理想量子気体の統計力学

以下、理想量子気体の大正準集団における統計力学を、第二量子化法を用いて考察する。

[1] 熱力学量の解析的表式

- **Hamiltonian(一粒子エネルギーを対角化する表示):**

$$\hat{\mathcal{H}} \equiv \hat{H} - \mu \hat{N} = \sum_k (\varepsilon_k - \mu) c_k^\dagger c_k. \tag{1}$$

- **完全系：**

$$|\{n_k\}\rangle \equiv |n_1 n_2 \cdots\rangle = \frac{(c_1^\dagger)^{n_1}(c_2^\dagger)^{n_2}\cdots}{\sqrt{n_1! n_2! \cdots}}|0\rangle = |n_1\rangle \otimes |n_2\rangle \otimes \cdots, \tag{2a}$$

$$|n_k\rangle = \frac{(c_k^\dagger)^{n_k}}{\sqrt{n_k!}}|0\rangle_k, \qquad n_k = \begin{cases} 0, 1, 2, \cdots & \text{:ボーズ粒子} \\ 0, 1 & \text{:フェルミ粒子} \end{cases}. \tag{2b}$$

- **密度行列：**

$$\rho = \sum_{\{n_k\}} \mathrm{e}^{\beta(\Omega - \hat{\mathcal{H}})} |\{n_k\}\rangle\langle\{n_k\}| \tag{3}$$

- **熱力学ポテンシャル $\boldsymbol{\Omega = \Omega(T, V, \mu)}$ $\quad$ ($\boldsymbol{\longleftarrow \mathrm{Tr}\rho = 1}$)**

$$\begin{aligned}
\Omega &= -\frac{1}{\beta}\ln \sum_{\{n_k\}} \langle\{n_k\}|\mathrm{e}^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}|\{n_k\}\rangle = -\frac{1}{\beta}\ln\sum_{\{n_k\}} \mathrm{e}^{-\beta\sum_k(\varepsilon_k-\mu)n_k} \\
&= -\frac{1}{\beta}\ln\prod_k\sum_{n_k}\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)n_k} \\
&= -\frac{1}{\beta}\sum_k \begin{cases} \ln[1+\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}+\mathrm{e}^{-2\beta(\varepsilon_k-\mu)}+\mathrm{e}^{-3\beta(\varepsilon_k-\mu)}+\cdots] & \text{：ボーズ粒子} \\ \ln[1+\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}] & \text{：フェルミ粒子} \end{cases} \\
&= -\frac{1}{\beta}\sum_k \begin{cases} \ln[1-\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}]^{-1} & \text{：ボーズ粒子} \\ \ln[1+\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}] & \text{：フェルミ粒子} \end{cases} \\
&= \pm\frac{1}{\beta}\sum_k \ln[1\mp\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_k-\mu)}].
\end{aligned} \tag{4}$$

ここで状態密度 $D(\varepsilon)$ を次式で定義する。

$$D(\varepsilon) \equiv \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k). \tag{5}$$

すると、(4) 式は次のようにも表せる。

$$\Omega = \pm\frac{1}{\beta}\int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon)\ln[1\mp\mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon-\mu)}]\,\mathrm{d}\varepsilon. \tag{6}$$

このように、理想気体に対する外部ポテンシャルや系の次元の影響は、状態密度 $D(\varepsilon)$ の違いを通して熱力学量に反映する。

- **粒子数 $\boldsymbol{N = N(T, V, \mu)}$**

$$N = \mathrm{Tr}\rho\hat{N} = -\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} = \int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon) f(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon, \qquad f(\varepsilon) \equiv \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1}. \tag{7}$$

この式は、与えられた粒子数 N に対し、$\mu = \mu(T, V, N)$ を決める積分方程式とも見なせる。f の分母が $-$ 符号であるボーズ統計の場合には、化学ポテンシャル μ が最低一粒子エネルギー準位 ε_0 より小さくないと積分が発散することに注意！ 実際、ボーズ統計では、状態密度 $D(\varepsilon)$ に依存して、ある有限温度 T_0 で $\mu = \varepsilon_0$ となる可能性がある。その場合、系は、$T < T_0$ において、最低エネルギー準位を巨視的な数の粒子が占有する「ボーズ・アインシュタイン凝縮」を起こす。

- **エントロピー $\boldsymbol{S = S(T, V, \mu)}$**

$$S = -\frac{\partial\Omega}{\partial T} = k_{\mathrm{B}}\beta^2\frac{\partial\Omega}{\partial\beta} = k_{\mathrm{B}}\int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon)\left\{\mp\ln[1 \mp \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon-\mu)}] + \frac{\beta(\varepsilon-\mu)}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1}\right\}\mathrm{d}\varepsilon.$$

ここで、被積分関数は以下のように変形できる。

$$\begin{aligned}\mp\ln(1 \mp \mathrm{e}^{-\xi}) + \frac{\xi}{\mathrm{e}^{\xi} \mp 1} &= \int_{\xi}^{\infty}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{e}^x \mp 1} + \frac{\xi}{\mathrm{e}^{\xi} \mp 1} \\ &= \left.\frac{x}{\mathrm{e}^x \mp 1}\right|_{x=\xi}^{\infty} + \int_{\xi}^{\infty}\frac{x\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x \mp 1)^2}\mathrm{d}x + \frac{\xi}{\mathrm{e}^{\xi} \mp 1} \\ &= \int_{\xi}^{\infty}\frac{x\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x \mp 1)^2}\mathrm{d}x.\end{aligned}$$

