

統計力学

2025/10/27

高木 直



統計力学は

統計力学は,

熱力学系におけるマクロな物理量の振る舞いを, 系に含まれる膨大な数(アボガドロ数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ 個程度)のミクロな粒子の運動の統計的处理で説明しようとするものである

ミクロ粒子の動作解析には, ニュートンの運動方程式のかわりに, 以下の解析力学が用いられる

解析力学では, N 個の粒子でなる系の状態を位置 $(q_1, \dots, q_j, \dots, q_{3N})$ および運動量 $(p_1, \dots, p_j, \dots, p_{3N})$ でなる $6N$ 次元位相空間の位置ベクトル $\mathbf{r} = (q_1, \dots, q_j, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_j, \dots, p_{3N})$ で与え, ベクトル \mathbf{r} におけるエネルギーをハミルトニアン $H(\mathbf{r})$ で表わす

q_j, p_j, H は以下のカノニカル(正準)方程式で関係付けられる

$$\frac{dq_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_j} \quad \frac{dp_j}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_j} \quad (j = 1, 2, \dots, 3N)$$



統計力学は

系の状態を表わす位相空間ベクトル \mathbf{r} はカノニカル(正準)方程式に従うことから, 系の各状態(それぞれが異なるベクトル \mathbf{r} で表わされている)からなるアンサンブル(集団)はカノニカル アンサンブル(正準集団)と呼ばれる

系が置かれる外部環境に応じて, 古典統計においては, 以下の3種類のカノニカル アンサンブル理論を用いた解析が行われる

I ミクロカノニカル アンサンブル

系は外界に対して孤立

II カノニカル アンサンブル

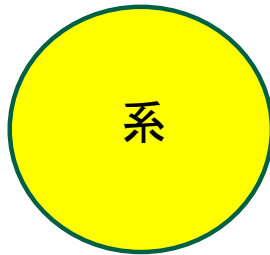
系は大きな熱浴の中に置かれ, 熱浴との間でエネルギーのやりとりが行われる

III グランドカノニカル アンサンブル

系は大きな熱浴で, かつ, 粒子溜の中に置かれ, そこの間でエネルギーと粒子のやりとりが行われる

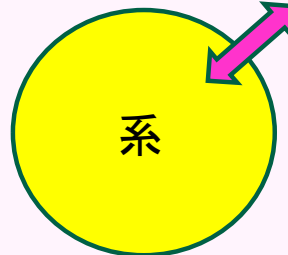
統計力学は

外界から孤立



I ミクロカノニカル
アンサンブル

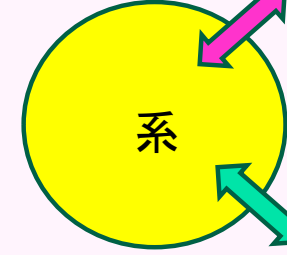
エネルギー



熱浴 (温度 T)

II カノニカル
アンサンブル

エネルギー



熱浴 (温度 T)
粒子溜

III グランドカノニカル
アンサンブル



ミクロカノニカル アンサンブル

N 個の粒子から成る系の状態は $6N$ 次元位相空間ベクトル \mathbf{r} で与えられる, 時間の経過と共に系の微視的状态は変化するが, それは $6N$ 次元位相空間中のベクトル \mathbf{r} の変化として与えられる

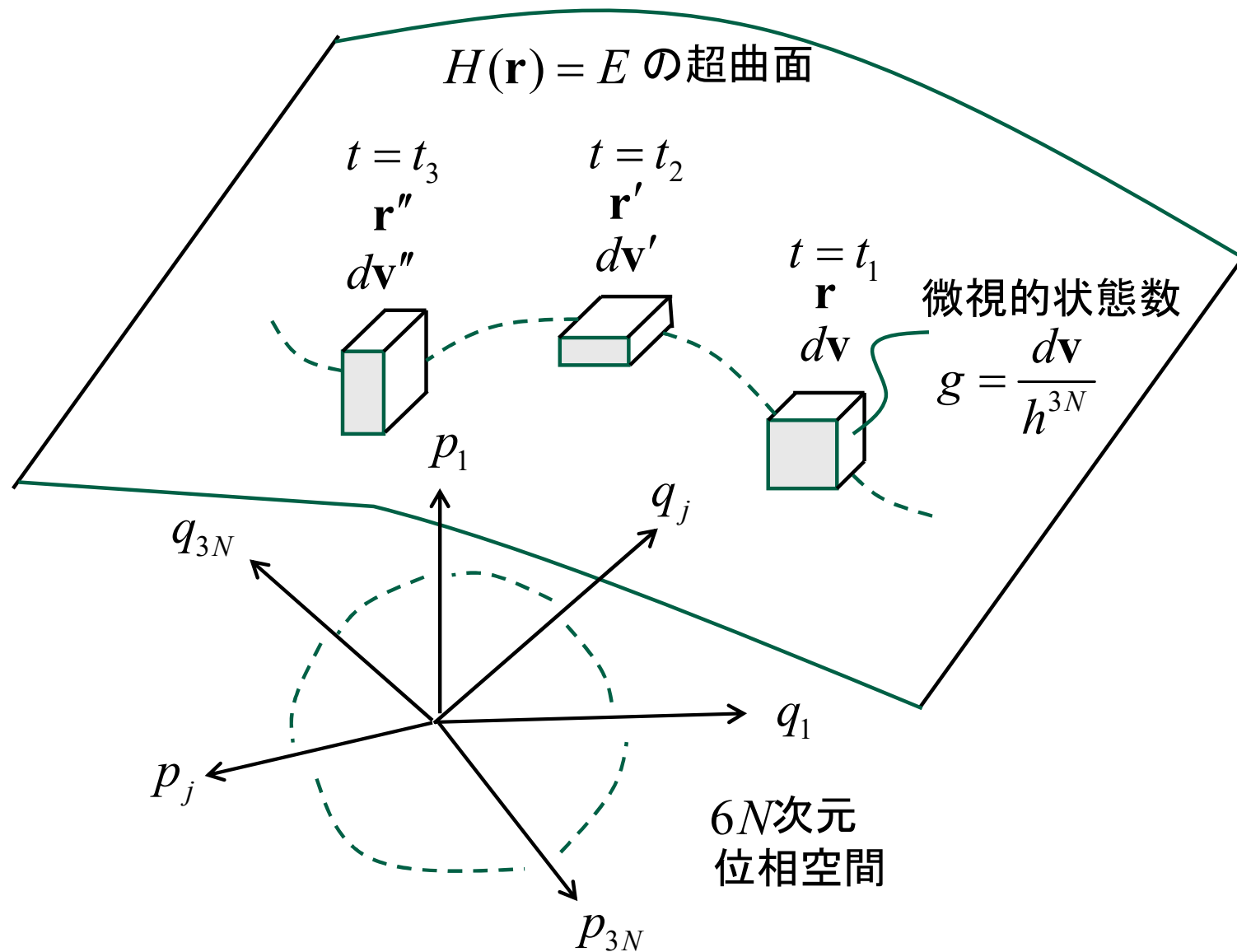
位相空間において, ベクトル \mathbf{r} を含む微小領域 $d\mathbf{v}$ を考えると, $d\mathbf{v}$ の形状は時間経過とともに変化するがその体積は変化しない(リウビルの定理)

不確定性原理 ($\Delta q_j \Delta p_j \sim h$ (h はプランク定数)) により, ベクトル \mathbf{r} の取り得る値は連続ではなく, とびとびの値となる, その結果, $6N$ 次元位相空間における微小領域 $d\mathbf{v}$ に含まれる微視的状态数は $g = d\mathbf{v} / h^{3N}$ で与えられ, その値は時間変化しても変わらない(付録A)

孤立系では, ベクトル \mathbf{r} は時間経過とともに $6N$ 次元位相空間のエネルギーが一定 ($H(\mathbf{r}) = E$) となる超曲面上を動いてゆき, 超曲面上のすべての取り得る点を平等に動いてそこをカバーする

エルゴード性から, ベクトル \mathbf{r} の長時間にわたる時間平均は位相空間中の取り得るベクトル点の位相平均(アンサンブル平均)と等しい

ミクロカノニカル アンサンブル





ミクロカノニカル アンサンブル

ハミルトニアン $H(\mathbf{r})$ はベクトル \mathbf{r} における系の全エネルギーであり、以下で表わせる

$$E = H(\mathbf{r}) = K(\mathbf{r}) + \Phi(\mathbf{r}) \quad (1)$$

運動エネルギー 位置エネルギー

一般に運動エネルギーは $(p_1, \dots, p_j, \dots, p_{3N})$ の関数, 位置エネルギーは $(q_1, \dots, q_j, \dots, q_{3N})$ の関数で表わせるので, さらに以下となる

$$E = H(\mathbf{r}) = K(p_1, \dots, p_j, \dots, p_{3N}) + \Phi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_{3N}) \quad (2)$$

ここで, 系は, 体積 V の容器に収められた N 個の単原子分子からなる理想気体であるとする, 位置エネルギーは $\Phi(\mathbf{r}) = 0$ となり, $H(\mathbf{r})$ は次式となる

$$E = H(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m} (p_1^2 + \dots + p_j^2 + \dots + p_{3N}^2) \quad (3)$$

ミクロカノニカル アンサンブル

次に, この系のエネルギーが $E \sim E + \Delta E$ の範囲に入る微視的状态の数 $W = W(E)\Delta E$ を求めるのであるが

それを求めるのに当たって, まず, エネルギーが E 以下となる微視的状态の総数 $\Omega(E)$ を以下の様に求める

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \underbrace{\iiint \frac{d\mathbf{v}}{h^{3N}}}_{\text{全体積V, 全エネルギーがE以下}} = \frac{1}{h^{3N}} \underbrace{\iiint dq_1 \cdots dq_j \cdots dq_{3N}}_{\text{容器の体積V}} \underbrace{\iiint dp_1 \cdots dp_j \cdots dp_{3N}}_{\text{運動エネルギーがE以下}} \\ &= \frac{V^N}{h^{3N}} \underbrace{\iiint dp_1 \cdots dp_j \cdots dp_{3N}}_{\text{運動エネルギーがE以下}}\end{aligned}\quad (4)$$

$\underbrace{\iiint dp_1 \cdots dp_j \cdots dp_{3N}}_{\text{運動エネルギーがE以下}}$ の積分は, $3N$ 次元位相空間において, 半径

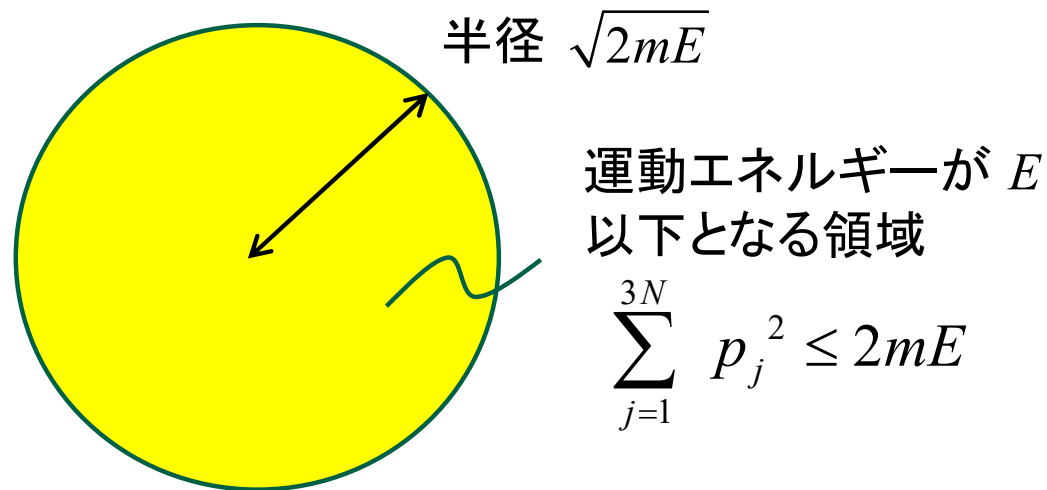
$\sqrt{2mE}$ の $3N$ 次元超球の体積 $C_{3N}(\sqrt{2mE})$ を求めることにほかならず, 次式で与えられる(付録B)

