

## 第7章 グランドカノニカル分布

v.0.1 © (2016/03/04) Minoru Suzuki

ミクロカノニカル分布が適用される系、すなわちミクロカノニカル集合では、全エネルギー  $E$ 、粒子数  $N$ 、体積  $V$  が一定でなければならないという制約が課せられる。しかし、エネルギーが一定という集合は実質上困難である。ミクロカノニカル分布を平衡状態という概念を用いて拡張した分布がカノニカル分布である。エネルギーの平衡状態すなわち熱平衡を数量化する温度という平衡（あるいはエネルギー移動）を判断する概念を用いることにより、エネルギーが変動しても熱平衡にあればカノニカル分布が適用できる。これは質的に非常に大きな統計分布関数の拡張である。これによりカノニカル分布は実際の環境のほとんどの対象に対して適用することができるようになった。本章では、さらに、粒子の流入流出に関する平衡状態の概念を数量化する物理量を導入してカノニカル分布をグランドカノニカル分布に拡張する。粒子移動の平衡状態を数量化する物理量としてここでは化学ポテンシャルが用いられる。グランドカノニカル分布への拡張による最も大きなメリットは、全体の粒子の集合に関する状態から、一粒子状態、すなわち個々の粒子の状態についての計算が可能になり、複雑な計算が必要な微視的状态密度を用いることから解放されて、1個の粒子の状态密度の計算ですまることができるようになることである。これは量子統計の導入において必須な前提である。電子などの量子系においては質的に大きな拡張であり、パウリの排他律や同種粒子の識別の問題などを自動的に満たしてくれるということもある。本章では、このように、より複雑な対象でも計算を可能にするグランドカノニカル分布を拡張導入し、その基本的な性質から量子統計への展開までについて述べる。

### 7.1 化学ポテンシャル

#### 7.1.1 化学ポテンシャルの定義

図 7.1 に示すような接している 2 つの系を考える。それぞれ系 1 および系 2 とし、各系のエネルギーを  $E_1$ ,  $E_2$ 、粒子数を  $N_1$ ,  $N_2$ 、体積を  $V_1$ ,  $V_2$ 、とする。2 つの系の合計のエネルギーおよび粒子数を  $E$ ,  $N$  とすると

$$E = E_1 + E_2 \quad (7.1)$$

$$N = N_1 + N_2 \quad (7.2)$$

である。系 1 と系 2 の境界を粒子は自由に移動できるとしよう。そうすると、各系の粒子数は変動し、接触したときの最初の値から変化して最終的に、ある値を中心とするわずかな揺らぎを除いて、一定の値になると考えられる。すなわち、粒子の移動に関して 2 つの系は平衡状態に達する。

そのような場合、その状態は出現する確率が最大になっていなければならない。つまり、エントロピーが最大でなければならない。エネルギーに関しても平衡状態にある場合を考えよう。それぞれの系のエントロピーを  $S_1(E_1, N_1, V_1)$  および  $S_2(E_2, N_2, V_2)$  とすると、粒子の移動に関する平衡状態においてもエネルギーに関する平衡と同じ議論をすることができる。全体の系の粒子数を  $N$ 、エントロピーを  $S$  とすると、

$$S(E, N, V) = S_1(E_1, N_1, V_1) + S_2(E_2, N_2, V_2) \quad (7.3)$$

が成り立つ。この式はエントロピーの相加性からくる。平衡状態はエントロピー  $S$  が最大であるから、

$$\frac{\partial S}{\partial E_1} = 0 \quad (7.4)$$

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = 0 \quad (7.5)$$

が成り立つ。粒子数は整数であるので、厳密には差分を使わなければならないが、結果的には微分を使う場合と同じになるので、ここでは微分で表記することにする。エネルギーが平衡状態にあるときには

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{1}{T} \quad (7.6)$$

が成り立っていた。粒子の平衡状態の場合についても同じ議論を試みよう。式 (7.2) と式 (7.5) から、

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S}{\partial N_1} + \frac{\partial S}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S}{\partial N_1} - \frac{\partial S}{\partial N_2} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0 \quad (7.7)$$

が成り立つ。これから

$$\frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \quad (7.8)$$

が成り立つ。つまり、2つの系において、粒子の移動に関する平衡状態が実現していれば、それぞれの系の  $\partial S_i / \partial N_i$  ( $i = 1, 2$ ) は互いに等しい。部分系においても、その部分系のエネルギー、粒子数、体積で決まるところのエントロピーについて定義される  $\partial S_1 / \partial N_1$  は、その系と粒子の移動に関して平衡状態にある環境体の  $\partial S_2 / \partial N_2$  と等しい。さらに言い換えれば、粒子移動に関する平衡状態にある部分においては、そのいかなる小部分をとってもその  $\partial S / \partial N$  は平衡にある他の部分の  $\partial S / \partial N$  に等しいということである。このことは  $\partial S / \partial N$  が粒子の移動および平衡に関する概念を数量化していることを意味する。接する系の間でエネルギーが平衡状態にあるときに等しくなる物理量として温度があったように、互いに接する系の間で粒子の移動が平衡状態にあるとき等しくなる物理量がある。つまり、 $\partial S / \partial N$  は熱平衡にあるときの温度と同じように、粒子移動の平衡にあるときに等しくなる物理量とみなすことができる。この物理量を次のように定義しよう。

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \quad (7.9)$$

このような2つの物理量の商にならざるを得ない理由は物理量の次元の関係からわかる。つまり、エントロピーの  $S$  を  $N$  以外は一定に保ったときを考えると、

$$\frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\partial S}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial N} = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial N} \quad (7.10)$$

となり、 $\partial S / \partial N$  はエネルギーの次元をもつ物理量を  $T$  で割ったものでなければならないことがわかる。それは次のような熱力学との対応から化学ポテンシャル  $\mu$  でなければならないことがわかるのである。