この被積分関数は、また、(7) 式の分布関数 $f(\varepsilon)$ を用いて、以下のようにも表せる。

$$\begin{aligned}\left[\mp\ln(1 \mp \mathrm{e}^{-\xi}) + \frac{\xi}{\mathrm{e}^{\xi} \mp 1}\right]_{\xi=\beta(\varepsilon-\mu)} &= \pm\ln(1 \pm f) + f\ln\frac{1 \pm f}{f} \\ &= -f\ln f \pm (1 \pm f)\ln(1 \pm f).\end{aligned}$$

従って、エントロピーに対する次の二つの表現を得る。

$$\begin{aligned}S &= k_{\mathrm{B}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\varepsilon\, D(\varepsilon)\int_{\beta(\varepsilon-\mu)}^{\infty}\frac{x\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x \mp 1)^2}\mathrm{d}x \\ &= k_{\mathrm{B}}\int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon)\sigma(\varepsilon)\,\mathrm{d}\varepsilon, \qquad \sigma \equiv -f\ln f \pm (1 \pm f)\ln(1 \pm f).\end{aligned} \tag{8}$$

この式は、(T, V, μ) の関数としてのエントロピーを与える。それと同時に、この表式の μ に (7) 式で決まる $\mu = \mu(T, V, N)$ を代入することにより、$S(T, V, N)$ も計算することが可能である。

- **熱容量 $\boldsymbol{C = C(T, V, N)}$：**

体積と粒子数を一定とする場合の熱容量 $C(T, V, N) = T\partial S(T, V, \mu(T, V, N))/\partial T$ は、(8) 式より次のように計算できる。

$$\begin{aligned}C &= -k_{\mathrm{B}}T\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}\varepsilon\, D(\varepsilon)\left[\frac{\partial\beta}{\partial T}(\varepsilon-\mu) - \beta\frac{\partial\mu}{\partial T}\right]\left.\frac{x\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x \mp 1)^2}\right|_{x=\beta(\varepsilon-\mu)} \\ &= k_{\mathrm{B}}\int_{-\infty}^{\infty} D(\varepsilon)\left(x + \frac{1}{k_{\mathrm{B}}}\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)\left.\frac{x\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x \mp 1)^2}\right|_{x=\beta(\varepsilon-\mu)}\mathrm{d}\varepsilon.\end{aligned} \tag{9}$$

[2] ３次元自由粒子

以下、粒子数 N と体積 V が一定の３次元自由粒子を考察する。

- **一粒子状態を指定する量子数：**

$$k \to \boldsymbol{k}m, \qquad \boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{L}(n_1, n_2, n_3), \qquad m = s, s-1, \cdots, -s-1, -s. \tag{10}$$

- **一粒子エネルギー：**

$$\varepsilon_{\boldsymbol{k}} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \qquad \text{最低エネルギー：}\quad \varepsilon_0 = 0. \tag{11}$$

- **状態密度：**

$$\begin{aligned} D(\varepsilon) &= (2s+1)\sum_{\boldsymbol{k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\boldsymbol{k}}) = \frac{(2s+1)V}{(2\pi)^3}\int \mathrm{d}^3k\,\delta(\varepsilon-\varepsilon_{\boldsymbol{k}}) \\ &= \frac{(2s+1)V}{(2\pi)^3}4\pi\int_0^\infty \mathrm{d}k k^2\delta(\varepsilon-\varepsilon_{\boldsymbol{k}}) \qquad k = \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\varepsilon_{\boldsymbol{k}}^{1/2} \\ &= \frac{(2s+1)V}{(2\pi)^3}\frac{4\pi}{2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \mathrm{d}\varepsilon_{\boldsymbol{k}}\varepsilon_{\boldsymbol{k}}^{1/2}\delta(\varepsilon-\varepsilon_{\boldsymbol{k}}) \\ &= \frac{(2s+1)V}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2}\theta(\varepsilon)\,\varepsilon^{1/2}, \qquad \theta(\varepsilon) \equiv \begin{cases} 1 & :\varepsilon \geq 0 \\ 0 & :\varepsilon < 0 \end{cases}. \end{aligned} \tag{12}$$

- **特徴的長さ・波数・エネルギー**

特徴的長さ　：$l_\mathrm{Q} \equiv \left[\dfrac{(2s+1)V}{N}\right]^{1/3}$　(同一スピン粒子一個あたりの体積の 1/3 乗),

特徴的波数　：$k_\mathrm{Q} \equiv \dfrac{\pi}{l_\mathrm{Q}}$　(π は便宜上の定数；他の 1 程度の数でも OK),

特徴的エネルギー：$\varepsilon_\mathrm{Q} \equiv \dfrac{\hbar^2 k_\mathrm{Q}^2}{2m}$.