ミクロカノニカル アンサンブル

$$\oint dp_1 \cdots dp_j \cdots dp_{3N} = C_{3N} \left(\sqrt{2mE} \right) = \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{3N\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \quad (5)$$

運動エネルギーがE以下

ここで, $\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)$ は Γ 関数であり, N を偶数とすると $\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) = \left(\frac{3N}{2}\right)!$ で与えられる



半径 $\sqrt{2mE}$ の $3N$ 次元超球

ミクロカノニカル アンサンブル

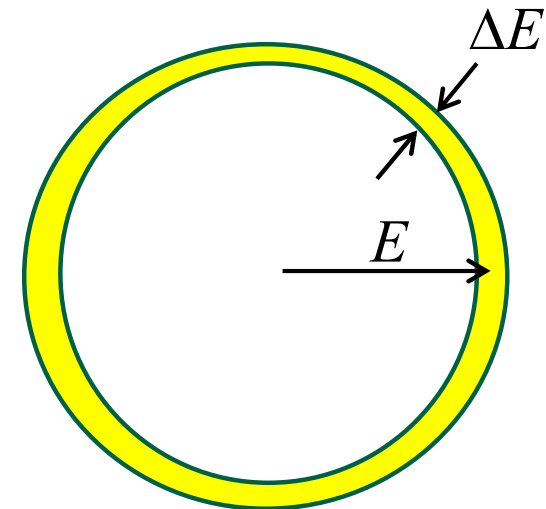
これから,

$$\Omega(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} \oint_{\substack{\text{運動エネルギーが} E \text{ 以下}}} dp_1 \cdots dp_j \cdots dp_{3N} = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{2\pi^{\frac{3N}{2}}}{3N\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \quad (6)$$

さらに, これから, 系のエネルギーが $E \sim E + \Delta E$ の球殻の範囲に入る微視的状态の数 $W = W(E)\Delta E$ は以下で与えられる

$$W = W(E)\Delta E = \frac{d\Omega(E)}{dE} \Delta E = CE^{\frac{3N}{2}-1} \quad (7)$$

$$C = V^N \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \frac{\Delta E}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \quad (8)$$



エネルギーが $E \sim E + \Delta E$ の球殻

ボルツマンの原理

ボルツマンの原理は,

エントロピー S と微視的状态数 W には次式の関係があるというものである

$$S = k_B \ln W \quad (9)$$

先の式(7)で得られた W を用いることで, 上式が成り立つことを検証する
状態数 W の自然対数を取り, これを E で微分すると

$$\frac{d(\ln W)}{dE} = \frac{d}{dE} \left(\ln \left(C E^{\frac{3N}{2}-1} \right) \right) = \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \frac{1}{E} \approx \frac{3N}{2E} \quad (10)$$

今の場合, E は粒子数 N の単原子分子理想気体の内部エネルギー
のことであり, 気体粒子の平均エネルギーが $\frac{3}{2} k_B T$ であることから,
以下の関係がある

$$E = N \frac{3}{2} k_B T \quad (11)$$



ボルツマンの原理

これから

$$\begin{aligned}\frac{d(\ln W)}{dE} &= \frac{3N}{2E} = \frac{3N}{2} \frac{2}{3Nk_B T} = \frac{1}{k_B T} \\ \longrightarrow \quad \frac{d(k_B \ln W)}{dE} &= \frac{1}{T}\end{aligned}\tag{12}$$

一方, 熱力学第1法則から

$$\begin{aligned}d'Q = TdS &= dE + PdV \\ \longrightarrow \quad \left(\frac{dS}{dE}\right)_V &= \frac{1}{T}\end{aligned}\tag{13}$$

両者の比較から, 次式が導ける

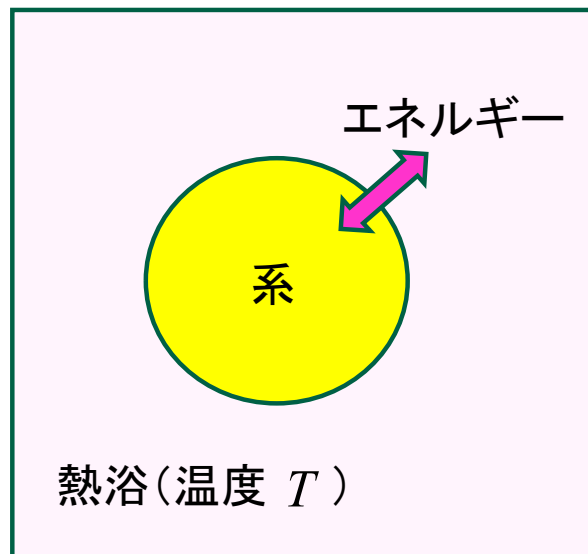
$$S = k_B \ln W \quad \longrightarrow \quad \left(W = e^{\frac{S}{k_B}} \right)\tag{14}$$

((9) と同じ)

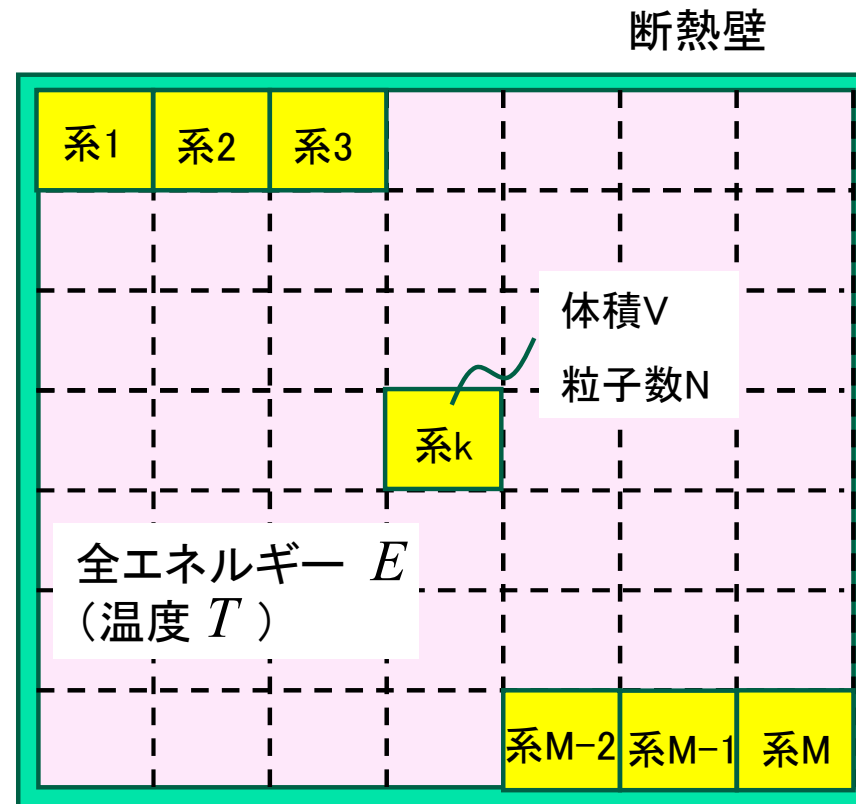
カノニカル アンサンブル

カノニカル アンサンブル理論では, 温度 T の大きな熱浴の中に置かれ, 熱浴との間でエネルギーのやりとりが行われる系を解析する

解析には, 図で示した解析モデルを用いる



カノニカルアンサンブル



解析モデル



カノニカル アンサンブル

すなわち, M 個の同様の熱力学的系を考え, それぞれの系は, 同一の体積 (V), 同一の粒子数 (N 個) を有し, これらは互いに接触し, それぞれの間にエネルギーのやりとりができるとする

これらの系全体としては, 断熱壁で囲まれて外部とは孤立しており, 全体としてのエネルギーは E (温度 T) で一定であるとする

これから, 全体系が温度 T の熱浴となり, その中で各系がエネルギーのやりとりをする描像が描ける

M 個の系は, それぞれ, エネルギー $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots$ のいずれかを有しており, 各エネルギーをとる系の個数をそれぞれ, $M_1, M_2, \dots, M_j, \dots$ とする

これから, 次式の制約条件が課される

$$\sum_j M_j = M_1 + M_2 + \dots + M_j + \dots = M \quad (\text{一定}) \quad (15)$$

$$\sum_j E_j M_j = E_1 M_1 + E_2 M_2 + \dots + E_j M_j + \dots = E \quad (\text{一定}) \quad (16)$$



カノニカル アンサンブル

M 個の系を $M_1, M_2, \dots, M_j, \dots$ に分ける組み合わせの数は以下となる

$$\begin{array}{l} M \text{ 個を } M_1, M_2, \dots, M_j, \dots \\ \text{に分ける組み合わせ} \end{array} = \frac{M!}{M_1! M_2! \dots M_j! \dots} \quad (17)$$

ここで、全体系が取り得る微視的状态数 $W(M_1, M_2, \dots, M_j, \dots)$ を求める際に考慮すべき重要なパラメータとして縮退がある

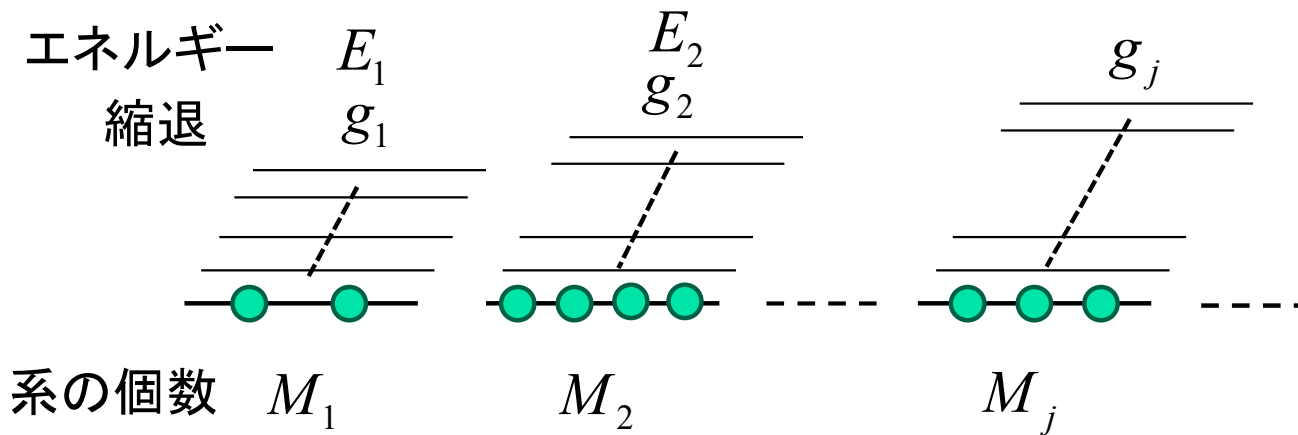
縮退は同じエネルギー E_j の状態の数であり, g_j で与えられる

エネルギーが E_j となる M_j 個の系のそれぞれが縮退による g_j 個の状態を取り得るので,

全体系が取り得る微視的状态数 $W(M_1, M_2, \dots, M_j, \dots)$ は次式で表わせる

$$W(M_1, M_2, \dots, M_j, \dots) = \frac{M!}{M_1! M_2! \dots M_j! \dots} g_1^{M_1} g_2^{M_2} \dots g_j^{M_j} \dots \quad (18)$$