熱力学の内部エネルギーすなわち平均エネルギー  $E$  の全微分は

$$dE = TdS + \mu dN - PdV \quad (7.11)$$

と書くことができる。これをエントロピーの全微分で表すと、

$$dS = \frac{1}{T}dE - \frac{\mu}{T}dN + \frac{P}{T}dV \quad (7.12)$$

である。ここで、 $\mu$  は化学ポテンシャルである。全微分であるから  $dN$  の係数は

$$-\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N} \quad (7.13)$$

となる。すなわち、粒子の流入と流出に関する平衡状態を反映する物理量は化学ポテンシャル  $\mu$  および温度であるということである。

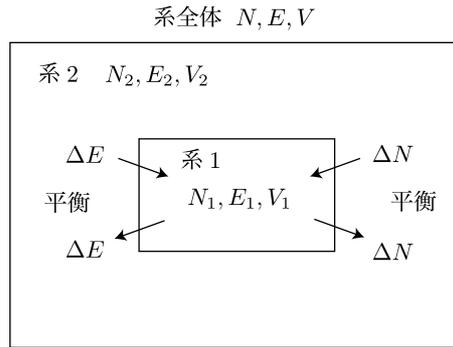


図 7.1: エネルギーおよび粒子数の移動に関する平衡状態にある 2 つの系

粒子が行き来できる 2 つの系が平衡状態になればそれぞれの系の  $\mu/T$  が等しくなる。系が粒子の移動に関して平衡状態にあれば、その中のどの部分を取り出しても  $\mu/T$  は同じ値をもつ。このようにして粒子の移動に関する平衡状態を数量化して判断することができる。2 つの系が熱平衡にあったとして、仮に、系 1 の化学ポテンシャル  $\mu_1$  が系 2 の化学ポテンシャル  $\mu_2$  よりも大きければ、系 1 から系 2 へ粒子が流れる。なぜなら、 $\mu_1 > \mu_2$  であるから、式 (7.8) の等号は成り立たなくなり、

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = \frac{1}{T}(\mu_2 - \mu_1) < 0 \quad (7.14)$$

となるので、 $S$  は  $N_1$  の減少関数となる。したがって、 $N_1$  の減る方向に粒子の移動が起こるので、粒子は系 1 から系 2 に流れることになるのである。

### 7.1.2 化学ポテンシャルとヘルムホルツの自由エネルギーおよびギブスの自由エネルギーの関係

ヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  は式 (6.3) により、

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (7.15)$$

である。  $dF$  は全微分であるから、

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \quad (7.16)$$

となる。つまり、化学ポテンシャルはヘルムホルツの自由エネルギーの  $N$  に関する微分係数であり、粒子数が 1 個増えた時の  $F$  の増分である。

ギブスの自由エネルギーに対しても、式 (6.4) から

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (7.17)$$

である。  $dG$  も全微分であるから、

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} \quad (7.18)$$

となる。一方、ギブスの自由エネルギー  $G$  は  $T, P, N$  の関数であり、この中で  $N$  のみが示量変数である。  $G$  も示量変数であるから、  $G$  は  $N$  に比例する。以上の関係から

$$G = \mu N \quad (7.19)$$

が成り立つ。

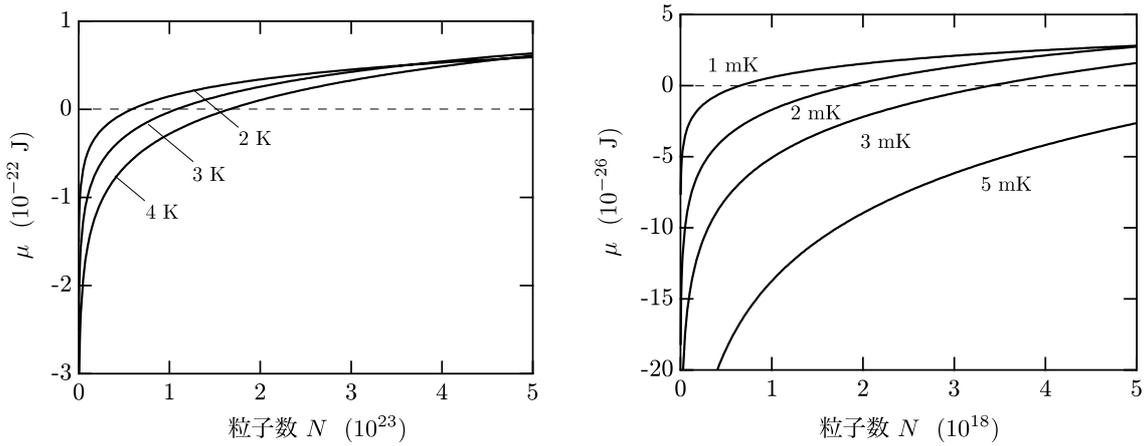


図 7.2: ナトリウム気体の化学ポテンシャル  $\mu$  の粒子数  $N$  依存性.  $V = 1 \text{ cm}^3$ , 温度  $T = 2 \text{ K}, 3 \text{ K}, 4 \text{ K}$ . ナトリウム原子の質量は  $3.8175 \times 10^{-26} \text{ kg}$ .

### 7.1.3 理想気体の化学ポテンシャル

理想気体の分配関数は式 (5.8) から

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi m k_B T)^{3N/2} \quad (7.20)$$

したがって、ヘルムホルツの自由エネルギーは

$$F = -\frac{3}{2} k_B T N \ln \frac{2\pi m k_B T}{h^2} - k_B T N \left( \ln \frac{V}{N} + 1 \right) \quad (7.21)$$

である。これより化学ポテンシャル  $\mu$  は

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -\frac{3}{2} k_B T \ln \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) - k_B T \ln \frac{V}{N} \quad (7.22)$$

となる。

ここで、式 (7.22) を第 6 章で出てきた次の熱的ドブロイ波長  $\Lambda(T)$

$$\Lambda(T)^2 = \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \quad (7.23)$$

を用いて書き換えてみよう。そうすると、

$$\mu = -k_B T \ln \left( \frac{V/N}{\Lambda^3} \right) \quad (7.24)$$

と簡潔な形になる。

第 8 章で述べるように、化学ポテンシャルが正の場合には量子効果を考慮して量子統計を用いなければならない。したがって、化学ポテンシャルが 0 になるところがその境界である。およそその化学ポテンシャルの数値を理解するために、式 (??) の理想気体の化学ポテンシャルを 2 つの例について具体的に計算してみよう。まず、ナトリウム原子気体を理想気体とみなした場合に  $\mu-N$  および  $\mu-T$  を計算した結果をそれぞれ図 7.2 および図 7.3 に示す。量子効果が現れるのは、高密度の時あるいは極低温の場合である。図 7.2 と図 7.3 の左の図は、温度が 4 K 程度の極低温でも、量子効果が現れるには気体の密度が  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$  という固体と同程度の密度まで高くしないとけないことを示している。さらに、図 7.2 と図 7.3 の右の図のように、3 桁低い温度の 3 mK