$T_\mathrm{Q} \equiv \varepsilon_\mathrm{Q}/k_\mathrm{B}$ は量子効果が顕著になる目安の温度

T_Q の値は物質により大きく異なる。しかし、T_Q でスケールした温度 $\tilde{T} \equiv T/T_\mathrm{Q}$ で見ると、様々な物質の温度変化が同じように見える。

- **無次元化**

系のエネルギーを ε_Q を単位として測ると便利である。次のように無次元量を導入する。

$$\varepsilon = \varepsilon_\mathrm{Q}\tilde{\varepsilon}, \qquad \mu = \varepsilon_\mathrm{Q}\tilde{\mu}, \qquad k_\mathrm{B}T = \varepsilon_\mathrm{Q}\tilde{T}, \qquad C = Nk_\mathrm{B}\tilde{c}. \tag{13}$$

- **化学ポテンシャル**

(12) 式と (13) 式を用いて、(7) 式が次のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} 1 &= \frac{(2s+1)V}{4\pi^2 N}\left(\frac{2m\varepsilon_\mathrm{Q}}{\hbar^2}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{\tilde{\varepsilon}^{1/2}}{\mathrm{e}^{(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}} \mp 1}\mathrm{d}\tilde{\varepsilon} \\ &= \frac{\pi}{4}\int_0^\infty \frac{\tilde{\varepsilon}^{1/2}}{\mathrm{e}^{(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}} \mp 1}\mathrm{d}\tilde{\varepsilon}. \end{aligned} \tag{14}$$

この式は化学ポテンシャル $\mu = \mu(T, V, N)$ を決定する積分方程式である。

- **比熱**

  同様にして、(9) 式は次のように変形できる。

$$\tilde{c} = \frac{\pi}{4}\int_0^\infty \tilde{\varepsilon}^{1/2}\left(x + \frac{\partial\tilde{\mu}}{\partial\tilde{T}}\right)\frac{x\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x \mp 1)^2}\bigg|_{x=(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}} \mathrm{d}\tilde{\varepsilon}. \tag{15}$$

  ここに現れる $\partial\tilde{\mu}/\partial\tilde{T}$ は、下記のように計算できる。まず、(14) 式の両辺を $\tilde{T}$ で微分する。

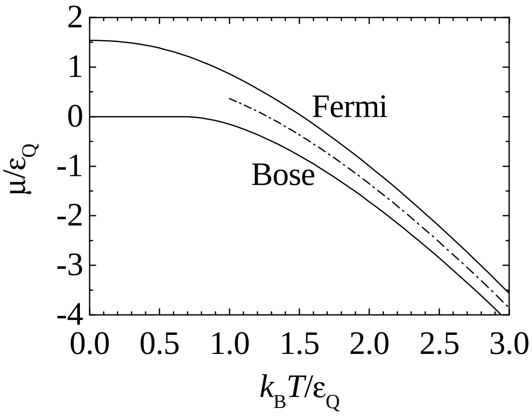
$$0 = \int_0^\infty \tilde{\varepsilon}^{1/2}\left(x + \frac{\partial\tilde{\mu}}{\partial\tilde{T}}\right)\frac{\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x \mp 1)^2}\bigg|_{x=(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}} \mathrm{d}\tilde{\varepsilon}.$$

  この式より、$\partial\tilde{\mu}/\partial\tilde{T}$ に対する次の積分表示式を得る。

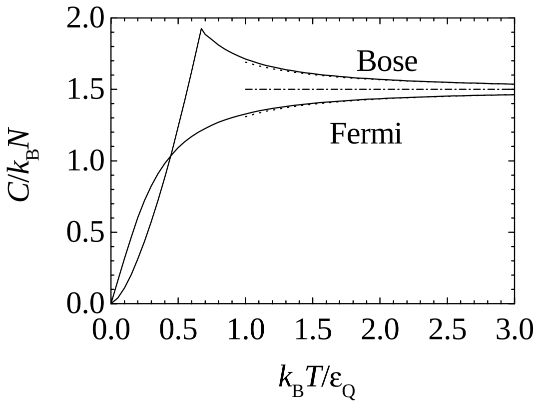
$$\frac{\partial\tilde{\mu}}{\partial\tilde{T}} = -\frac{\displaystyle\int_0^\infty \tilde{\varepsilon}^{1/2}\frac{x\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x \mp 1)^2}\bigg|_{x=(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}} \mathrm{d}\tilde{\varepsilon}}{\displaystyle\int_0^\infty \tilde{\varepsilon}^{1/2}\frac{\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x \mp 1)^2}\bigg|_{x=(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}} \mathrm{d}\tilde{\varepsilon}}. \tag{16}$$

[3] 化学ポテンシャルと比熱の温度依存性

(14)-(16) 式を数値的に解くと、ボーズ統計およびフェルミ統計における化学ポテンシャルと比熱の温度依存性が、下図のように得られる。



化学ポテンシャルの温度依存性



比熱の温度依存性

図中の一点鎖線は古典統計力学による温度依存性を表し、また比熱のグラフにおける破線は最低次の量子補正を考慮した結果である。以下、これらのグラフの特徴をより詳しく見てゆくことにする。

[4] 高温からの展開

まず、$k_\mathrm{B}T \gg \varepsilon_Q$ ($\tilde{T} \gg 1$) の高温の場合を考える。この時、(14) 式の分布関数で $\mathrm{e}^{-(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}} \ll 1$ が成立し、高温極限でボルツマン統計に移行する。そこで、$\mathrm{e}^{-(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}}$ に関して展開し低次項の