カノニカル アンサンブル



$$M \text{ 個を } M_1, M_2, \dots, M_j, \dots \text{ に分ける組み合わせ} = \frac{M!}{M_1! M_2! \dots M_j! \dots} \quad (17)$$

縮退を考慮して

$$W(M_1, M_2, \dots, M_j, \dots) = \frac{M!}{M_1! M_2! \dots M_j! \dots} g_1^{M_1} g_2^{M_2} \dots g_j^{M_j} \dots \quad (18)$$

$$\text{制約条件} \left\{ \sum_j M_j = M_1 + M_2 + \dots + M_j + \dots = M \text{ (一定)} \right. \quad (15)$$

$$\left\{ \sum_j E_j M_j = E_1 M_1 + E_2 M_2 + \dots + E_j M_j + \dots = E \text{ (一定)} \right. \quad (16)$$



カノニカル アンサンブル

上記制約条件式(15), (16)のもとで, W が最大(極大)となる

$M_1, M_2, \dots, M_j, \dots$ の組み合わせを求める

W が最大(極大)となる時, エントロピーも最大(極大)になり, 熱平衡状態となる

この時, $P_j = M_j / M$ がエネルギーが E_j となる実現確率を与えることになる

W とその自然対数 $\ln W$ は互いに単調の関係にあるので, $\ln W$ が最大(極大)となる $M_1, M_2, \dots, M_j, \dots$ の条件を求めることは W が最大(極大)となる $M_1, M_2, \dots, M_j, \dots$ の条件を求めることと同値である



カノニカル アンサンブル

$\ln W$ は, スターリングの近似公式 $\ln(N!) = N \ln N - N$ を用いて
次式のように変形できる

$$\begin{aligned}\ln W &= \ln \left(\frac{M!}{M_1! M_2! \cdots M_j! \cdots} g_1^{M_1} g_2^{M_2} \cdots g_j^{M_j} \cdots \right) \\ &= \ln(M!) - \sum_j \ln(M_j!) + \sum_j M_j \ln g_j \\ &= M \ln M - M - \sum_j (M_j \ln M_j - M_j) + \sum_j M_j \ln g_j \\ &= \sum_j M_j (\ln M - \ln M_j + \ln g_j)\end{aligned}\tag{19}$$

制約条件式(15), (16)の下で, 式(19)を最大とする $M_1, M_2, \cdots M_j, \cdots$
の条件を求める

これは以下のようにラグランジュの未定乗数法を使って解ける



カノニカル アンサンブル

式(19)が極大となるところでは全微分が0となる, すなわち

$$\begin{aligned} d(\ln W) &= d\left(\sum_j M_j (\ln M - \ln M_j + \ln g_j)\right) \\ &= \sum_j \frac{\partial}{\partial M_j} \left(M_j (\ln M - \ln M_j + \ln g_j)\right) dM_j \\ &= \sum_j dM_j \left(\ln \frac{M g_j}{M_j} - 1\right) = 0 \end{aligned} \quad (20)$$

制約条件式(15), (16)は定数なので, その全微分は0となり, 次式が得られる

$$d\left(\sum_j M_j\right) = \sum_j dM_j = 0 \quad (21)$$

$$d\left(\sum_j E_j M_j\right) = \sum_j dM_j \cdot E_j = 0 \quad (22)$$



カノニカル アンサンブル

これから、適当な未定乗数 α' , β' を用いて次式が得られる

$$\begin{aligned} \sum_j dM_j \left(\ln \frac{Mg_j}{M_j} - 1 \right) + \alpha' \sum_j dM_j + \beta' \sum_j dM_j \cdot E_j \\ = \sum_j dM_j \left(\ln \frac{Mg_j}{M_j} - 1 + \alpha' + \beta' E_j \right) = 0 \end{aligned} \quad (23)$$

ここで, $-1 + \alpha' \rightarrow -\alpha$, $\beta' \rightarrow -\beta$ と置き換えると次式となる

$$\sum_j dM_j \left(\ln \frac{Mg_j}{M_j} - \alpha - \beta E_j \right) = 0 \quad (24)$$

dM_j は0でないので, 上式が成り立つためには以下であることが必要

$$\ln \frac{Mg_j}{M_j} - \alpha - \beta E_j = 0 \quad (25)$$



カノニカル アンサンブル

これから、以下が得られる

$$P_j = \frac{M_j}{M} = g_j e^{-\alpha - \beta E_j} \longrightarrow M_j = M g_j e^{-\alpha - \beta E_j} \quad (26)$$

$P_j = M_j / M$ は系のエネルギーが E_j となる実現確率である
式(26) から次式が得られる

$$\sum_j P_j = \sum_j \frac{M_j}{M} = \sum_j g_j e^{-\alpha - \beta E_j} = 1 \quad (27)$$

これから、さらに

$$Z = e^\alpha = \sum_j g_j e^{-\beta E_j} \quad (28)$$

$$P_j = \frac{M_j}{M} = \frac{1}{Z} g_j e^{-\beta E_j} \quad (29)$$



カノニカル アンサンブル

次に β について調べる

式(19)と式(26)用いてまとめると次式が得られる

$$\begin{aligned}\ln W &= \sum_j M_j \ln M - \sum_j M_j \ln M_j + \sum_j M_j \ln g_i \\ &= \sum_j M_j \ln M - \sum_j M_j (\ln M + \ln g_i - \alpha - \beta E_j) + \sum_j M_j \ln g_i \\ &= \sum_j M_j (\alpha + \beta E_j) = \alpha M + \beta E\end{aligned}\tag{30}$$

さらに E が変化するとし, 両辺を E で微分すると, 式(12)との比較から次式が得られる

$$\frac{d(\ln W)}{dE} = \beta = \frac{1}{k_B T}\tag{31}$$



カノニカル アンサンブル

以上より, カノニカルアンサンブルにおいて系のエネルギーが E_j となる確率 P_j は以下で与えられる

$$P_j = \frac{M_j}{M} = \frac{1}{Z} g_j e^{-\beta E_j} = \frac{1}{Z} g_j e^{\frac{-E_j}{k_B T}} \quad \left(\beta = \frac{1}{k_B T} \right) \quad (32)$$

$$Z = \sum_j g_j e^{-\beta E_j} = \sum_j g_j e^{\frac{-E_j}{k_B T}} \quad (33)$$

Z : 分配関数または状態和と呼ばれる

$e^{\frac{-E_j}{k_B T}}$: ボルツマン因子と呼ばれる

系のエネルギーの期待値 $\langle E \rangle$ は次式で与えられる

$$\langle E \rangle = \sum_j E_j P_j = \frac{1}{Z} \sum_j E_j g_j e^{-\beta E_j} = \frac{1}{Z} \sum_j E_j g_j e^{\frac{-E_j}{k_B T}} \quad (34)$$

カノニカル アンサンブル

ところで、分配関数の自然対数 $\ln Z$ を β で微分することによっても系のエネルギー期待値 $\langle E \rangle$ を計算できる

$$\begin{aligned}\frac{d(\ln Z)}{d\beta} &= \frac{d(\ln Z)}{dZ} \frac{dZ}{d\beta} = \frac{1}{Z} \sum_j -E_j g_j e^{-\beta E_j} = -\sum_j E_j P_j = -\langle E \rangle \\ \longrightarrow \langle E \rangle &= -\frac{d}{d\beta}(\ln Z)\end{aligned}\tag{35}$$

また、 T で微分することによっても計算できる

$$\begin{aligned}\frac{d(\ln Z)}{dT} &= \frac{d(\ln Z)}{dZ} \frac{dZ}{d\beta} \frac{d\beta}{dT} = \frac{1}{Z} \sum_j -E_j g_j e^{-\beta E_j} \cdot \left(\frac{-1}{k_B T^2} \right) \\ &= \left(\frac{1}{k_B T^2} \right) \sum_j E_j P_j = \left(\frac{1}{k_B T^2} \right) \langle E \rangle \\ \longrightarrow \langle E \rangle &= k_B T^2 \frac{d}{dT}(\ln Z)\end{aligned}\tag{36}$$

エネルギーのゆらぎ

確率変数のゆらぎは確率分布の分散または標準偏差で表わされる

ここでは、確率変数としてのエネルギー $\langle E \rangle$ の分散 $(\Delta E)^2$ を、定積モル比熱 C_V の導出公式を用いて、以下のように求める

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial \beta}{\partial T} \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} = -k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \sum_j E_j g_j e^{-\beta E_j} \right) \\ &= -k_B \beta^2 \frac{Z \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_j E_j g_j e^{-\beta E_j} \right) - \left(\sum_j E_j g_j e^{-\beta E_j} \right) \frac{\partial Z}{\partial \beta}}{Z^2} \\ &= -k_B \beta^2 \frac{Z \left(\sum_j -E_j^2 g_j e^{-\beta E_j} \right) + \left(\sum_j E_j g_j e^{-\beta E_j} \right)^2}{Z^2} \\ &= k_B \beta^2 \left(\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right) = k_B \beta^2 (\Delta E)^2 = \frac{1}{k_B T^2} (\Delta E)^2 \end{aligned} \quad (37)$$

エネルギーのゆらぎ

例として, 1モルの単原子分子理想気体を考える
平均エネルギー $\langle E \rangle$, 定積モル比熱 C_V , および
分散 $(\Delta E)^2$ は以下のように与えられる

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N_A k_B T \quad C_V = \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N_A k_B$$

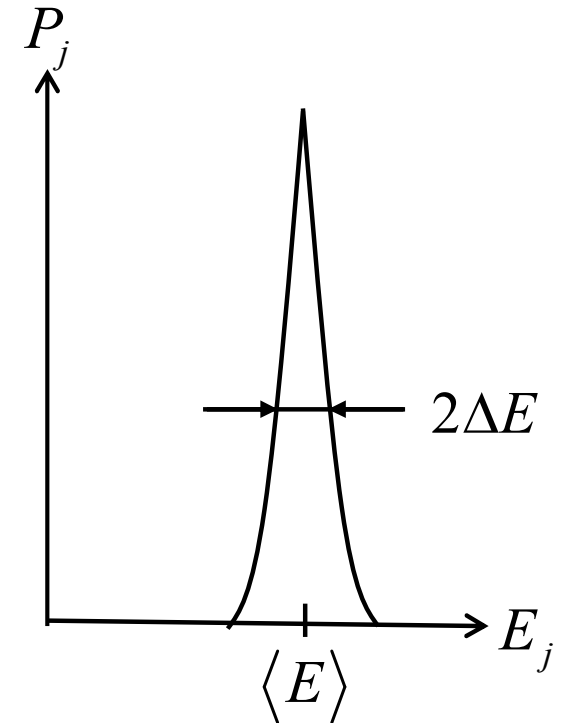
式(37)を用いて $(\Delta E)^2 = k_B T^2 C_V = \frac{3}{2} k_B^2 T^2 N_A$

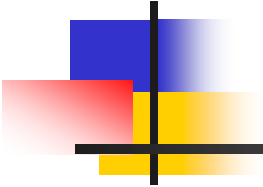
$N_A = 6.022 \times 10^{23}$ はアボガドロ数

ゆらぎの指標を与える $r_E = \Delta E / \langle E \rangle$ は以下となる

$$r_E = \frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{3/2 \cdot N_A k_B T}}{3/2 \cdot N_A k_B T} = \frac{1}{\sqrt{3/2 \cdot N_A}} \approx 10^{-12}$$