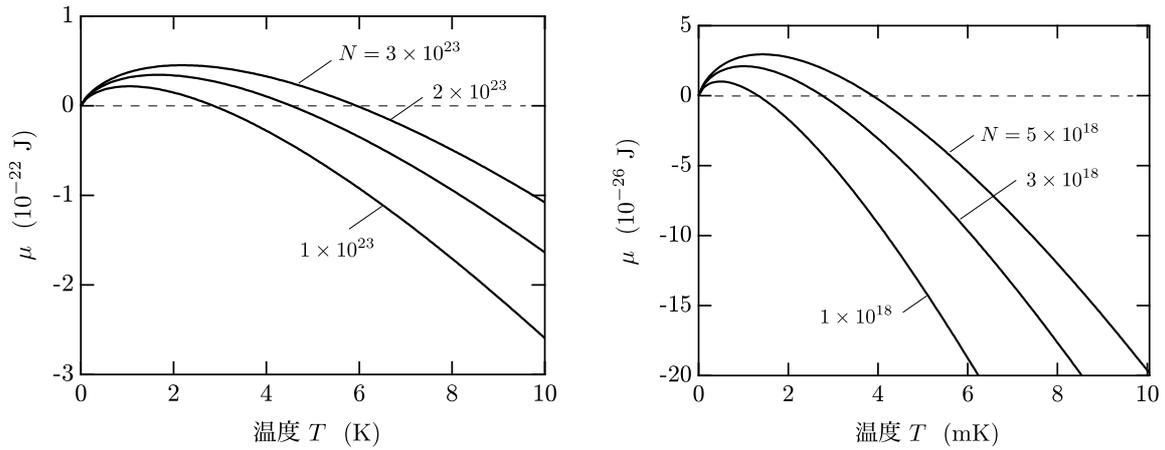


図 7.3: ナトリウム気体の化学ポテンシャル  $\mu$  の温度  $T$  依存性.  $V = 1 \text{ cm}^3$ , 粒子数  $N = 1 \times 10^{23}, 2 \times 10^{23}, 3 \times 10^{23}$ .

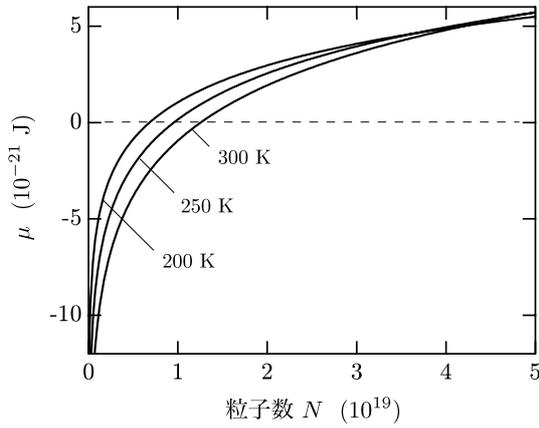


図 7.4: 理想電子気体の化学ポテンシャル  $\mu$  と粒子数  $N$  の関係.  $V = 1 \text{ cm}^3$ , 温度  $T = 200 \text{ K}, 250 \text{ K}, 300 \text{ K}$ .

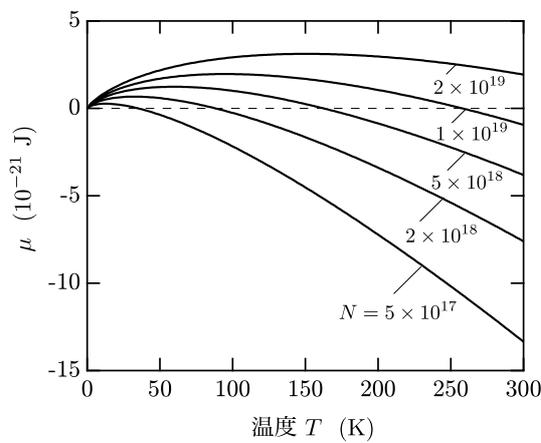


図 7.5: 理想電子気体の化学ポテンシャル  $\mu$  と温度  $T$  の関係.  $V = 1 \text{ cm}^3$ , 粒子数  $N = 1 \times 10^{19}, 2 \times 10^{19}, 3 \times 10^{19}$ .



数はそれぞれの系で一定の値の上下に揺らいではいても中心となる値は変わらないとしよう。つまり、粒子の移動に関して平衡状態にあるとする。

次に、系1の1つの微視的状態を考えよう。その微視的状態のエネルギーを  $E_1$ 、粒子数を  $N_1$ 、出現確率を  $p(E_1, N_1)$  とする。系1の微視的状態の数を  $W_1(E_1, N_1)$ 、系2の微視的状態の数を  $W_2(E_2, N_2)$ 、全体の微視的状態の数を  $W(E, N)$  とする。系1のその微視的状態の出現確率  $p$  は

$$p(E_1) = \frac{W_2(E_2, N_2)}{W(E, N)} \quad (7.29)$$

である。ここで、次のボルツマンの関係式を用いる。

$$S_2(E_2, N_2) = k_B \ln W_2(E_2, N_2) \quad (7.30)$$

$W_2(E_2, N_2)$  をエントロピー  $S_2(E_2, N_2)$  で表すと、

$$p(E_1, N_1) = \frac{1}{W(E, N)} e^{S_2(E_2, N_2)/k_B} \quad (7.31)$$

となる。ここで、 $S_2(E_2, N_2)$  を  $E_2 = E$  および  $N_2 = N$  の回りに展開する。

$$\begin{aligned} S_2(E_2, N_2) &= S_2(E - E_1, N - N_1) \\ &= S_2(E, N) - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(E, N)E_1 - \frac{\partial S_2}{\partial N_2}(E, N)N_1 + O\left(\frac{E_1}{E}\right)^2 + O\left(\frac{N_1}{N}\right)^2 + O\left(\frac{E_1}{E}\right)\left(\frac{N_1}{N}\right) \\ &\simeq S_2(E, N) - \frac{\partial S_2}{\partial E_2}(E, N)E_1 - \frac{\partial S_2}{\partial N_2}(E, N)N_1 \end{aligned} \quad (7.32)$$