みを残す近似を採用する。最初の 2 項を残すと、(14) 式が次のように変形できる。

$$
\begin{aligned}
1 &= \frac{\pi}{4}\int_0^\infty \tilde{\varepsilon}^{1/2}\left[\mathrm{e}^{-(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}} \pm \mathrm{e}^{-2(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}}\right]\mathrm{d}\tilde{\varepsilon} \\
&= \frac{\pi}{4}\tilde{T}^{3/2}\left(\mathrm{e}^{\tilde{\mu}/\tilde{T}}\int_0^\infty x^{1/2}\mathrm{e}^{-x}\mathrm{d}x \pm \mathrm{e}^{2\tilde{\mu}/\tilde{T}}\int_0^\infty x^{1/2}\mathrm{e}^{-2x}\mathrm{d}x\right) \\
&= \frac{\pi^{3/2}\tilde{T}^{3/2}}{8}\mathrm{e}^{\tilde{\mu}/\tilde{T}}\left(1 \pm \frac{\mathrm{e}^{\tilde{\mu}/\tilde{T}}}{2^{3/2}}\right).
\end{aligned}
$$

ここで、$\int_0^\infty x^{1/2}\mathrm{e}^{-x}\mathrm{d}x = \Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ を用いた。従って、$\tilde{\mu}$ が次のように求まる。

$$
\begin{aligned}
\tilde{\mu} &= -\tilde{T}\left[\ln\left(\frac{\pi\tilde{T}}{4}\right)^{3/2} + \ln\left(1 \pm \frac{\mathrm{e}^{\tilde{\mu}/\tilde{T}}}{2^{3/2}}\right)\right] = -\tilde{T}\left[\ln\left(\frac{\pi\tilde{T}}{4}\right)^{3/2} \pm \frac{1}{2^{3/2}}\frac{8}{\pi^{3/2}\tilde{T}^{3/2}}\right] \\
&= -\frac{3}{2}\tilde{T}\ln\frac{\pi\tilde{T}}{4} \mp \left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/2}\frac{1}{\tilde{T}^{1/2}}. \qquad (17)
\end{aligned}
$$

ここで第二の等式では $\ln(1\pm x) \approx \pm x$ と近似し、次に $\mathrm{e}^{\tilde{\mu}/\tilde{T}}$ に関する第ゼロ近似 $\mathrm{e}^{\tilde{\mu}/\tilde{T}} \approx 8/\pi^{3/2}\tilde{T}^{3/2}$ を代入した。(17) 式の最後の表式における第一項は古典近似の化学ポテンシャルで、第二項がそれに対する量子補正を表す。同様にして、(15) 式が次のように近似できる。

$$
\tilde{c} = \frac{3}{2}\left(1 \pm \frac{1}{\sqrt{2}\pi^{3/2}T^{3/2}}\right). \qquad (18)
$$

初項の 3/2 は等分配則による古典比熱であり、付加項が量子補正を表す。

[5] $s = \frac{1}{2}$ の低温 3 次元自由フェルミ粒子

$s = \frac{1}{2}$ を持ち、粒子数と体積が一定の 3 次元自由フェルミ粒子系を考察する。

- **フェルミ・エネルギー ε_{F}**

  まず、$\tilde{T} \to 0$ では、(14) 式のフェルミ分布関数は、以下のように階段関数となる。

$$
\frac{1}{\mathrm{e}^{(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}} + 1} \quad \xrightarrow{\tilde{T}\to 0} \quad \begin{cases} 1 & : \tilde{\varepsilon} < \tilde{\mu}(0) \\ 0 & : \tilde{\varepsilon} > \tilde{\mu}(0) \end{cases}. \qquad (19)
$$

  $\tilde{\varepsilon}_F \equiv \tilde{\mu}(0)$ はフェルミ・エネルギーと呼ばれ、フェルミ粒子系を特徴づけるエネルギー・スケールである。(19) 式を (14) に代入し、初等的な計算を実行すると、$\tilde{\varepsilon}_{\mathrm{F}}$ および $\varepsilon_{\mathrm{F}} = \varepsilon_{\mathrm{Q}}\tilde{\varepsilon}_{\mathrm{F}}$ の表式が下記のように求まる。

$$
\tilde{\varepsilon}_{\mathrm{F}} = (6/\pi)^{2/3} = 1.54, \qquad \varepsilon_{\mathrm{F}} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \qquad (20)
$$

- **Sommerfeld 展開**

  ここで説明する Sommerfeld 展開は、低温 $\tilde{T} \ll 1$ における理想フェルミ気体の性質を解析的に求めるために、必要不可欠の手法である。$g(\tilde{\varepsilon})$ を $\tilde{\varepsilon}$ の任意の関数、$f(\tilde{\varepsilon})$ をフェルミ分