ゆらぎはほとんど無視でき, 系の内部エネルギー
を測定するとほとんど必ず $\langle E \rangle$ と観測される





コラム -エントロピー増大法則について-

微視的状態のそれぞれを系が占有する確率は等しい(等確率の原理), その結果, 微視的状態を多く含む範囲を系が占有する確率が増大することになる, 粒子数が膨大な系ではその現象が顕著に現れる

ストッパーなどによる制約を解除すると, 系はそれぞれの微視的状態を平等に動き, 結果, 微視的状態を多く含む範囲にとどまる確率が増大し, 極大となるところで落ち着く, このことが, 微視的状態数の自然対数で与えられるエントロピーが増大する方向に自発的に変化し, 極大となる状態で熱平衡となる現象として現れる(エントロピー増大法則)

ところで, 熱力学においてエントロピー変化 dS と自由エネルギー変化 dG とは互いに表裏の関係にある ($TdS + dG = 0$) ことが知られている

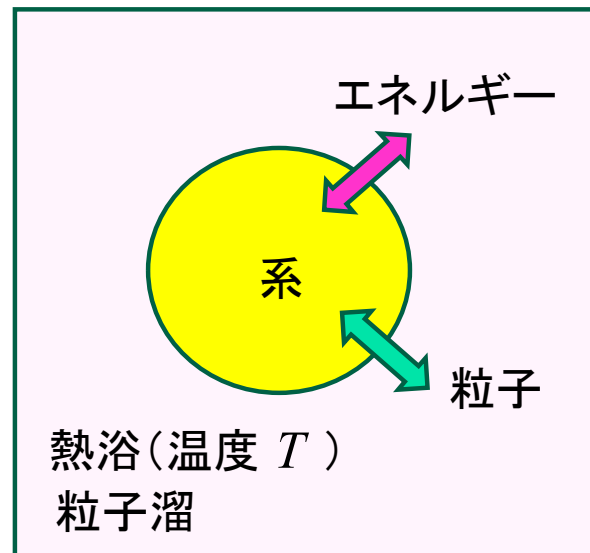
上記のエントロピーが増大する動作は占有確率の大きな状態に系が変化していくという確率の問題として理解される, これに対し, 自由エネルギーの減少の動作は, エネルギーが高く不安定な状態から, 低く安定した状態に変化する現象として理解される,

動作原理が全く異なると思われる両者 (dS と dG) の動作が表裏の関係にあるのはどういうことなのだろうか? 興味深い

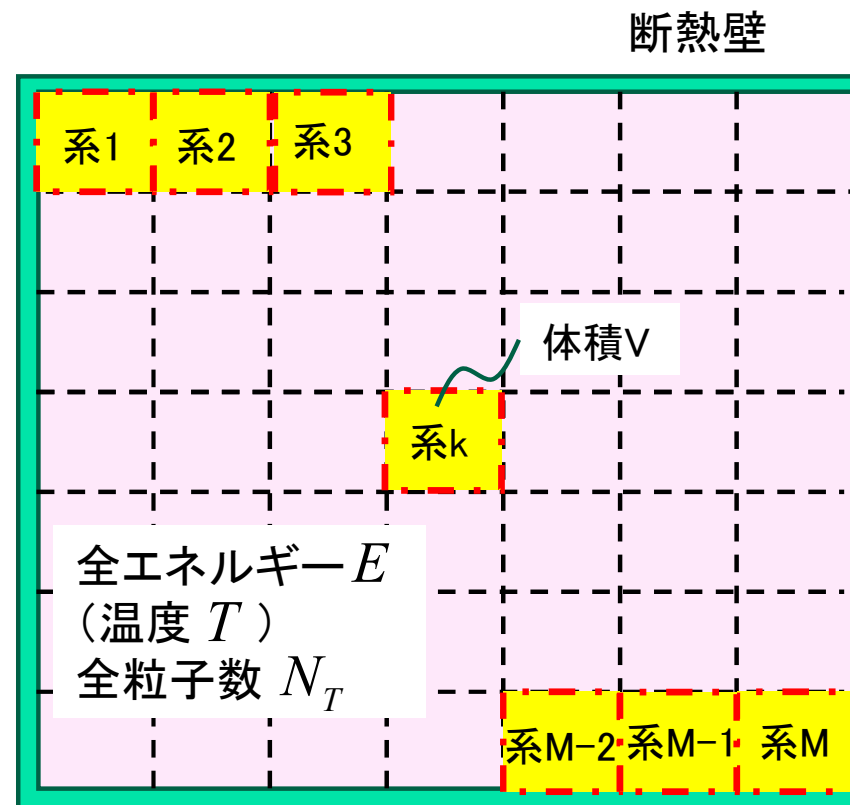
グランドカノニカル アンサンブル

グランドカノニカル アンサンブル理論では, 大きな熱浴(温度 T)で, かつ, 粒子溜の中に置かれ, そこの間でエネルギーと粒子のやりとりが行われる系を解析する

解析には, 図で示した解析モデルを用いる



グランドカノニカル
アンサンブル



解析モデル



グランドカノニカル アンサンブル

すなわち, M 個の同様の熱力学的系を考え, それぞれの系は, 同一の体積 (V) を有し, これらは互いに接触し, それぞれの間でエネルギーおよび粒子のやりとりができるとする

これらの系全体としては, 断熱壁で囲まれて外部とは孤立しており, 全体としてのエネルギーは E (温度 T) および粒子数は N_T で一定であるとする

これから, 全体系が大きな熱浴 (温度 T) で, かつ, 粒子溜となり, その中で各系がエネルギーおよび粒子のやりとりをする描像が描ける

解析は, 粒子数に関するパラメータが増えたことにより煩雑になるが, カノニカル アンサンブルの場合と同様の方法でおこなうことができる

グランドカノニカル アンサンブル

M 個の系は, それぞれ, エネルギーおよび粒子数に応じて $\{E_{N,j}\}$
($N = 0, 1, \dots, N, \dots$), ($j = 1, 2, \dots, j, \dots$) のいずれかのエネルギー
状態を有しており, 各エネルギーをとる系の個数をそれぞれ, $\{M_{N,j}\}$
($N = 0, 1, \dots, N, \dots$), ($j = 1, 2, \dots, j, \dots$) とする
これから, 次式の制約条件が課される

$$\sum_{N,j} M_{N,j} = M_{0,1} + M_{0,2} + \dots + M_{N,j} + \dots = M \quad (\text{一定}) \quad (38)$$

$$\sum_{N,j} E_{N,j} M_{N,j} = E_{0,1} M_{0,1} + E_{0,2} M_{0,2} + \dots + E_{N,j} M_{N,j} + \dots = E \quad (\text{一定}) \quad (39)$$

$$\sum_{N,j} N \cdot M_{N,j} = 0 \cdot M_{0,1} + 0 \cdot M_{0,2} + \dots + N \cdot M_{N,j} + \dots = N_T \quad (\text{一定}) \quad (40)$$

グランドカノニカル アンサンブル

M 個の系を $\{M_{N,j}\}$ に分ける組み合わせの数は以下となる

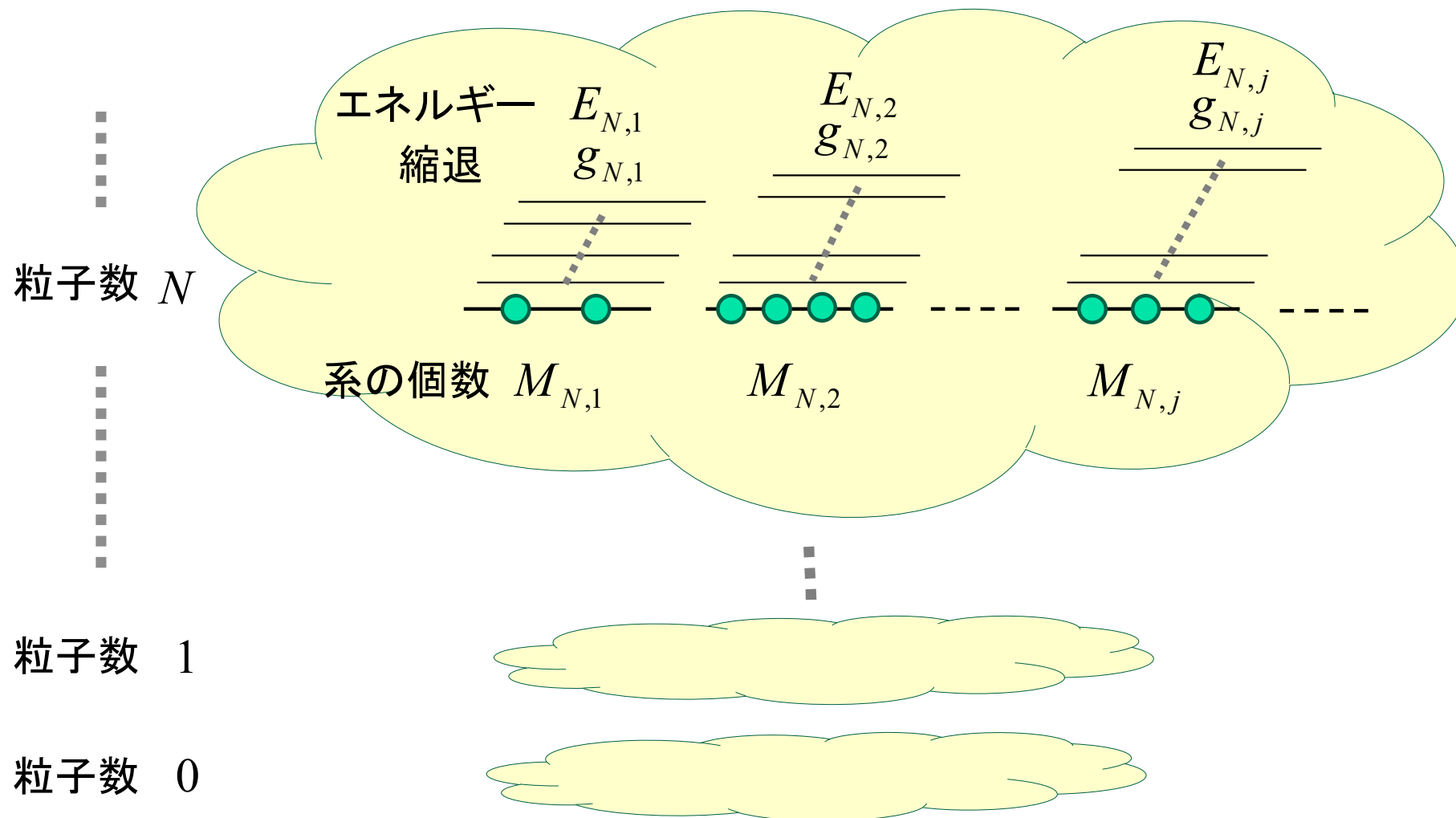
$$\begin{array}{l} M \text{ 個を } \{M_{N,j}\} \\ \text{に分ける組み合わせ} \end{array} = \frac{M!}{\prod_{N,j} M_{N,j}!} = \frac{M!}{M_{0,1}! M_{0,2}! \cdots M_{1,1}! M_{1,2}! \cdots M_{N,j}! \cdots} \quad (41)$$

