値が 1 に制限される事実は「パウリ原理」と呼ばれる。N 粒子系の量子状態 ν は，占有数の組 $\{n_k\}$ と一対一対応し，粒子数 N に関する情報も含んでいる。

(1) 式と (2) 式に基づいて，量子理想気体の熱的性質を明らかにする。この目的のためには，大正準集団による統計力学を用いるのが便利である。出発点は次の大分配関数である。

$$Z_\mathrm{G} = \sum_\nu \mathrm{e}^{-\beta(E_\nu - \mu N)}. \tag{5}$$

ここで $\beta \equiv 1/kT$ であり，また μ は化学ポテンシャルを表す。(1) 式と (2) 式を (5) 式に代入し，ν についての和が占有数の可能な組み合わせ $\{n_k\}$ についての和に等しいことを考慮すると，大分配関数は以下のように書き換えられる。

$$\begin{aligned}
Z_G &= \sum_{\{n_k\}} \exp\left[-\sum_k \beta(\epsilon_k - \mu) n_k\right] & & (\mathrm{e}^{x+y+z+\cdots} = \mathrm{e}^x \mathrm{e}^y \mathrm{e}^z \cdots \text{を用いる}) \\
&= \sum_{\{n_k\}} \prod_k \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_k - \mu) n_k} & & \left[\sum_{\{n_k\}} \prod_k = \prod_k (n_k\text{の可能な値についての和})\ \text{を用いる}\right] \\
&= \prod_k \sum_{n_k} \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_k - \mu) n_k} \\
&= \begin{cases} \displaystyle\prod_k [1 + \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_k - \mu)} + \mathrm{e}^{-2\beta(\epsilon_k - \mu)} + \cdots] & : \text{ボーズ粒子} \\ \displaystyle\prod_k [1 + \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}] & : \text{フェルミ粒子} \end{cases} \\
&= \prod_k [1 \mp \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}]^{\mp 1}
\end{aligned}$$

すなわち Z_{G} に対する次の表式が得られた。

$$Z_{\mathrm{G}} = \prod_k \left[1 \mp \mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_k-\mu)}\right]^{\mp 1}, \qquad \begin{cases} - & :\text{ボーズ粒子} \\ + & :\text{フェルミ粒子} \end{cases}. \tag{6}$$

この大分配関数の表式を用いると，熱平衡状態における様々な物理量の期待値が容易に計算できる。まず，粒子数の期待値 $\langle N\rangle$ は，状態 ν の実現確率が $p_\nu \equiv \mathrm{e}^{-\beta(E_\nu-\mu N)}/Z_{\mathrm{G}}$ であることを念頭に，確率論における平均値の定義式を用いて，以下のように計算できる。

$$\begin{aligned}\langle N\rangle &= \sum_\nu p_\nu N = \frac{\displaystyle\sum_\nu \mathrm{e}^{-\beta(E_\nu-\mu N)}N}{\displaystyle\sum_\nu \mathrm{e}^{-\beta(E_\nu-\mu N)}} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\sum_\nu \mathrm{e}^{-\beta(E_\nu-\mu N)} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln Z_{\mathrm{G}} \\ &= \mp\sum_k \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\left[1\mp\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_k-\mu)}\right] = \mp\sum_k \frac{\mp\,\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_k-\mu)}}{1\mp\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_k-\mu)}} = \sum_k \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon_k-\mu)}\mp 1}.\end{aligned}$$

同様にエネルギーの期待値，すなわち内部エネルギー $U \equiv \langle E\rangle$ は，次のように評価できる。

$$\begin{aligned}U &= \sum_\nu p_\nu E_\nu = \frac{\displaystyle\sum_\nu \mathrm{e}^{-\beta(E_\nu-\mu N)}E_\nu}{\displaystyle\sum_\nu \mathrm{e}^{-\beta(E_\nu-\mu N)}} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\sum_\nu \mathrm{e}^{-\beta(E_\nu-\mu N)} + \mu\langle N\rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln Z_{\mathrm{G}} + \mu\langle N\rangle \\ &= \pm\sum_k \frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left[1\mp\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_k-\mu)}\right] + \mu\langle N\rangle = \pm\sum_k \frac{\pm\,(\epsilon_k-\mu)\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_k-\mu)}}{1\mp\mathrm{e}^{-\beta(\epsilon_k-\mu)}} + \mu\langle N\rangle \\ &= \sum_k \frac{\epsilon_k-\mu}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon_k-\mu)}\mp 1} + \mu\langle N\rangle = \sum_k \frac{\epsilon_k}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon_k-\mu)}\mp 1}.\end{aligned}$$

以上をまとめると，$\langle N\rangle$ と U は次のように表せる。

$$\langle N\rangle = \sum_k f(\epsilon_k), \qquad U = \sum_k \epsilon_k f(\epsilon_k), \qquad f(\epsilon_k) \equiv \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\epsilon_k-\mu)}\mp 1}. \tag{7}$$

ここで定義した $f(\epsilon_k)$ はボーズ分布関数/フェルミ分布関数と呼ばれ，一粒子状態 k の平均占有数を表す重要な物理量である。