布関数 $f(\tilde{\varepsilon})=[\mathrm{e}^{(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}}+1]^{-1}$ として、それらの積の $0\le\tilde{\varepsilon}\le\infty$ にわたる積分を考え、以下のように変形する。

$$
\begin{aligned}
I &\equiv \int_0^\infty g(\tilde{\varepsilon})f(\tilde{\varepsilon})\mathrm{d}\tilde{\varepsilon} \qquad\qquad :\ x\equiv\frac{\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu}}{\tilde{T}}\text{へ変数変換}\\
&=\tilde{T}\int_{-\tilde{\mu}/\tilde{T}}^\infty \frac{g(\tilde{\mu}+\tilde{T}x)}{\mathrm{e}^x+1}\mathrm{d}x \qquad\qquad :\ x\le 0\text{ の領域の積分を } x'\equiv -x\text{ へ変数変換}\\
&=\tilde{T}\int_0^{\tilde{\mu}/\tilde{T}} \frac{g(\tilde{\mu}-\tilde{T}x')}{\mathrm{e}^{-x'}+1}\mathrm{d}x'+\tilde{T}\int_0^\infty \frac{g(\tilde{\mu}+\tilde{T}x)}{\mathrm{e}^x+1}\mathrm{d}x \qquad\qquad :\ \frac{1}{\mathrm{e}^{-x'}+1}=1-\frac{1}{\mathrm{e}^{x'}+1}\\
&=\tilde{T}\int_0^{\tilde{\mu}/\tilde{T}} g(\tilde{\mu}-\tilde{T}x)\mathrm{d}x-\tilde{T}\int_0^{\tilde{\mu}/\tilde{T}} \frac{g(\tilde{\mu}-\tilde{T}x)}{\mathrm{e}^x+1}\mathrm{d}x+\tilde{T}\int_0^\infty \frac{g(\tilde{\mu}+\tilde{T}x)}{\mathrm{e}^x+1}\mathrm{d}x\\
&\qquad\qquad :\ \begin{cases}\text{第一項で } \tilde{\varepsilon}=\tilde{\mu}-\tilde{T}x \text{ へ積分変数をもどす}\\ \text{第二項で積分の上限を } \tilde{\mu}/\tilde{T}\to\infty \text{ と置き換え（低温近似）}\end{cases}\\
&\approx\int_0^{\tilde{\mu}} g(\tilde{\varepsilon})\mathrm{d}\tilde{\varepsilon}+\tilde{T}\int_0^\infty \frac{g(\tilde{\mu}+\tilde{T}x)-g(\tilde{\mu}-\tilde{T}x)}{\mathrm{e}^x+1}\mathrm{d}x\\
&\qquad\qquad :\ g(\tilde{\mu}+\tilde{T}x)-g(\tilde{\mu}-\tilde{T}x)\text{ を } x=0 \text{ から Taylor 展開}\\
&=\int_0^{\tilde{\mu}} g(\tilde{\varepsilon})\mathrm{d}\tilde{\varepsilon}+2g'(\tilde{\mu})\tilde{T}^2\int_0^\infty \frac{x}{\mathrm{e}^x+1}\mathrm{d}x+\frac{2g^{(3)}(\tilde{\mu})}{3!}\tilde{T}^4\int_0^\infty \frac{x^3}{\mathrm{e}^x+1}\mathrm{d}x+\cdots\\
&=\int_0^{\tilde{\mu}} g(\tilde{\varepsilon})\mathrm{d}\tilde{\varepsilon}+\frac{\pi^2}{6}g'(\tilde{\mu})\tilde{T}^2+\frac{7\pi^4}{360}g^{(3)}(\tilde{\mu})\tilde{T}^4+\cdots. \qquad (21)
\end{aligned}
$$

最後の式では以下の定積分を用いた。

$$
\begin{aligned}
J_n &\equiv \int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{\mathrm{e}^x+1}\mathrm{d}x=\int_0^\infty x^{n-1}\mathrm{e}^{-x}(1+\mathrm{e}^{-x})^{-1}\mathrm{d}x=\sum_{m=1}^\infty(-1)^{m-1}\int_0^\infty x^{n-1}\mathrm{e}^{-mx}\mathrm{d}x\\
&=\sum_{m=1}^\infty\frac{(-1)^{m-1}}{m^n}\int_0^\infty y^{n-1}\mathrm{e}^{-y}\mathrm{d}y=\sum_{m=1}^\infty\frac{(-1)^{m-1}}{m^n}\Gamma(n)=\left[\sum_{m=1}^\infty\frac{1}{m^n}-2\sum_{m=1}^\infty\frac{1}{(2m)^n}\right]\Gamma(n)\\
&=\left(1-\frac{1}{2^{n-1}}\right)\zeta(n)\Gamma(n). \qquad (22)
\end{aligned}
$$

ただし、$\Gamma(n)\equiv\int_0^\infty y^{n-1}\mathrm{e}^{-y}\mathrm{d}y$ はガンマ関数、また、

$$
\zeta(x)\equiv\sum_{m=1}^\infty\frac{1}{m^x} \qquad (23)
$$

は Riemann の ζ 関数である。ここで関連する値は $\Gamma(2)=1$、$\Gamma(4)=3!$、$\zeta(2)=\pi^2/6$、および $\zeta(4)=\pi^4/90$。従って、$J_2=\pi^2/12$ および $J_4=7\pi^4/120$。(21) 式を Sommerfeld 展開と呼ぶ。