さらに, エネルギーが $E_{N,j}$ となる $M_{N,j}$ 個の系のそれぞれが縮退による $g_{N,j}$ 個の状態を取り得るので,

全体系が取り得る微視的状态数 $W(\{M_{N,j}\})$ は次式で表わせる

$$\begin{aligned} W(\{M_{N,j}\}) &= \frac{M!}{\prod_{N,j} M_{N,j}!} \prod_{N,j} g_{N,j}^{M_{N,j}} \\ &= \frac{M!}{M_{0,1}! M_{0,2}! \cdots M_{1,1}! M_{1,2}! \cdots M_{N,j}! \cdots} g_{0,1}^{M_{0,1}} g_{0,2}^{M_{0,2}} \cdots g_{1,1}^{M_{1,1}} g_{1,2}^{M_{1,2}} \cdots g_{N,j}^{M_{N,j}} \cdots \end{aligned} \quad (42)$$

グランドカノニカル アンサンブル





グランドカノニカル アンサンブル

上記制約条件式(38), (39), (40)のもとで, $W(\{M_{N,j}\})$ が最大(極大)となる $\{M_{N,j}\}$ の組み合わせを求める

$W(\{M_{N,j}\})$ が最大(極大)となる時, エントロピーも最大(極大)になり, 熱平衡状態となる

この時, $P_{N,j} = M_{N,j} / M$ がエネルギーが $E_{N,j}$ となる実現確率を与える

W とその自然対数 $\ln W$ は互いに単調の関係にあるので, $\ln W$ が最大(極大)となる $\{M_{N,j}\}$ の条件を求めることは W が最大(極大)となる $\{M_{N,j}\}$ の条件を求めることと同値である

グランドカノニカル アンサンブル

$\ln W$ は次式のように変形できる

$$\begin{aligned}\ln W &= \ln \left(\frac{M!}{\prod_{N,j} M_{N,j}!} \prod_{N,j} g_{N,j}^{M_{N,j}} \right) \\ &= \ln(M!) - \sum_{N,j} \ln(M_{N,j}!) + \sum_{N,j} M_{N,j} \ln g_{N,j} \\ &= M \ln M - M - \sum_{N,j} (M_{N,j} \ln M_{N,j} - M_{N,j}) + \sum_{N,j} M_{N,j} \ln g_{N,j} \\ &= \sum_{N,j} M_{N,j} (\ln M - \ln M_{N,j} + \ln g_{N,j})\end{aligned}\tag{43}$$

ラグランジュの未定乗数法を用いて、制約条件式(38), (39), (40)のもとで、式(43)が最大(極大)となる $\{M_{N,j}\}$ の組み合わせを求める

グランドカノニカル アンサンブル

式(43)が極大となるところでは全微分が0となる, すなわち

$$\begin{aligned} d(\ln W) &= \sum_{N,j} \frac{\partial}{\partial M_{N,j}} \left(M_{N,j} (\ln M - \ln M_{N,j} + \ln g_{N,j}) \right) dM_{N,j} \\ &= \sum_{N,j} dM_{N,j} \left(\ln \frac{M g_{N,j}}{M_{N,j}} - 1 \right) = 0 \end{aligned} \quad (44)$$

制約条件式(38), (39), (40)は定数なので, その全微分は0となり, 次式が得られる

$$d \left(\sum_{N,j} M_{N,j} \right) = \sum_{N,j} dM_{N,j} = 0 \quad (45)$$

$$d \left(\sum_{N,j} E_{N,j} M_{N,j} \right) = \sum_{N,j} dM_{N,j} \cdot E_{N,j} = 0 \quad (46)$$

$$d \left(\sum_{N,j} N M_{N,j} \right) = \sum_{N,j} dM_{N,j} \cdot N = 0 \quad (47)$$

グランドカノニカル アンサンブル

これから、適当な未定乗数 α' , β' , γ' を用いて次式が得られる

$$\begin{aligned} \sum_{N,j} dM_{N,j} \left(\ln \frac{Mg_{N,j}}{M_{N,j}} - 1 \right) + \alpha' \sum_{N,j} dM_{N,j} + \beta' \sum_{N,j} E_{N,j} dM_{N,j} + \gamma' \sum_{N,j} N dM_{N,j} \\ = \sum_{N,j} dM_{N,j} \left(\ln \frac{Mg_{N,j}}{M_{N,j}} - 1 + \alpha' + \beta' E_{N,j} + \gamma' N \right) = 0 \end{aligned} \quad (48)$$

ここで, $-1 + \alpha' \rightarrow -\alpha$, $\beta' \rightarrow -\beta$, $\gamma' \rightarrow -\gamma$ と置き換えると次式となる

$$\sum_{N,j} dM_{N,j} \left(\ln \frac{Mg_{N,j}}{M_{N,j}} - \alpha - \beta E_{N,j} - \gamma N \right) = 0 \quad (49)$$

$dM_{N,j}$ は0でないので, 上式が成り立つためには以下であることが必要

$$\ln \frac{Mg_{N,j}}{M_{N,j}} - \alpha - \beta E_{N,j} - \gamma = 0 \quad (50)$$

グランドカノニカル アンサンブル

これから、以下が得られる

$$P_{N,j} = \frac{M_{N,j}}{M} = g_{N,j} e^{-\alpha - \beta E_{N,j} - \gamma N} \quad (51)$$

$P_{N,j} = M_{N,j} / M$ は系のエネルギーが $E_{N,j}$ となる実現確率である

式(51) から次式が得られる

$$\sum_{N,j} P_{N,j} = \sum_{N,j} \frac{M_{N,j}}{M} = \sum_{N,j} g_{N,j} e^{-\alpha - \beta E_{N,j} - \gamma N} = 1 \quad (52)$$

これから、さらに

$$Z_G = e^{\alpha} = \sum_{N,j} g_{N,j} e^{-\beta E_{N,j} - \gamma N} \quad (53)$$

$$P_{N,j} = \frac{M_{N,j}}{M} = \frac{1}{Z_G} g_{N,j} e^{-\beta E_{N,j} - \gamma N} \quad (54)$$

Z_G ; 大分配関数または大きな状態和と呼ばれる



グランドカノニカル アンサンブル

次に β と γ は以下で与えられる(導出の詳細は付録C参照)

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (55)$$

$$\gamma = -\beta\mu = \frac{-\mu}{k_B T} \quad (56)$$

μ ; 化学ポテンシャル^(注1)

(注1)

化学ポテンシャル μ は1粒子当りのギブス自由エネルギーに相当

物質の変化(反応)の方向を決める物理パラメータとして化学分野において重要な役割を持つ

また, 量子物理および半導体分野における重要な物理パラメータであるフェルミエネルギー(そのもの)である

グランドカノニカル アンサンブル

以上の結果を用いて, $P_{N,j}$ および Z_G は以下となる

$$P_{N,j} = \frac{M_{N,j}}{M} = \frac{1}{Z_G} g_{N,j} e^{-\beta(E_{N,j} - \mu N)} = \frac{1}{Z_G} g_{N,j} e^{\frac{-(E_{N,j} - \mu N)}{k_B T}} \quad (57)$$

$$Z_G = \sum_{N,j} g_{N,j} e^{-\beta(E_{N,j} - \mu N)} = \sum_{N,j} g_{N,j} e^{\frac{-(E_{N,j} - \mu N)}{k_B T}} \quad (58)$$

エネルギーの期待値 $\langle E \rangle$ および粒子数の期待値 $\langle N \rangle$ は次式で与えられる

$$\langle E \rangle = \sum_{N,j} E_{N,j} P_{N,j} = \frac{1}{Z_G} \sum_{N,j} E_{N,j} g_{N,j} e^{-\beta(E_{N,j} - \mu N)} \quad (59)$$

$$\langle N \rangle = \sum_{N,j} N_{N,j} P_{N,j} = \frac{1}{Z_G} \sum_{N,j} N_{N,j} g_{N,j} e^{-\beta(E_{N,j} - \mu N)} \quad (60)$$

グランドカノニカル アンサンブル

大分配関数の自然対数 $\ln Z_G$ を用いて, 系のエネルギーの期待値 $\langle E \rangle$ および粒子数の期待値 $\langle N \rangle$ は以下のように表わせる

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial\beta} &= \frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial Z_G} \frac{\partial Z_G}{\partial\beta} = -\frac{1}{Z_G} \sum_{N,j} E_{N,j} g_{N,j} e^{-\beta(E_{N,j}-\mu N)} = -\langle E \rangle \\ \longrightarrow \quad \langle E \rangle &= -\frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial\beta} = k_B T^2 \frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial T}\end{aligned}\tag{61}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial\mu} &= \frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial Z_G} \frac{\partial Z_G}{\partial\mu} = \frac{1}{Z_G} \sum_{N,j} \beta N g_{N,j} e^{-\beta(E_{N,j}-\mu N)} = \beta \langle N \rangle \\ \longrightarrow \quad \langle N \rangle &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial\mu} = k_B T \frac{\partial(\ln Z_G)}{\partial\mu}\end{aligned}\tag{62}$$



量子統計 -フェルミ粒子とボース粒子-

量子効果が無視できなくなる超ミクロな粒子でなる系の解析には古典統計に変わり量子統計を使う必要がでてくる

古典統計では粒子の運動は位置 (q_1, q_2, \dots) と運動量 (p_1, p_2, \dots) で決定される, それに対して量子統計では粒子の状態は波動関数 Ψ で表わされる

波動関数の性質から, 粒子はフェルミ粒子とボース粒子の2種類に分類されることが導ける, 以下でその導出を行う

まず, 1粒子の場合を考える

運動状態は複素関数である波動関数 $\Psi(q_1)$ で表わせ, $[q_1, q_1 + dq_1]$ に粒子が存在する確率は $\|\Psi(q_1)\|^2 dq_1 = \Psi(q_1)\Psi(q_1)^* dq_1$ で与えられ, 全空間にわたる積分は1となるように規格化されている

すなわち, 次式が成り立つ

$$\int \|\Psi(q_1)\|^2 dq_1 = \int \Psi(q_1)\Psi(q_1)^* dq_1 = 1 \quad (63)$$

量子統計 -フェルミ粒子とボース粒子-

波動関数 $\Psi(\mathbf{q}_1)$ は, 複素因子 $e^{i\theta}$ の任意性を有する

なぜなら, $e^{i\theta}$ を掛けて $e^{i\theta}\Psi(\mathbf{q}_1)$ としても, 以下のように粒子の存在確率に変化が生じない

$$\begin{aligned}\|e^{i\theta}\Psi(\mathbf{q}_1)\|^2 &= e^{i\theta}\Psi(\mathbf{q}_1)e^{-i\theta}\Psi(\mathbf{q}_1)^* \\ &= \Psi(\mathbf{q}_1)\Psi(\mathbf{q}_1)^* = \|\Psi(\mathbf{q}_1)\|^2\end{aligned}\tag{64}$$

次に, 同種の2個の粒子から成る系を考える

この波動関数を $\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ とし, 粒子1の運動状態が \mathbf{p}_1 , 粒子2の運動状態が \mathbf{p}_2 とする

この時, 粒子1の運動状態が \mathbf{p}_2 , 粒子2の運動状態が \mathbf{p}_1 である場合の波動関数は $\Psi(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1)$ と表わせる

一方, 量子力学では同種の複数の粒子は本質的に区別がつかないとして解析される必要がある

量子統計 -フェルミ粒子とボース粒子-

これから、これら2つの波動関数は次式の関係を持つと考えられる

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = e^{i\theta} \Psi(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1) \quad \text{同様に} \quad \Psi(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1) = e^{i\theta} \Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$$

これから、次式が成り立つ

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = e^{i\theta} \Psi(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1) = (e^{i\theta})^2 \Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \quad (65)$$