第2式右辺の第4項以降は  $(E_1/E)^2$ 、 $(N_1/N)^2$  および  $(E_1/E)(N_1/N)$  以上の高次の微小項である<sup>\*1</sup> ので無視できる。ここで、式(7.32)に式(7.6)および式(7.9)関係を代入すると、

$$S_2(E_2, N_2) = S_2(E, N) - \frac{E_1}{T} + \frac{\mu N_1}{T} \quad (7.33)$$

となる。これを式(7.31)に代入すると、

$$p(E_1, N_1) = \frac{W_2(E, N)}{W(E, N)} e^{-(E_1 - \mu N_1)/k_B T} \quad (7.34)$$

という確率分布式が得られる。正規化定数として次節で述べる大分配関数  $\Xi$  を用いれば

$$p(E_i, N_i) = \frac{1}{\Xi} e^{-(E_i - \mu N_i)/k_B T} \quad (7.35)$$

と書くことができる。これが、エネルギーの移動と粒子の移動に関して平衡状態にあり、それぞれの平衡を表す物理量が温度  $T$  および化学ポテンシャル  $\mu$  であるとき、系1のエネルギーが  $E_1$  および粒子数が  $N_1$  である微視的状態の出現確率を与える。この式をグランドカノニカル分布 (grand canonical distribution) あるいは大

<sup>\*1</sup>1次元調和振動子の集合からなるミクロカノニカル集合や理想気体の微視的状態の数は粒子数を指数とするエネルギーの冪乗であるか、それに準ずるものである。また粒子数  $N$  に関しても  $N!$  あるいは  $N^N$  という関数形あるいはそれに準ずるものを含んでいる。ミクロカノニカル集合などの統計的対象は、一般にこのような関数形であるものと考えて良い。そうすると、エネルギー  $E$  に関しては、第4章の脚注に示したように  $(E_1/E)^2$  以上の高次の微小項であることがわかる。一方、 $N_2$  に関しては、 $N! \simeq (N/e)^N$  であるから、 $W(E_2, N_2) = aN^N$ 、とすると  $S(E_2, N_2) = ak_B N \ln N$  となり、したがって、

$$\frac{\partial S_2}{\partial N_2}(E, N) \simeq ak_B \ln N, \quad \frac{\partial^2 S_2}{\partial N_2^2}(E, N) \simeq ak_B \frac{1}{N}$$

となるから、右辺は  $N_2$  に関する項について

$$S_2(E_2, N_2) = S_2(E, N) \left[ 1 - \frac{N_1}{N} + \frac{1}{2} \left( \frac{N_1}{N} \right)^2 + \dots \right]$$

となる。

正準分布という。このように、エネルギーと粒子の移動に関して平衡状態にあり、平衡を表す温度が  $T$ 、化学ポテンシャルが  $\mu$  と定義される集合をグランドカノニカル集合 (grand canonical ensemble) または大正準集合という。この分布は1つの微視的状態の出現確率であって、系1が  $E_1$  と  $N_1$  を持つ確率ではないことに注意が必要である。このように確率分布関数がグランドカノニカル分布関数に拡張された。この拡張の意義の詳細は次節以降で述べるが、最も重要な点は、1個の粒子の1つのエネルギー準位に存在する粒子の確率を求められることができるようになることである。

## 7.2.2 大分配関数

周囲の環境体とエネルギーと粒子の移動に関して平衡状態にあるグランドカノニカル集合を考える。温度を  $T$ 、化学ポテンシャルを  $\mu$ 、体積を  $V$  とする。この系の1つの微視的状態  $i$  のエネルギーを  $E_i$ 、粒子数を  $N_i$  とすると、この微視的状態が出現する確率は式 (7.35) で与えられる。  $\Xi$  は正規化定数である。式 (7.34) では微視的状態の数で表されているが、グランドカノニカル集合では環境体とは平衡の関係のみ存在し、環境体のエネルギーや粒子数に関係しないので、ここではカノニカル分布の場合と同様に確率の正規化の方法で定義しよう。すなわち、全ての微視的状態の場合について総和すると、

$$\Xi = \sum_i e^{-(E_i - \mu N_i)/k_B T} \quad (7.36)$$

である。ここで微視的状態  $i$  の総和の仕方を考えてみよう。グランドカノニカル集合では粒子数が変動するわけだから、極端な場合を含めて  $N = 0$  から  $N = \infty$  までである。全ての微視的状態はそのうちのどれかの  $N$  に該当する。ということは、総和の仕方を  $N$  ごとに分けて総和し、その後で各  $N$  の総和を総和するという2段階の総和ができるということである。つまり、粒子数が  $N$  のときの微視的状態を  $i_N$  とすれば、

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i_N} e^{-(E_{i_N} - \mu N)/k_B T} \quad (7.37)$$

と書くことができる。また、 $N$  を固定した時の状態密度を  $\Omega(E, N)$  とすると、上の式は積分表示が可能となり、

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \int e^{-(E - \mu N)/k_B T} \Omega(E, N) dE \quad (7.38)$$

となる。この正規化の定数である  $\Xi$  を大分配関数 (grand partition function) という\*2。グランドカノニカル集合では粒子数が変動するが、いま粒子数が  $N$  である微視的状態だけに注目して考えると、その微視的状態は温度  $T$ 、粒子数  $N$ 、体積  $V$  のカノニカル集合と同じだということがわかる。この等価なカノニカル集合の分配関数を  $Z(T, N, V)$  としよう。そうすると、

$$\begin{aligned} Z(T, N, V) &= \sum_i e^{-E_i/k_B T} \\ &= \int e^{-E/k_B T} \Omega(E, N) dE \end{aligned} \quad (7.39)$$

である。2番めの式は状態密度  $\Omega(E, N)$  を用いた成分表示である。この分配関数の表現を用いると

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} Z(T, N, V) e^{\mu N/k_B T} \quad (7.40)$$

と書くことができる。

\*2  $\Xi$  はギリシャ語の  $\xi$  の大文字でグザイ、クサイまたはクシーと発音する。

## 7.3 グランドカノニカル集合のエントロピー

カノニカル集合のエントロピーを定義するときには、ミクロカノニカル集合におけるボルツマンの関係式との整合性を考えて、微視的状態の出現確率で重みをつけた微視的状態の総数の平均値  $\langle W \rangle$  を次のように定義した。すなわち、カノニカル集合の重み付き微視的状態総数は

$$\langle W \rangle = \sum_i \frac{p(E_i)}{p(\langle E \rangle)} \quad (7.41)$$

である。グランドカノニカル集合においても、同様な重み付けをした微視的状態の平均を考えるとすれば次のようになる。

$$\langle W \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i_N} \frac{p(E_{i_N}, N)}{p(\langle E \rangle, \langle N \rangle)} = \frac{1}{p(\langle E \rangle, \langle N \rangle)} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i_N} p(E_{i_N}, N) = \frac{1}{p(\langle E \rangle, \langle N \rangle)} \quad (7.42)$$