- **低温の化学ポテンシャル $\tilde{\mu}$**

(14) 式に、(21) 式で $g(\tilde{\varepsilon})=\frac{\pi}{4}\tilde{\varepsilon}^{1/2}$ とおいた場合の表式を代入して $\tilde{T}^2$ まで考慮すると、低温 $\tilde{T}\ll 1$ の化学ポテンシャルを決める以下の方程式が得られる。

$$
1=\frac{\pi}{6}\tilde{\mu}^{3/2}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{\tilde{T}}{\tilde{\mu}}\right)^2\right]
$$

これと (20) 式より、低温の化学ポテンシャルが以下のように求まる。

$$\tilde{\mu} = \left(\frac{6}{\pi}\right)^{2/3}\left[1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{\tilde{T}}{\tilde{\mu}}\right)^2\right]^{-2/3} \approx \tilde{\varepsilon}_{\mathrm{F}}\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\tilde{T}}{\tilde{\mu}}\right)^2\right] \approx \tilde{\varepsilon}_{\mathrm{F}}\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{\tilde{T}}{\tilde{\varepsilon}_{\mathrm{F}}}\right)^2\right]. \quad (24)$$

ここで第二の表式は $(1+x)^{-2/3} \approx 1-\frac{2}{3}x$ を用いて得られ、また、最後の表式では温度補正項に第 0 近似の式 $\tilde{\mu} \approx \tilde{\varepsilon}_{\mathrm{F}}$ を代入した。

- **低温比熱**

  フェルミ粒子系の低温比熱を求めるために、(15) 式で変数変換 $\tilde{\varepsilon} \to x$ を行う。被積分関数のなかで、$\mathrm{e}^x/(\mathrm{e}^x+1)^2$ は $|x| \gg 1$ では 0 と置けるので、x 積分の下限 $-\tilde{\mu}/\tilde{T} \ll -1$ を $-\infty$ で置き換える。また、最低次の近似では $\tilde{\varepsilon}^{1/2} \approx \tilde{\mu}^{1/2} \approx \tilde{\varepsilon}_{\mathrm{F}}$ としてよい。すると、$\partial\tilde{\mu}/\partial\tilde{T}$ の係数は x についての奇関数の積分であるから 0 となる。このようにして、フェルミ粒子系の低温比熱に対する以下の表式をえる。

$$\begin{aligned}\tilde{c} &= \frac{\pi}{4}\tilde{\varepsilon}_{\mathrm{F}}^{1/2}\tilde{T}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{x^2\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x+1)^2}\mathrm{d}x = \frac{\pi}{2}\tilde{\varepsilon}_{\mathrm{F}}^{1/2}\tilde{T}\int_{0}^{\infty}\frac{x^2\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x+1)^2}\mathrm{d}x \\ &= \frac{\pi}{2}\tilde{\varepsilon}_{\mathrm{F}}^{1/2}\tilde{T}\left(-\frac{x^2}{\mathrm{e}^x+1}\bigg|_0^{\infty} + 2\int_0^{\infty}\frac{x}{\mathrm{e}^x+1}\mathrm{d}x\right) = \pi J_2\tilde{\varepsilon}_{\mathrm{F}}^{1/2}\tilde{T}.\end{aligned}$$

  ここで $J_2 = \pi^2/12$ は (22) 式で定義された積分である。従って、フェルミ粒子系の低温比熱が以下のように表せる。

$$\tilde{c} = \frac{\pi^2}{3}\,\frac{\pi}{4}\tilde{\varepsilon}_{\mathrm{F}}^{1/2}\tilde{T}, \qquad C = Nk_{\mathrm{B}}\tilde{c} = \frac{\pi^2}{3}D(\varepsilon_{\mathrm{F}})k_{\mathrm{B}}^2T. \quad (25)$$

  このように、フェルミ粒子系の低温比熱は温度に比例し、その比例係数はフェルミ面の状態密度を直接反映する。

[6] $s=0$ の低温 3 次元自由ボーズ粒子

$s=0$ を持ち、粒子数と体積が一定の 3 次元自由ボーズ粒子系を考察する。この系では、ある温度 T_0 で化学ポテンシャル μ が 0 となる。そして、$T \le T_0$ の化学ポテンシャルは上限値 $\mu=0$ をとって変化せず、最低一粒子エネルギー状態 $\varepsilon_{\mathbf{0}}=0$ を巨視的な数 N_0 の粒子が占有する「ボーズ・アインシュタイン凝縮」が起こる。

- **T_0 の表式**

  $\tilde{T}_0$ を決める式は、(14) 式で − 符号を採用して $s=0$, $\tilde{T}=\tilde{T}_0$, および $\tilde{\mu}=0$ と置くことにより、次のように得られる。

$$1 = \frac{\pi}{4}\int_0^{\infty}\frac{\tilde{\varepsilon}^{1/2}}{\mathrm{e}^{\tilde{\varepsilon}/\tilde{T}_0}-1}\mathrm{d}\tilde{\varepsilon} = \frac{\pi}{4}\tilde{T}_0^{3/2}\int_0^{\infty}\frac{x^{1/2}}{\mathrm{e}^x-1}\mathrm{d}x. \quad (26)$$