これから、以下の2通りの場合が成り立つ必要がある

$$(i) \quad e^{i\theta} = -1 \quad \longrightarrow \quad \Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = -\Psi(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1) \quad (66)$$

粒子の入れ替えに対して符号を変えて不変(反対称)

このような粒子を**フェルミ粒子**と呼ぶ, 電子, 陽子, 中性子などがある

$$(ii) \quad e^{i\theta} = 1 \quad \longrightarrow \quad \Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \Psi(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1) \quad (67)$$

粒子の入れ替えに対して不変(対称)

このような粒子を**ボース粒子**と呼ぶ, 光子などがある



量子統計 -フェルミ粒子とボース粒子-

2つの粒子1, 2が互いに独立して運動することを考え, 粒子1, 2のそれぞれの波動関数を $\phi_1(\mathbf{q}_1)$, $\phi_2(\mathbf{q}_2)$ とすると, 波動関数 $\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$ は以下のように表わすことができる

(i) フェルミ粒子の時 $\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = -\Psi(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1)$

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(\mathbf{q}_1)\phi_2(\mathbf{q}_2) - \phi_1(\mathbf{q}_2)\phi_2(\mathbf{q}_1)) \quad (68)$$

(ii) ボース粒子の時 $\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \Psi(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1)$

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(\mathbf{q}_1)\phi_2(\mathbf{q}_2) + \phi_1(\mathbf{q}_2)\phi_2(\mathbf{q}_1)) \quad (69)$$



量子統計 -フェルミ粒子とボース粒子-

ここで、2つの粒子1, 2が同じ状態, すなわち $\phi_1 = \phi_2$ となる場合を考える

(i) フェルミ粒子の場合

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1(\mathbf{q}_1)\phi_1(\mathbf{q}_2) - \phi_1(\mathbf{q}_2)\phi_1(\mathbf{q}_1)) = 0 \quad (70)$$

上式は、この状態が存在しないことを意味する

フェルミ粒子の場合、2つ以上の粒子が同じ量子状態を占有することは出来ない、1つの量子状態を占有出来るのは最大で1個だけである
(**パウリの原理**またはパウリの排他律)

(ii) ボース粒子の場合

$$\Psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (2\phi_1(\mathbf{q}_1)\phi_1(\mathbf{q}_2)) \quad (71)$$

問題は生じず、同じ量子状態を何個の粒子でも占有することが出来る



同種粒子多体系の大分配関数 Z_G

次に N 個の同種の粒子からなる系 (同種粒子多体系) の量子統計的な表記について述べる

量子状態の1つ1つに番号を付け, また, j 番目の量子状態を占める粒子数を n_j とする

この時

- (i) フェルミ粒子の場合は, $n_j = 0 \text{ or } 1$ ($j = 1, 2, \dots$) の2とおりにしかない
- (ii) ボース粒子の場合は, $n_j = 0, 1, 2, \dots$ ($j = 1, 2, \dots$) であり, n_j は任意の個数 (自然数) を取り得る

以下で, 同種粒子多体系において1つの量子状態 (1粒子量子状態) を粒子が占有する際の占有分布特性について解析する

解析にはグランドカノニカル アンサンブル理論を用いる, すなわち, 同種粒子多体系の全粒子数 N も $N = 0, 1, 2, \dots$ と変化すると考えて大分配関数 (大きな状態和) Z_G を用いる

同種粒子多体系の大分配関数 Z_G

式(58)で与えられた Z_G はこの場合, 以下のように書き表わされる

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{N,j} e^{-\beta(E_{N,j}-\mu N)} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\sum_j n_j=N} e^{-\beta(\sum_j \varepsilon_j n_j - \mu \sum_j n_j)} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\sum_j n_j=N} e^{-\beta \sum_j (\varepsilon_j - \mu) n_j} \end{aligned} \quad (72)$$

式(72)のままでは解析に適さないので, 解析に適した形に変形する

それを行うため, まず, (i) フェルミ粒子, (ii) ボース粒子のそれぞれについて簡単な例で具体的に書き下して検討する

その後, 一般の場合について定式化する

同種粒子多体系の大分配関数 Z_G

(i) フェルミ粒子の場合

ここでは、量子状態は3つしかないとし、各量子状態のエネルギーは $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ とし、それぞれを占有する粒子数を (n_1, n_2, n_3) とする
ここで、 $n_j = 0, 1$ ($j = 1, 2, 3$) である

この場合、 (n_1, n_2, n_3) の取り得る場合の数は以下の8通りである

$$N = 0 \text{ の時} \quad (n_1, n_2, n_3) = (0, 0, 0)$$

$$N = 1 \text{ の時} \quad (n_1, n_2, n_3) = (1, 0, 0) \quad (0, 1, 0) \quad (0, 0, 1)$$

$$N = 2 \text{ の時} \quad (n_1, n_2, n_3) = (1, 1, 0) \quad (1, 0, 1) \quad (0, 1, 1)$$

$$N = 3 \text{ の時} \quad (n_1, n_2, n_3) = (1, 1, 1)$$

N が 4 以上は存在しない

これから、式(72)の計算は $n_1 = 0, 1$, $n_2 = 0, 1$, $n_3 = 0, 1$ からなる
8通りの計算を行うことと等しい

これから式(72)は以下のように変形できる

同種粒子多体系の大分配関数 Z_G

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \sum_{n_3=0}^1 e^{-\beta((\varepsilon_1-\mu)n_1+(\varepsilon_2-\mu)n_2+(\varepsilon_3-\mu)n_3)} \\ &= \sum_{n_1=0}^1 e^{-\beta(\varepsilon_1-\mu)n_1} \times \sum_{n_2=0}^1 e^{-\beta(\varepsilon_2-\mu)n_2} \times \sum_{n_3=0}^1 e^{-\beta(\varepsilon_3-\mu)n_3} \\ &= \prod_{j=1}^3 \left(\sum_{n_j=0}^1 e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)n_j} \right) = \prod_{j=1}^3 \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)} \right) \end{aligned} \quad (73)$$

以上は量子状態が3つの場合であるが, これを一般の量子状態の粒子数表示 (n_1, n_2, n_3, \dots) に拡張することにより Z_G は次式のように表わすことが出来る

$$Z_G = \prod_{j=1}^{\infty} \left(1 + e^{-\beta(\varepsilon_j-\mu)} \right) \quad (74)$$

同種粒子多体系の大分配関数 Z_G

(ii) ボース粒子の場合

ここでは、量子状態はさらに簡単に2つしかないとし、各量子状態のエネルギーは $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ とし、それぞれを占有する粒子が (n_1, n_2) となる場合を考える、ボース粒子では $n_j = 0, 1, 2, \dots$ ($j = 1, 2$) である

この場合、 (n_1, n_2) の取り得る状態は以下のようになり、総粒子数 N は際限なく大きくなる

$N = 0$ の時	$(n_1, n_2) = (0, 0)$
$N = 1$ の時	$(n_1, n_2) = (1, 0) \quad (0, 1)$
$N = 2$ の時	$(n_1, n_2) = (2, 0) \quad (1, 1) \quad (0, 2)$
$N = 3$ の時	$(n_1, n_2) = (3, 0) \quad (2, 1) \quad (1, 2) \quad (0, 3)$
\vdots	\vdots

同種粒子多体系の大分配関数 Z_G

この場合、式(72)は以下のように変形できる

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\sum_j n_j = N} e^{-\beta((\varepsilon_1 - \mu)n_1 + (\varepsilon_2 - \mu)n_2)} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta((\varepsilon_1 - \mu)n_1 + (\varepsilon_2 - \mu)n_2)} \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)n_1} \times \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_2 - \mu)n_2} = \prod_{j=1}^2 \left(\sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)n_j} \right) \\ &= \prod_{j=1}^2 \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}} \right) \end{aligned} \quad (75)$$

上式の最後の関係は以下から得られる

$$\begin{aligned} \sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)n_j} &= 1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} + \dots + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)j} + \dots \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}} \quad (\varepsilon_j > \mu) \end{aligned} \quad (76)$$



同種粒子多体系の大分配関数 Z_G

以上は量子状態が2つの場合であるが, これを一般の量子状態の粒子数表示 (n_1, n_2, n_3, \dots) に拡張することにより Z_G は次式のように表わすことが出来る

$$Z_G = \prod_{j=1}^{\infty} \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}} \right) \quad (77)$$

フェルミ・ディラック統計

系の粒子数 N は1粒子量子状態を占有する粒子数 n_j と以下の関係を有する(フェルミ粒子, ボース粒子にかかわらず)

$$N = \sum_{j=1}^{\infty} n_j = n_1 + n_2 + n_3 + \cdots \quad (78)$$

これから N の期待値 $\langle N \rangle$ は n_j の期待値 $\langle n_j \rangle$ と以下の関係を有する

$$\langle N \rangle = \sum_{j=1}^{\infty} \langle n_j \rangle = \langle n_1 \rangle + \langle n_2 \rangle + \langle n_3 \rangle + \cdots \quad (79)$$

式(62)から $\langle N \rangle$ は大分配関数 Z_G を用いて求めることができる, さらにフェルミ粒子の場合には, 式(74)を適用して次式が得られる

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial (\ln Z_G)}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(\prod_{j=1}^{\infty} (1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}) \right) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{j=1}^{\infty} \ln (1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}) = \frac{1}{\beta} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\beta e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}} = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} + 1} \end{aligned} \quad (80)$$



フェルミ・ディラック統計

式(79)と式(80)との比較から、フェルミ粒子に対する $\langle n_j \rangle$ は以下で与えられる

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T}(\varepsilon_j - \mu)} + 1} \quad (81)$$

上式から、連続型のフェルミ分布関数 $f_F(\varepsilon)$ を以下のように定義する

$$f_F(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T}(\varepsilon - \mu)} + 1} \quad (82)$$

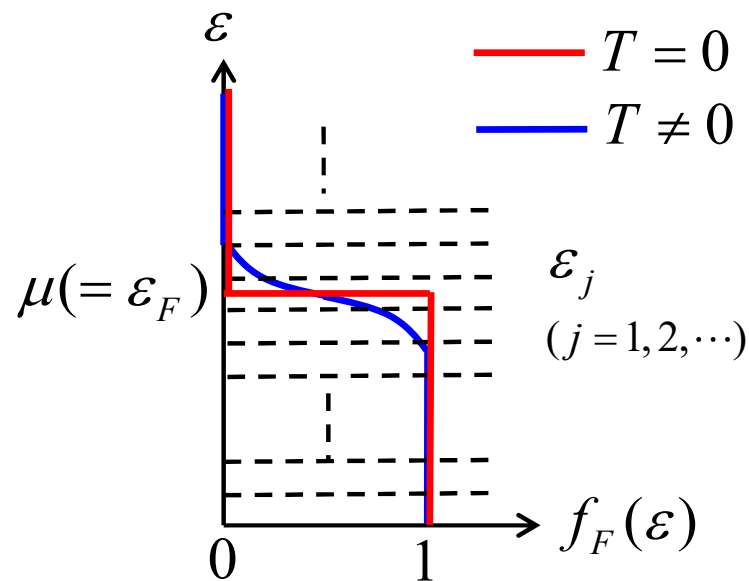
このフェルミ分布関数 $f_F(\varepsilon)$ は、エネルギーが ε の量子状態を占める粒子数を表わし、フェルミ粒子の場合には1つの量子状態を占有できる粒子数は $0 \leq f_F(\varepsilon) \leq 1$ である