これからボルツマンの関係式  $S = k_B \ln \langle W \rangle$  によってグランドカノニカル集合のエントロピーは次のように定義される。

$$S = -k_B \ln p(\langle E \rangle, \langle N \rangle) \quad (7.43)$$

この式は、エネルギーと粒子数の平均値をもつ微視的状態の出現確率の対数であるという意味で、基本的な概念としてカノニカル集合のエントロピーの定義に等しい。出現確率にグランドカノニカル分布関数を代入すると、

$$S = k_B \ln \Xi + \frac{\langle E \rangle}{T} - \frac{\mu \langle N \rangle}{T} \quad (7.44)$$

となる。これを書き換えると

$$-k_B T \ln \Xi = \langle E \rangle - ST - \mu \langle N \rangle \quad (7.45)$$

となる。つまり、この式がカノニカル集合におけるヘルムホルツの自由エネルギーの定義式に対応して、グランドカノニカル集合の熱力学ポテンシャルの定義式になる。詳しくは次節で述べる。ここでは、グランドカノニカル集合のエントロピーを別の表現に書き換えることを考える。式 (7.43) から

$$\begin{aligned} S &= -k_B \ln p(\langle E \rangle, \langle N \rangle) = k_B \ln (\Xi e^{\beta(\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle)}) \\ &= k_B \ln \Xi + k_B \beta (\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle) \\ &= k_B \ln \Xi \left( \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i_N} e^{-\beta(E_{i_N} - \mu N)} \right) + \frac{k_B \beta}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i_N} (E_{i_N} - \mu N) e^{-\beta(E_{i_N} - \mu N)} \\ &= -k_B \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i_N} \{-\ln \Xi - \beta(E_{i_N} - \mu N)\} e^{-\beta(E_{i_N} - \mu N)} \\ &= -k_B \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i_N} \left\{ \ln \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_{i_N} - \mu N)} \right\} \\ &= -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i_N} p(E_{i_N}, N) \ln p(E_{i_N}, N) = -k_B \langle \ln p(E_{i_N}, N) \rangle \end{aligned} \quad (7.46)$$

となる。確率  $p$  の変数として粒子数  $N$  が追加されているのを除けばカノニカル集合のエントロピーと同じ式であることがわかる。

## 7.4 大分配関数を用いた熱力学的諸量の表現

### 7.4.1 平均粒子数, $\langle E - \mu N \rangle$ , 圧力

カノニカル集合で分配関数を用いて種々の平均値を計算したように、グランドカノニカル集合においても大分配関数を用いて平均値を計算することができる。まず、これまで一定値であった粒子数  $N$  が変動することに

なるので、まず、 $N$  の平均値を求めてみよう。計算は、微視的状態の出現確率  $p(E, N)$  にその微視的状態の粒子数  $N$  を掛けて全ての微視的状態に関する総和をとれば良い。そうすると、次の関係式が得られる。

$$\begin{aligned}\langle N \rangle &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^{\infty} N e^{-\beta(E-\mu N)} \Omega(E, N) dE \\ &= \frac{k_B T}{\Xi} \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-\beta(E-\mu N)} \Omega(E, N) dE \\ &= k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi\end{aligned}\quad (7.47)$$

カノニカル集合の場合、分配関数を用いて平均エネルギーを逆温度  $\beta$  の偏微分で求めることができた。しかし、グランドカノニカル集合の場合、大分配関数の逆温度の変分で得られるのは平均エネルギーではなく、 $E - \mu N$  の平均である。すなわち、

$$\begin{aligned}\langle E - \mu N \rangle &= \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i_N} (E - \mu N) e^{-\beta(E-\mu N)} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \int (E - \mu N) e^{-\beta(E-\mu N)} \Omega(E, N) dE \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi\end{aligned}\quad (7.48)$$

$$= k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \Xi \quad (7.49)$$

となる。

圧力に関してはカノニカル集合の場合と同じように、

$$\begin{aligned}P &= -\frac{\partial \langle E_{i_N} \rangle}{\partial V} = -\left\langle \frac{\partial E_{i_N}}{\partial V} \right\rangle \\ &= -\frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i_N} \frac{\partial E_{i_N}}{\partial V} e^{-\beta(E_{i_N}-\mu N)} = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i_N} \frac{1}{\beta} \frac{\partial E_{i_N}}{\partial V} \frac{\partial}{\partial E_{i_N}} e^{-\beta(E_{i_N}-\mu N)} \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i_N} \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta(E_{i_N}-\mu N)} = \frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial}{\partial V} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i_N} e^{-\beta(E_{i_N}-\mu N)} \\ &= \frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial}{\partial V} \sum_{N=0}^{\infty} \int e^{-\beta(E-\mu N)} \Omega(E, N) dE \\ &= k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi\end{aligned}\quad (7.50)$$

となる。

#### 7.4.2 熱力学ポテンシャル — グランドポテンシャル

カノニカル集合の場合には、 $-k_B T \ln Z$  の最も小さい係が最も高い確率で出現する。そのような物理量としてヘルムホルツの自由エネルギー  $F$  が定義された。すなわち、

$$Z = e^{-\beta F} \quad (7.51)$$

である。同じように、グランドカノニカル集合においても、同様の定義が可能である。いま、次のように定義される熱力学ポテンシャルをグランドポテンシャル  $J$  としよう。そうすると、上の式と同じように、

$$\Xi = e^{-\beta J} \quad (7.52)$$

である。これを書き換えれば、

$$J = -k_B T \ln \Xi \quad (7.53)$$

となる。式 (7.45) と比較すれば、

$$J = \langle E \rangle - \mu \langle N \rangle - ST \quad (7.54)$$

であることがわかる。

熱力学では式 (6.6) より

$$S = -\frac{\partial J}{\partial T} \quad (7.55)$$

という関係が成り立つ。統計物理学の定義においても、同じ結論になることをみておこう。式 (7.49) および式 (7.53) より

$$\begin{aligned} -\frac{\partial J}{\partial T} &= k_B \ln \Xi + k_B T \frac{\partial}{\partial T} \ln \Xi = k_B \ln \Xi + \frac{\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle}{T} \\ &= -k_B \ln \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle)} = -k_B \ln p(\langle E \rangle, \langle N \rangle) \\ &= S \end{aligned} \quad (7.56)$$