  ここに現れる積分は、以下のように計算できる。

$$\int_0^{\infty}\frac{x^{1/2}}{\mathrm{e}^x-1}\mathrm{d}x = \sum_{n=1}^{\infty}\int_0^{\infty}x^{1/2}\mathrm{e}^{-nx}\mathrm{d}x = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^{3/2}}\int_0^{\infty}y^{1/2}\mathrm{e}^{-y}\mathrm{d}y = \zeta(3/2)\frac{\sqrt{\pi}}{2}. \quad (27)$$

ただし、$\zeta(3/2) = 2.612\cdots$。この式を (26) 式に代入して変形すると、$\tilde{T}_0$ および $k_{\mathrm{B}}T_0 = \varepsilon_{\mathrm{Q}}\tilde{T}_0$ の表式が下記のように得られる。

$$\tilde{T}_0 = \left(\frac{8}{\pi^{3/2}\zeta(3/2)}\right)^{2/3} = \frac{4}{\pi\zeta(3/2)^{2/3}} = 0.671, \qquad k_{\mathrm{B}}T_0 = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{4\pi}{\zeta(3/2)^{2/3}}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \quad (28)$$

- **$T < T_0$ の凝縮粒子数 N_0**

$T < T_0$ では最低一粒子エネルギー状態 $\varepsilon = 0$ を巨視的な数 N_0 の粒子が占有するボーズ・アインシュタイン凝縮が起こる。相対的な割合 N_0/N は、1 から励起状態 $\varepsilon > 0$ にある粒子の割合を差し引くことにより、次のように計算できる。

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \frac{\pi}{4}\int_0^\infty \frac{\tilde{\varepsilon}^{1/2}}{\mathrm{e}^{\tilde{\varepsilon}/\tilde{T}} - 1}\mathrm{d}\tilde{\varepsilon} = 1 - \frac{\pi}{4}\tilde{T}^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{\mathrm{e}^x - 1}\mathrm{d}x = 1 - \frac{\pi^{3/2}\zeta(3/2)}{8}\tilde{T}^{3/2}.$$

ここで、$\pi^{3/2}\zeta(3/2)/8 = \tilde{T}_0^{-3/2}$ を代入し、$\tilde{T}/\tilde{T}_0 = T/T_0$ に注意すると、N_0/N の表式が以下のように求まる。

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}. \quad (29)$$

- **$T < T_0$ の比熱**

$T < T_0$ の比熱 $\tilde{c}$ は、(15) 式で $\tilde{\mu} = \partial\tilde{\mu}/\partial\tilde{T} = 0$ と置くことにより、下記のように計算できる。

$$\begin{aligned}\tilde{c} &= \frac{\pi}{4}\int_0^\infty \tilde{\varepsilon}^{1/2}\left.\frac{x^2\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x - 1)^2}\right|_{x=\tilde{\varepsilon}/\tilde{T}}\mathrm{d}\tilde{\varepsilon} = \frac{\pi}{4}\tilde{T}^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{5/2}\mathrm{e}^x}{(\mathrm{e}^x - 1)^2}\mathrm{d}x \\ &= \frac{5\pi}{8}\tilde{T}^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{\mathrm{e}^x - 1}\mathrm{d}x = \frac{5}{\zeta(3/2)\sqrt{\pi}}\left(\frac{\tilde{T}}{\tilde{T}_0}\right)^{3/2}\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{\mathrm{e}^x - 1}\mathrm{d}x.\end{aligned}$$

ここに現れる無次元の積分は、(27) 式の場合と同様にして、$\frac{3}{4}\sqrt{\pi}\zeta(5/2)$ と計算できる。ただし、$\zeta(5/2) = 1.341\cdots$。従って、$T < T_0$ の比熱に対する次の表式をえる。

$$\tilde{c} = \frac{15\zeta(5/2)}{4\zeta(3/2)}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = 1.93\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}. \quad (30)$$

- **$\tilde{T} \gtrsim \tilde{T}_0$ の化学ポテンシャル**

$\tilde{T} \gtrsim \tilde{T}_0$ における化学ポテンシャル $\tilde{\mu} \lesssim 0$ の温度依存性を求めるために、積分方程式 (14) を以下のように変形する。

$$\begin{aligned}1 &= \frac{\pi}{4}\int_0^\infty \frac{\tilde{\varepsilon}^{1/2}}{\mathrm{e}^{(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}} - 1}\mathrm{d}\tilde{\varepsilon} \\ &= \frac{\pi}{4}\int_0^\infty \frac{\tilde{\varepsilon}^{1/2}}{\mathrm{e}^{\tilde{\varepsilon}/\tilde{T}} - 1}\mathrm{d}\tilde{\varepsilon} + \frac{\pi}{4}\int_0^\infty \left[\frac{1}{\mathrm{e}^{(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})/\tilde{T}} - 1} - \frac{1}{\mathrm{e}^{\tilde{\varepsilon}/\tilde{T}} - 1}\right]\tilde{\varepsilon}^{1/2}\mathrm{d}\tilde{\varepsilon}\end{aligned}$$