なお、 $f_F(\varepsilon)$ が1以下の小数值をとる部分については粒子の占有確率と考えればよい

フェルミ・ディラック統計

$T = 0$ の時, $f_F(\varepsilon)$ の特性は図の赤線となり, $\varepsilon < \mu(=\varepsilon_F)$ で $f_F(\varepsilon) = 1$ となり, $\varepsilon > \mu(=\varepsilon_F)$ で $f_F(\varepsilon) = 0$ となる, ここで, ε_F はフェルミエネルギーと呼ばれる, これにたいして $T > 0$ の時, $f_F(\varepsilon)$ は図の青線のようになる

$T = 0$ の極限では, $\varepsilon_j \leq \mu = \varepsilon_F$ となる量子状態を粒子が1つつつ占有していく, これから, フェルミ粒子では絶対零度 ($T = 0$) でも系は有限のエネルギーを持つことになる



ボース・アインシュタイン統計

式(62)から $\langle N \rangle$ は大分配関数 Z_G を用いて求めることができる, さらにボース粒子の場合には, 式(77)を適用して次式が得られる

$$\begin{aligned}\langle N \rangle &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial (\ln Z_G)}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(\prod_{j=1}^{\infty} \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}} \right) \right) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{j=1}^{\infty} -\ln \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right) = \frac{1}{\beta} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\beta e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}} \\ &= \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} - 1}\end{aligned}\tag{83}$$

式(79)と式(83)との比較から, ボース粒子に対する $\langle n_j \rangle$ は以下で与えられる

$$\langle n_j \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T}(\varepsilon_j - \mu)} - 1}\tag{84}$$



ボース・アインシュタイン統計

上式から、連続型のボース分布関数 $f_B(\varepsilon)$ を以下のように定義する

$$f_B(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{1}{k_B T}(\varepsilon-\mu)} - 1} \quad (85)$$

このボース分布関数 $f_B(\varepsilon)$ は、エネルギーが ε の量子状態を占める粒子数を表わし、ボース粒子の場合には $f_B(\varepsilon) \geq 0$ であり、1つの量子状態を何個でも粒子が占有できる

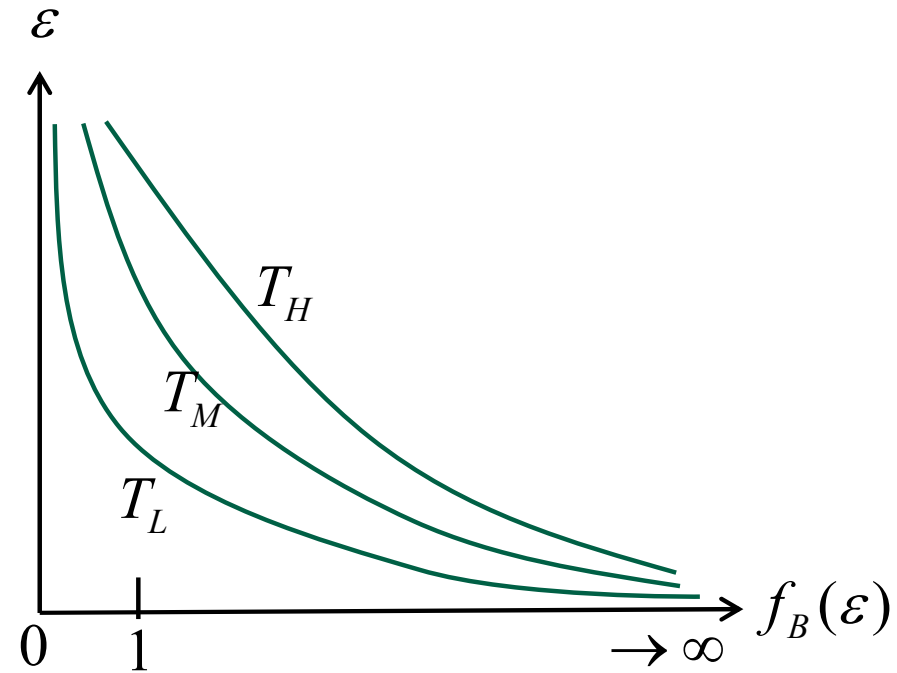
なお、 $f_B(\varepsilon)$ が1以下の小数値をとる部分については占有確率と考えればよい

ボース分布関数の化学ポテンシャルは、 $\mu \leq 0$ となっている

図に $\mu = 0$ の時、温度 T をパラメータにした $f_B(\varepsilon)$ 特性を示す

$T = 0$ の極限では $\varepsilon = 0$ において $f_B(\varepsilon) \rightarrow \infty$ となり、 $\varepsilon = 0$ の量子状態をすべての粒子(この場合 N)が占有し、それ以外の量子状態は粒子が占有しないことになる(ボース・アインシュタイン凝集と呼ばれる現象)

ボース・アインシュタイン統計



付録A 微小領域に含まれる微視的状态数

不確定性原理から、位置 q と運動量 p は同時に確定することはできず $\Delta q \Delta p \sim h$ ($h = 6.626 \times 10^{-34} (J \cdot s)$) の不確定性を有する、記号 \sim は大雑把にというくらいの意味で使われているが、ここでは、 $\Delta q \Delta p = h$ とする
その結果、

$6N$ 次元位相空間における状態ベクトル $\mathbf{r} = (q_1 \cdots q_j \cdots q_{3N} p_1 \cdots p_j \cdots p_{3N})$ は連続に変化することはできず、とびとびの値を持って変化することになる(位相空間は離散化される)

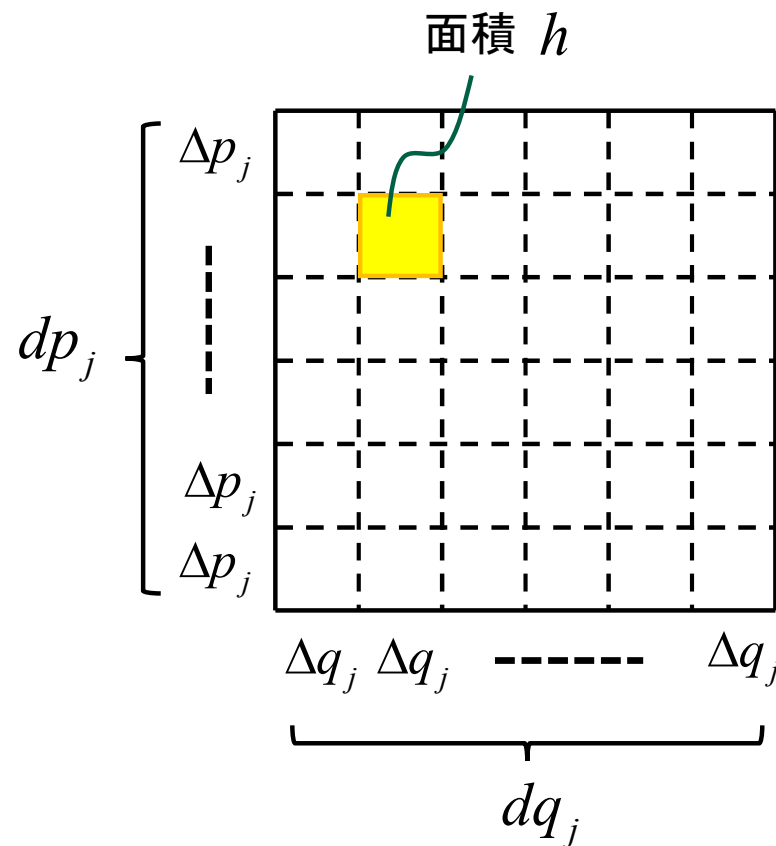
ベクトル \mathbf{r} を含む微小領域 $d\mathbf{v} = dq_1 \cdots dq_j \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_j \cdots dp_{3N}$ を考える時、 dq_j, dp_j ($j = 1, 2, \dots, 3N$) は $\Delta q_j, \Delta p_j$ ($j = 1, 2, \dots, 3N$) に比べて十分に大きいとする、この様子を図に示す

この時、 $6N$ 次元位相空間において $\Delta q_j, \Delta p_j$ ($j = 1, 2, \dots, 3N$) を用いて形成される超微細キューブの超体積は $\sim h^{3N}$ となる

ベクトル \mathbf{r} を含む微小領域 $d\mathbf{v}$ の中には、このキューブが $g = d\mathbf{v} / h^{3N}$ 個含まれ、これが微小領域 $d\mathbf{v}$ に含まれる微視的状态数となる

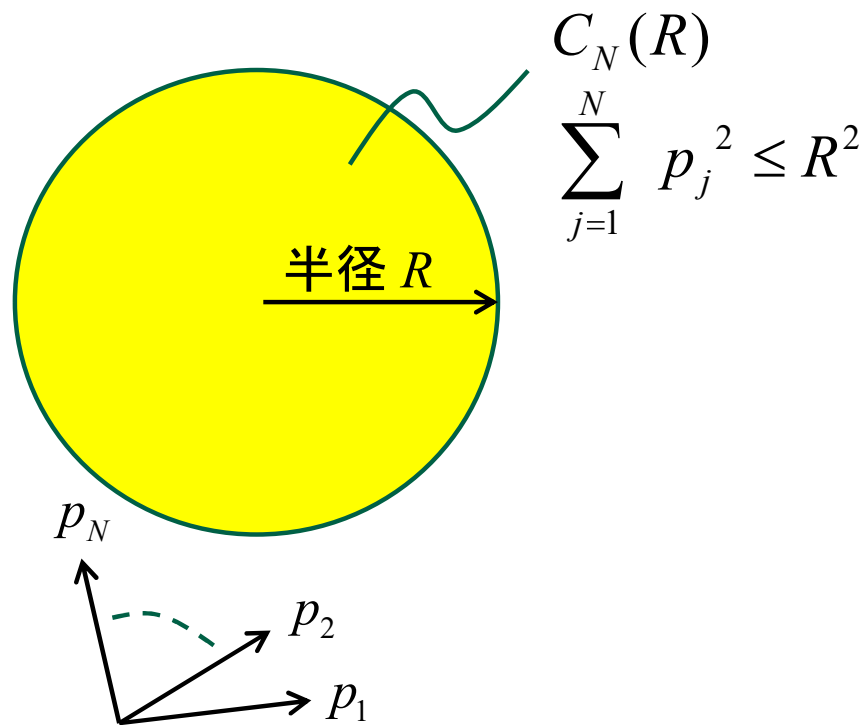
付録A 微小領域に含まれる微視的状态数

リウビルの定理より, 微小領域 $d\mathbf{v}$ の大きさは時間変化によって変わらないことから, そこに含まれる微視的状态数 $g = d\mathbf{v} / h^{3N}$ も変化しない

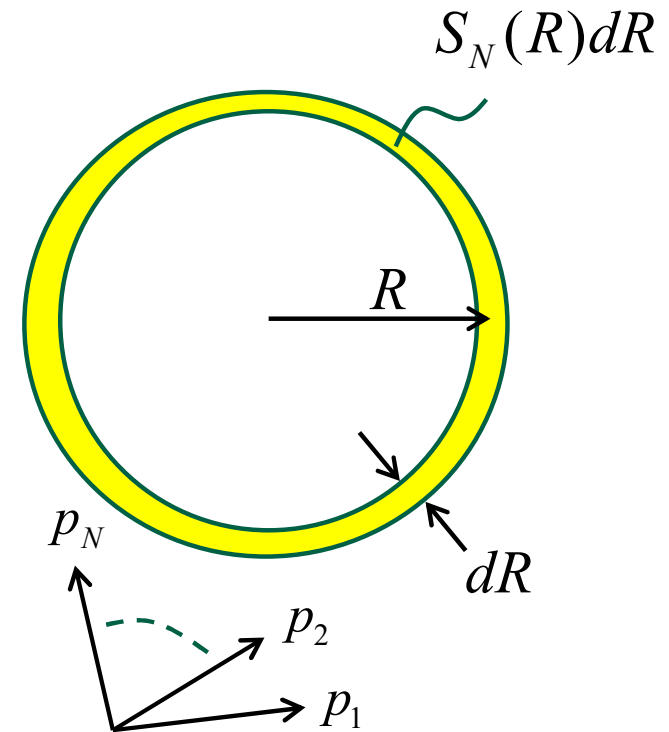


付録B N次元超球の体積

図に $p_1^2 + p_2^2 + \cdots + p_N^2 \leq R^2$ で与えられる N 次元超球の様子を示す
 N が2および3の時には, その体積はそれぞれ, πR^2 (半径 R の円の面積), $\frac{4}{3}\pi R^3$ (半径 R の球の体積)となる