となる。すなわち、熱力学と同じ式が統計物理学の枠組みでも当然成り立つことが示せた。

このグランドポテンシャル  $J$  は次のような表現でも書き表される。

$$J = -PV \quad (7.57)$$

$$J = E - \mu N - ST = F - \mu N \quad (7.58)$$

このように表現できることを以下に示そう。

まず、いくつかの熱力学の関係式を導く。  $k_B \ln \Xi$  の全微分を考える。式 (7.41), (7.43), (7.43) を用いると、

$$\begin{aligned} d(k_B \ln \Xi) &= k_B \left\{ \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} dV + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} d\mu + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} dT \right\} \\ &= \frac{\langle P \rangle}{T} dV + \frac{\langle N \rangle}{T} d\mu + \frac{\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle}{T^2} dT \end{aligned} \quad (7.59)$$

内部エネルギーは  $S$ ,  $V$ ,  $N$  を変数として、

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (7.60)$$

である。これからヘルムホルツの自由エネルギー  $F = E - ST$  の全微分は

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (7.61)$$

ギブスの自由エネルギーは  $G = \mu N$  と表されるので、  $PV = G - F = \mu N - E + TS$  であるから、その全微分は

$$d(PV) = PdV + SdT + Nd\mu \quad (7.62)$$

となるので、  $PV/T$  の全微分を考えると、

$$\begin{aligned} d\left(\frac{PV}{T}\right) &= \frac{d(PV)}{T} - \frac{PV}{T^2} dT = \frac{PdV + SdT + Nd\mu}{T} - \frac{PV}{T^2} dT \\ &= \frac{PdV + Nd\mu}{T} + \frac{TS - PV}{T^2} dT \\ &= \frac{PdV + Nd\mu}{T} + \frac{E - N\mu}{T^2} dT \end{aligned} \quad (7.63)$$

この式と式(7.59)を比較すると、 $E = \langle E \rangle$ 、 $N = \langle N \rangle$ のときに一致する。熱力学が対象とするような巨視的な系では粒子数が十分大きく、この条件は成り立つ。したがって、

$$J = -k_B T \ln \Xi = -PV \quad (7.64)$$

が成り立つことが示される。

より直接的には、グランドカノニカル集合で定義されるエントロピーを用いると、式(7.54)が成り立つ。この式は上の $E = \langle E \rangle$ 、 $N = \langle N \rangle$ という条件が成り立つので、式(7.58)と一致する。 $G = \mu N$ であるから、 $J = F - G = -PBV$ となって同じ式が示される。

### 7.4.3 グランドポテンシャルの物理的意味

グランドポテンシャルの物理的な意味を考えよう。この考え方は第6章のヘルムホルツの自由エネルギーの物理的意味を考える場合と同様である。エネルギー $E$ と $E + dE$ の間で粒子数 $N$ の状態が出現する確率 $g(E, N)dE$ は

$$g(E, N)dE = p(E, N)\Omega(E, N)dE \quad (7.65)$$

である。 $\Omega(E, N)$ は第6章における状態密度であって、 $E$ の冪乗かあるいはそれに近い関数形を持っている。 $p(E, N)$ は $E$ の指数関数であるから、 $g(E, N)$ は鋭いピーク構造をもつ。 $N$ が大きくなるとこのピーク位置は $\langle E \rangle$ になり（厳密には第6章参照）、そのピーク構造は鋭くなってガウス分布に漸近する。これを $g(E, N)$ と面積が等しい幅 $\Delta E$ 、高さ $g(\langle E \rangle, \langle N \rangle)$ の矩形で近似すると、

$$g(\langle E \rangle, \langle N \rangle)\Delta E = p(\langle E \rangle, \langle N \rangle)\Omega(\langle E \rangle, \langle N \rangle)\Delta E = 1 \quad (7.66)$$

となる。この状態密度を用いると、式(7.43)より、

$$S = k_B \ln \{ \Omega(\langle E \rangle, \langle N \rangle)\Delta E \} \quad (7.67)$$

となる。ヘルムホルツの自由エネルギーの場合と同じように、この式と式(7.58)で定義される $\Delta E$ からエネルギー $E$ に依存するエントロピー $S(E, N)$ を次のように定義しよう。

$$S(E, N) = k_B \ln \Omega(E, N)\Delta E \quad (7.68)$$

この式とグランドカノニカル分布関数(7.35)を式(7.65)に代入すると、

$$\begin{aligned} g(E, N)dE &= \frac{1}{\Xi} e^{-\beta[(E-\mu N)+S(E, N)T]} \frac{dE}{\Delta E} \\ &= \frac{1}{\Xi} e^{-\beta J(E, N)} \frac{dE}{\Delta E} \end{aligned} \quad (7.69)$$

である。つまり、実現するエネルギーおよび粒子数はグランドポテンシャルが最小になるときであることがわかる。すなわち、繰り返すことになるが、カノニカル集合で実現するのはエネルギーが最小になるときではなく、ヘルムホルツの自由エネルギーが最小になるときであって、エントロピーを考慮しなければならないのと同じように、グランドカノニカル集合において出現する状態はエネルギーが最小になるときではなく、グランドポテンシャルが最小になるときであって、それにはエントロピーの他に化学ポテンシャルを考慮しなければならないということである。

ここで、

$$E - \langle E \rangle = x, \quad N - \langle N \rangle = y \quad (7.70)$$

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{\langle E \rangle, \langle N \rangle} = \alpha_E, \quad \left( \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{\langle E \rangle, \langle N \rangle} = \alpha_N \quad (7.71)$$

と定義すると、最小となる  $E = \langle E \rangle$ ,  $N = \langle N \rangle$  で展開すると、

$$S(E, N) = S(\langle E \rangle, \langle N \rangle) + \frac{1}{2}\alpha_E x^2 + \frac{1}{2}\alpha_N y^2 + o(x^2, y^2) \quad (7.72)$$

であるから、 $g(E, N)$  は  $E = \langle E \rangle$ ,  $N = \langle N \rangle$  の近傍で、

$$g(E, N)dE = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta J} e^{-\beta\alpha_E x^2 - \beta\alpha_N y^2} \frac{dE}{\Delta E} \quad (7.73)$$