：第二項において被積分関数の分母を Taylor 展開

$$
\begin{aligned}
&\approx \frac{\pi}{4}\int_0^\infty \frac{\tilde{\varepsilon}^{1/2}}{\mathrm{e}^{\tilde{\varepsilon}/\tilde{T}}-1}\mathrm{d}\tilde{\varepsilon} + \frac{\pi}{4}\int_0^\infty \left(\frac{\tilde{T}}{\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu}} - \frac{\tilde{T}}{\tilde{\varepsilon}}\right)\tilde{\varepsilon}^{1/2}\mathrm{d}\tilde{\varepsilon} \qquad : \text{(26) 式と (27) 式を用いる} \\
&= \frac{\pi^{3/2}}{8}\zeta(3/2)\tilde{T}^{3/2} + \frac{\pi}{4}\tilde{T}\tilde{\mu}\int_0^\infty \frac{1}{(\tilde{\varepsilon}-\tilde{\mu})\tilde{\varepsilon}^{1/2}}\mathrm{d}\tilde{\varepsilon} \\
&\qquad\qquad : \text{第一項を } \tilde{T}=\tilde{T}_0 \text{ から Taylor 展開；　第二項では変数変換 } x \equiv \tilde{\varepsilon}^{1/2} \\
&\approx \frac{\pi^{3/2}}{8}\zeta(3/2)\tilde{T}_0^{3/2}\left(1+\frac{3}{2}\frac{\tilde{T}-\tilde{T}_0}{\tilde{T}_0}\right) - \frac{\pi}{4}\tilde{T}|\tilde{\mu}|\int_0^\infty \frac{2}{x^2+|\tilde{\mu}|}\mathrm{d}x \qquad : \text{(28) 式を代入} \\
&\approx 1 + \frac{3}{2}\frac{\tilde{T}-\tilde{T}_0}{\tilde{T}_0} - \frac{\pi^2}{4}\tilde{T}_0|\tilde{\mu}|^{1/2}
\end{aligned}
$$

このようにして、$\tilde{T} \gtrsim \tilde{T}_0$ における化学ポテンシャル $\tilde{\mu}$ の温度依存性が、以下のように求まる。

$$
\tilde{\mu} \approx -\frac{36}{\pi^4\tilde{T}_0^2}\left(\frac{\tilde{T}-\tilde{T}_0}{\tilde{T}_0}\right)^2. \tag{31}
$$

この式より、$\tilde{\mu}$ および $\partial\tilde{\mu}/\partial\tilde{T}$ が共に $\tilde{T}=\tilde{T}_0$ で連続であることがわかる。従って、(15) 式より、3 次元理想ボーズ気体の比熱も $\tilde{T}=\tilde{T}_0$ で連続である。

- **転移温度 T_0 の状態密度依存性**

状態密度が

$$
D(\varepsilon) = \begin{cases} A(\varepsilon-\varepsilon_0)^{\alpha-1} & :\varepsilon \geq \varepsilon_0 \\ 0 & :\varepsilon < \varepsilon_0 \end{cases} \tag{32}
$$

で与えられる理想ボーズ気体を考える。ここで $A>0$ は定数であり、ε_0 は最低 1 粒子エネルギーである。$\alpha = 3/2$ で $\varepsilon_0 = 0$ の場合が上で扱った 3 次元自由ボーズ粒子系の場合であり、また、$\alpha = 1$ で $\varepsilon_0 = 0$ と置くと 2 次元自由ボーズ粒子系の状態密度となる。この系のボーズ・アインシュタイン凝縮温度 T_0 を決める式は、(7) 式で $\mu = \varepsilon_0$ および $T = T_0$ と置くことにより得られ、次のように変形できる。

$$
\begin{aligned}
N &= \int_{\varepsilon_0}^\infty \frac{A(\varepsilon-\varepsilon_0)^{\alpha-1}}{\mathrm{e}^{(\varepsilon-\varepsilon_0)/k_\mathrm{B}T_0}-1}\mathrm{d}\varepsilon \qquad : x \equiv \frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{k_\mathrm{B}T_0} \\
&= A(k_\mathrm{B}T_0)^\alpha \int_0^\infty \frac{x^{\alpha-1}}{\mathrm{e}^x-1}\mathrm{d}x = A(k_\mathrm{B}T_0)^\alpha \sum_{m=1}^\infty \int_0^\infty x^{\alpha-1}\mathrm{e}^{-mx}\mathrm{d}x \\
&= A(k_\mathrm{B}T_0)^\alpha \sum_{m=1}^\infty \frac{1}{m^\alpha}\int_0^\infty y^{\alpha-1}\mathrm{e}^{-y}\mathrm{d}y \\
&= A(k_\mathrm{B}T_0)^\alpha \zeta(\alpha)\Gamma(\alpha).
\end{aligned} \tag{33}
$$

この式より、転移温度を決める式が以下のように得られる。

$$
T_0 = \frac{1}{k_\mathrm{B}}\left[\frac{N}{A\zeta(\alpha)\Gamma(\alpha)}\right]^{1/\alpha} \tag{34}
$$

特に α を上から 1 に近づけると、$\lim_{\alpha\to1}\zeta(\alpha) \to \infty$ より、$T_0 \to 0$ となることが分かる。つまり、$\alpha < 1$ の場合にはボーズ・アインシュタイン凝縮を起こさない。特に $\alpha = 1$ の 2 次元理想ボーズ気体では、$T = 0$ が転移温度である。