半径 R の N 次元超球



N 次元超球の球殻

付録B N次元超球の体積

この延長から, N が一般の時の超球の体積 $C_N(R)$ は以下の形で与えることができると考えられる,

$$C_N(R) = a_N R^N \quad (B1)$$

これから, N が一般の場合の超球の体積は a_N を求めることになる

解析テクニックとして, 以下の N 変数関数 $e^{-(p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_N^2)}$ の N 重積分 I_N を考える

$$I_N = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_N^2)} dp_1 dp_2 \dots dp_N \quad (B2)$$

ガウス積分公式 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\pi/a}$ を用いると, I_N は以下となる

$$I_N = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_1^2} dp_1 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_2^2} dp_2 \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_N^2} dp_N = \pi^{\frac{N}{2}} \quad (B3)$$

付録B N次元超球の体積

ここで、半径 R の N 次元超球の表面積 $S_N(R)$ は、式(B1)を R で微分して以下で与えられる

$$S_N(R) = \frac{d}{dR} C_N(R) = N a_N R^{N-1} \quad (B4)$$

これから、式(B2)の N 重積分は、以下で与えられる

$$\begin{aligned} I_N &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(p_1^2 + p_2^2 + \cdots + p_N^2)} dp_1 dp_2 \cdots dp_N \\ &= \int_0^{\infty} e^{-R^2} S_N(R) dR = \int_0^{\infty} e^{-R^2} N a_N R^{N-1} dR = \int_0^{\infty} e^{-t} N a_N t^{\frac{N-1}{2}} \frac{1}{2\sqrt{t}} dt \\ &= \frac{N a_N}{2} \int_0^{\infty} e^{-t} t^{\frac{N}{2}-1} dt \end{aligned} \quad (B5)$$

付録B N次元超球の体積

以下の Γ 関数を用いると

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{\alpha-1} dt \quad (B6)$$

式(B5)はさらに以下となる

$$I_N = \frac{Na_N}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right) \quad (B7)$$

式(B3)と式(B7)から, I_N を消去して, 以下が得られる

$$\pi^{\frac{N}{2}} = \frac{Na_N}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right) \longrightarrow a_N = \frac{2\pi^{\frac{N}{2}}}{N\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} \quad (B8)$$

これから, 半径 R の N 次元超球の体積 $C_N(R)$ は以下で与えられる

$$C_N(R) = \frac{2\pi^{\frac{N}{2}}}{N\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} R^N \quad (B9)$$



付録B N次元超球の体積

Γ 関数の定義

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{\alpha-1} dt$$

Γ 関数の性質

$$\Gamma(1) = 1 \qquad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

$$\Gamma(\alpha + 1) = \alpha \Gamma(\alpha) \quad (\alpha > 0)$$

$$\Gamma(n + 1) = n! \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

付録C β と γ の導出

まず, 式(53)で与えられる大分配関数 Z_G の自然対数を考える

$$\ln Z_G = \ln \left(\sum_{N,j} g_{N,j} e^{-\beta E_{N,j} - \gamma N} \right) \quad (C1)$$

$\ln Z_G$ を, β, γ の関数とみて全微分すると,

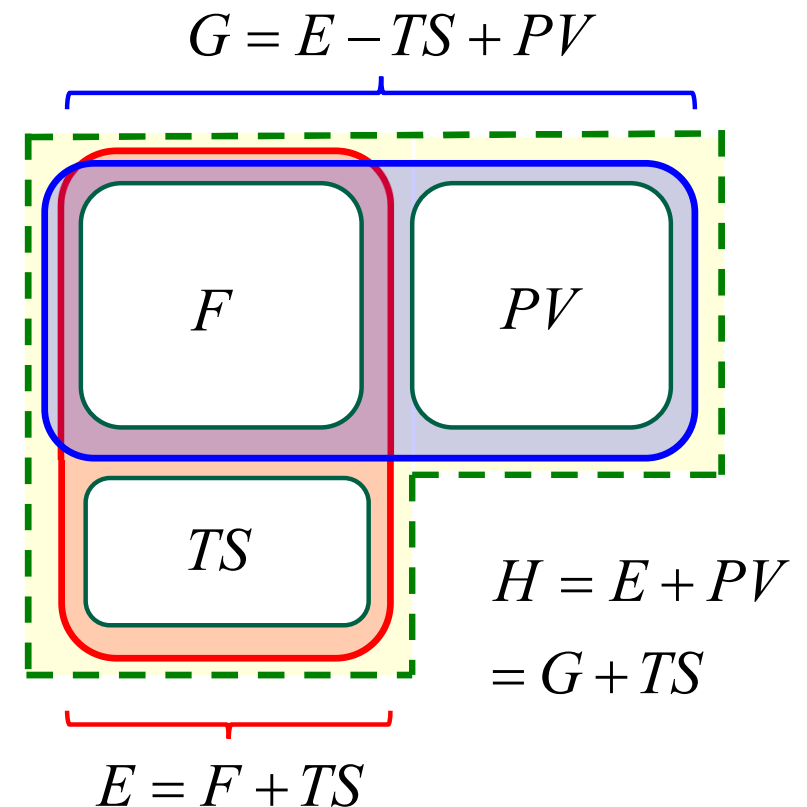
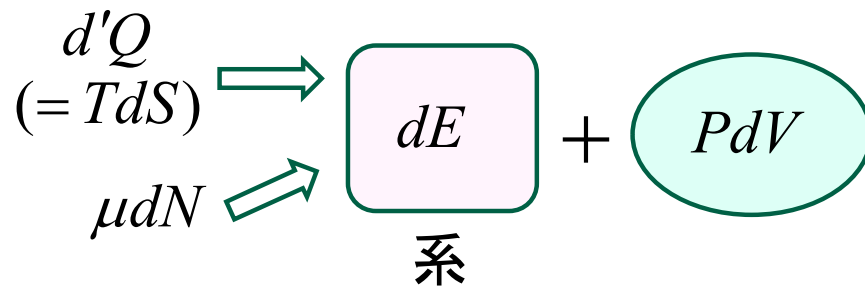
$$\begin{aligned} d \ln Z_G &= \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z_G) d\beta + \frac{\partial}{\partial \gamma} (\ln Z_G) d\gamma = \frac{1}{Z_G} \frac{\partial Z_G}{\partial \beta} d\beta + \frac{1}{Z_G} \frac{\partial Z_G}{\partial \gamma} d\gamma \\ &= \frac{1}{Z_G} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_{N,j} g_{N,j} e^{-\beta E_{N,j} - \gamma N} \right) d\beta + \frac{1}{Z_G} \frac{\partial}{\partial \gamma} \left(\sum_{N,j} g_{N,j} e^{-\beta E_{N,j} - \gamma N} \right) d\gamma \\ &= -\frac{1}{Z_G} \left(\sum_{N,j} E_{N,j} g_{N,j} e^{-\beta E_{N,j} - \gamma N} \right) d\beta - \frac{1}{Z_G} \left(\sum_{N,j} N g_{N,j} e^{-\beta E_{N,j} - \gamma N} \right) d\gamma \\ &= -\langle E \rangle d\beta - \langle N \rangle d\gamma \end{aligned} \quad (C2)$$

付録C β と γ の導出

別の熱力学関係式から、式(C2)の $\beta, \gamma, \ln Z_G$ に対応する熱力学変数を求める

まず、拡張熱力学第一法則から

$$dE = TdS + \mu dN - PdV \quad (C3)$$





付録C β と γ の導出

自由エネルギー G の関係式 $G = E - TS + PV$ を全微分し, さらに式 (C3) を用いることにより

$$\begin{aligned} dG &= dE - d(TS) + d(PV) \\ &= TdS + \mu dN - PdV - d(TS) + d(PV) \\ &= \mu dN - SdT + VdP \end{aligned} \tag{C4}$$

さらに $G = \mu N$ から

$$dG = \mu dN + Nd\mu \tag{C5}$$

式 (C4), (C5) から dG を消去して

$$Nd\mu + SdT - VdP = 0 \quad (\text{ギブス・デュエムの関係式}) \tag{C6}$$

$d(PV) = PdV + VdP$ から, 式 (C6) はさらに次式に変形できる

$$d(PV) = Nd\mu + SdT + PdV \tag{C7}$$

付録C β と γ の導出

次に, $\frac{PV}{k_B T}$ の全微分を求めてみる

$$d\left(\frac{PV}{k_B T}\right) = \frac{1}{k_B} \frac{d(PV) \cdot T - PV \cdot dT}{T^2} \quad (C8)$$

これに式(C7)を代入して,

$$\begin{aligned} d\left(\frac{PV}{k_B T}\right) &= \frac{1}{k_B} \frac{(Nd\mu + SdT + PdV)T - PV \cdot dT}{T^2} \\ &= \frac{Nd\mu + PdV}{k_B T} + \frac{(ST - PV) \cdot dT}{k_B T^2} = \frac{Nd\mu}{k_B T} + \frac{PdV}{k_B T} + \frac{(E - G) \cdot dT}{k_B T^2} \end{aligned} \quad (C9)$$



付録C β と γ の導出

さらに, $\frac{d\mu}{T} = d\left(\frac{\mu}{T}\right) + \frac{\mu dT}{T^2}$ の関係を用いて

$$\begin{aligned} d\left(\frac{PV}{k_B T}\right) &= \frac{N}{k_B} \left(d\left(\frac{\mu}{T}\right) + \frac{\mu dT}{T^2} \right) + \frac{PdV}{k_B T} + \frac{(E - G) \cdot dT}{k_B T^2} \\ &= \frac{N}{k_B} d\left(\frac{\mu}{T}\right) + \frac{PdV}{k_B T} + \frac{(E - G + \mu N) \cdot dT}{k_B T^2} \end{aligned} \quad (C10)$$

さらに, $G = \mu N$ の関係を用いて

$$d\left(\frac{PV}{k_B T}\right) = \frac{N}{k_B} d\left(\frac{\mu}{T}\right) + \frac{PdV}{k_B T} + \frac{EdT}{k_B T^2} \quad (C11)$$



付録C β と γ の導出

さらに, V が一定 ($dV = 0$) の時

$$\begin{aligned} d\left(\frac{PV}{k_B T}\right) &= \frac{E \cdot dT}{k_B T^2} + \frac{N}{k_B} d\left(\frac{\mu}{T}\right) \\ &= -Ed\left(\frac{1}{k_B T}\right) - Nd\left(\frac{-\mu}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (C12)$$

式 (C2) と式 (C12) の比較から以下が得られる

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad \gamma = \frac{-\mu}{k_B T} \quad \ln Z_G = \frac{PV}{k_B T} \quad (C13)$$