というガウス分布関数で表される。

## 7.5 理想気体の平均粒子数と粒子数分布

理想気体の分配関数  $Z(T, N, V)$  は式 (5.8) より、

$$Z(T, N, V) = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} \quad (7.74)$$

である。これを用いると大分配関数  $\Xi$  は

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} Z(T, N, V) e^{\beta\mu N} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}N} e^{\beta\mu N} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left\{ \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V e^{\beta\mu} \right\}^N \\ &= \exp \left\{ \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V e^{\beta\mu} \right\} \end{aligned} \quad (7.75)$$

と表される。この大分配関数から理想気体の平均粒子数  $\langle N \rangle$  は

$$\langle N \rangle = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V e^{\beta\mu} \quad (7.76)$$

となる。熱的ドブロイ波長  $\Lambda = h/(2\pi m k_B T)^{1/2}$  を用いれば

$$\langle N \rangle = \frac{V}{\Lambda^3} e^{\beta\mu} \quad (7.77)$$

である。理想気体の化学ポテンシャルは図 7.3 からわかるように高温で負の大きな値をとり、上式から  $\langle N \rangle$  は指数関数的に減少する。つまり、高温では粒子の平衡状態が成り立つ状態では粒子濃度は極めて希薄になるということである。一方、低温では、熱的ドブロイ波長は大きくなって指数関数前因子は小さくなるが、指数関数の部分が大きくなるために粒子密度は高くなる。高温で  $\mu < 0$  の状態から温度が下がり  $\mu \neq 0$  になると、粒子間間隔がほぼ熱的ドブロイ波長程度になり、古典的な粒子の領域から量子効果の領域に入ることがこの式からわかる。つまり、 $\mu = 0$  となる温度以下では量子効果が無視できなくなる。

式 (7.76) の右辺を式 (7.75) に代入すると、理想気体における平均粒子数と大分配関数の関係が次のようになることがわかる。すなわち、

$$\Xi = e^{\langle N \rangle} \quad (7.78)$$

粒子数分布はグランドカノニカル分布関数で  $N$  を固定して全ての微視的状态に関して総和をとればよい。すなわち、系の粒子数が  $N$  である確率を  $p(N)$  とすると、

$$\begin{aligned} p(N) &= \frac{1}{\Xi} \sum_{i_N} e^{-\beta(E_{i_N} - \mu N)} = \frac{Z(T, N, V) e^{\beta\mu N}}{\Xi} \\ &= Z(T, N, V) e^{\beta\mu N - \langle N \rangle} \end{aligned} \quad (7.79)$$

と表される。一方、式(7.76)を式(7.74)に代入すると、

$$Z(T, N, V) = \frac{\langle N \rangle^N}{N!} e^{-\beta \mu N} \quad (7.80)$$

となるから、これを式(7.79)に代入すれば

$$p(N) = \frac{\langle N \rangle^N}{N!} e^{-\langle N \rangle} \quad (7.81)$$

となる。これはポアソン分布関数である。すなわち、粒子の移動が平衡状態にある系では粒子数を見出す確率はポアソン分布となる。

## 7.6 一粒子状態

### 7.6.1 一粒子状態によるグランドカノニカル分布関数

グランドカノニカル集合では粒子の移動に関して平衡状態にあり、その平衡の状態を数量化した物理量としての化学ポテンシャルが導入された。つまり、温度が一定として、化学ポテンシャルが等しければ、エネルギーと粒子の移動は平衡状態にある。そういうエネルギーと粒子数の変動する微視的状态の出現確率が定義できるようになった。分布関数をこのように拡張することができたおかげで、1つの粒子の運動状態あるいはエネルギー準位を占める確率を粒子数の関数として表すことができるようになるのである。この1つの粒子の運動状態あるいはエネルギー準位を一粒子状態 (one-particle states) という。これまでは  $N$  個全部の粒子にそれぞれの粒子の占めるエネルギー状態を配置しなければいけない微視的状态を考えなければならないことに比較すれば、一粒子状態で考えればよいということは画期的なことである。たとえば、場合分けや重複の排除、さらには巨視的な数の階乗などというような複雑でかつ物理的意味合いから少し離れた数値的取り扱いのことを考えなくてもすむようになるということである。つまり、一粒子状態で考えられることができるようになり、同種粒子の識別不可能性が自動的に満たされてしまうのである。本節では、このような微視的状态から一粒子状態への移行とともに、グランドカノニカル分布関数の一粒子状態による表現について述べる。

系全体のエネルギーを  $E$ 、1つの粒子が占めることができるエネルギー準位を  $\mathcal{E}_i$  とする。系には全部で  $N$  個の粒子があり、全て同種の粒子で相互作用はない。1つの粒子が有するエネルギー状態は  $M$  準位あるとする。(  $M$  は無限大であっても構わない。) そうすると、同じ種類の粒子は同じエネルギー準位を有するから、いずれのエネルギー状態も任意の数の粒子によって占有され得る。その1つ1つのエネルギー状態は上で述べた一粒子状態である。実は、このような一粒子状態という考えは微視的状态を考える時に暗黙のうちに使われているが、これまではそれを統計計算の対象として取り出す方法がなかったのが、具体的な形では何も述べていない。その一粒子状態を  $i$  ( $i = 1, 2, \dots, M$ ) として区別することにしよう。また、一粒子状態  $i$  を占有する粒子の数を  $n_i$  とする。そうすると、全体のエネルギー  $E$  と全粒子数  $N$  は

$$E = \sum_{i=1}^M \mathcal{E}_i n_i \quad (7.82)$$

$$N = \sum_{i=1}^M n_i \quad (7.83)$$

となる。そうすると、グランドカノニカル分布関数は

$$\begin{aligned} p(E, N) &= \frac{1}{\Xi} \exp\left\{-\sum_1 \beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i\right\} \\ &= \frac{1}{\Xi} \prod_{i=1}^M e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i} \end{aligned} \quad (7.84)$$

と書くことができる。このように、グランドカノニカル集合になると、一粒子状態を占める粒子数が分布関数の中に明記される。したがって、系の粒子数が  $N$  となる確率だけでなく、1つの一粒子状態の占有数が  $n_i$  となる確率を求めることが可能になる。そのために、まず大分配関数の計算をもう一度考えてみる。

### 7.6.2 一粒子状態による大分配関数

一粒子状態を占有する確率を与える式を求める前に、大分配関数を一粒子状態による表式に換えることを考えてみよう。1つの一粒子状態を何個の粒子が占有することができるかということは次節で述べる粒子の統計性に関係しており、粒子の種類に依存する。ここでは一般に何個でも占有することができるとしておこう。

式 (7.37) における  $i_N$  に関する総和は粒子数が  $N$  の場合の全ての微視的状態にわたるものである。つまり、 $n_i$  という面から見ると、 $\sum_i n_i = N$  となる全ての  $n_i$  の組み合わせに関して総和を取るということである。この組み合わせの集合を  $(n_1, n_2, \dots | \sum_i n_i = N)$  と表す。この表記を用いると、大分配関数は次式のようなになる。

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_1, n_2, \dots | \sum_i n_i = N\}} \prod_{i=1}^M e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i} \\ &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_M=0}^{\infty} \prod_{i=1}^M e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i} \end{aligned} \quad (7.85)$$

$$= \left( \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta(\mathcal{E}_1 - \mu)n_1} \right) \left( \sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta(\mathcal{E}_2 - \mu)n_2} \right) \dots \left( \sum_{n_M=0}^{\infty} e^{-\beta(\mathcal{E}_M - \mu)n_M} \right) \quad (7.86)$$

ここで、第1式の右辺の2番目の総和の条件が上記の集合に関するものである。このような総和の仕方の特長は、 $N$  が一定という条件のみの抽象的な微視的状態とは異なり、微視的状態が具体的に  $n_i$  の数字で示されるようになることであり、したがって、1つの一粒子状態に存在する粒子の個数のみが意味があり、その一粒子状態にある粒子の交換は意味がなく、同一種類の粒子は自動的に重複が排除されているということである。つまり、グランドカノニカル集合においては、このような表記により同種粒子の識別不可能性が自動的に満たされているのである。次に、第1式から第2式のように書けるということは、 $N$  の上限が無限大であることにより可能となる。 $n_1, n_2, \dots, n_M$  の0から無限大までの総和により、 $n_1, n_2, \dots, n_M$  に関する全ての組み合わせが網羅されることになる。しかも、重複はない。したがって、 $N$  の任意の値に関して、式 (7.83) を満たす全ての  $n_1, n_2, \dots, n_M$  の組み合わせが網羅される。つまり、 $N$  における全ての微視的状態が尽くされていることになる。したがって、第2式の表現が可能となる。

第2式から第3式は無限項の因数分解である。第3式は各一粒子状態に関する無限級数の積になっており、各因子から1項選んで作った積が第2式の1つの項に対応するのは明らかである。逆に第2式の1つの項は、第3式の各因子から1つの項を選んで積を作ることによって得られることも明らかである。つまり、1対1対応が成り立つのでこの2つの式は等しい。結局、

$$\Xi = \prod_{i=1}^M \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i} \quad (7.87)$$

と書くことができるということがわかる。

繰り返すことになるが、このように一粒子状態に関する解析的な具体的表現になったのはグランドカノニカル集合で化学ポテンシャルが導入されたからである。このように書けるようになったことにより、次に示すように各一粒子状態の出現確率を占有する粒子数の関数として求めることができるようになり、したがって占有粒子数の期待値を求めることが可能になるのである。

### 7.6.3 一粒子状態に関する出現確率

一粒子状態  $r$  を粒子が  $n_r$  個占有する確率  $p(n_r)$  を考えよう. これに対応する微視的状态は  $r$  を除く全ての一粒子状態  $i$  について任意の  $n_i$  の微視的状态である. したがって,  $p(n_r)$  は  $p(E, N)$  のうち  $r$  を除く  $i$  の全ての  $n_i$  について和を取ればよい. すなわち, 式 (7.84) を用いると,

$$\begin{aligned} p(n_r) &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{r-1}=0}^{\infty} \sum_{n_{r+1}=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_M=0}^{\infty} p(E, N) \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{r-1}=0}^{\infty} \sum_{n_{r+1}=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_M=0}^{\infty} \prod_{i=1}^M e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i} \end{aligned} \quad (7.88)$$

である. ここで, 次のように変形しよう.

$$\begin{aligned} p(n_r) &= \frac{1}{\Xi} \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{r-1}=0}^{\infty} \sum_{n_{r+1}=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_M=0}^{\infty} e^{-\beta(\mathcal{E}_r - \mu)n_r} \prod_{i=1}^{M'} e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i} \\ &= \frac{\Xi'}{\Xi} e^{-\beta(\mathcal{E}_r - \mu)n_r} \end{aligned} \quad (7.89)$$

ここで,  $\prod_{i=1}^{M'}$  の ' は  $r$  の一粒子状態を除いて総乗することを意味する. また,  $\Xi'$  の ' も式 (7.84) で一粒子状態  $r$  を除いて総和と総乗をとるという意味である. すなわち,

$$\Xi' = \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{r-1}=0}^{\infty} \sum_{n_{r+1}=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_M=0}^{\infty} \prod_{i=1}^{M'} e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i} \quad (7.90)$$

$$= \prod_{i=1}^{M'} \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i} \quad (7.91)$$

であるとする. これにより, 大分配関数 (7.84) と式 (7.51) の  $\Xi'$  を用いれば

$$\frac{\Xi'}{\Xi} = \left( \sum_{n_r=1}^{\infty} e^{-\beta(\mathcal{E}_r - \mu)n_r} \right)^{-1} \quad (7.92)$$

となる. これから, 式 (7.49) により一粒子状態に粒子が  $n$  個存在する確率  $p(n_r)$  が次のように表される.

$$p(n_r) = \frac{e^{-\beta(\mathcal{E}_r - \mu)n_r}}{\sum_{n_r=1}^{\infty} e^{-\beta(\mathcal{E}_r - \mu)n_r}} \quad (7.93)$$

グランドカノニカル分布を一粒子状態の分布関数で表現すると次のようになる.

$$\begin{aligned} p(E, N) &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i_N} e^{-\beta(E_{i_N} - \mu N_{i_N})} \\ &= p(n_1, n_2, \dots, n_M) = \prod_{i=1}^M p(n_i) \end{aligned} \quad (7.94)$$

これからさらに計算は各一粒子状態に粒子が何個占有できるかという粒子の統計性に依存する. その計算は次章で述べる.

### 7.6.4 一粒子状態のエントロピー

一粒子状態に着目したグランドカノニカル集合のエントロピーを考えてみよう. 式 (7.46) より, 式 (7.94) を用いると

$$\begin{aligned}
 S &= -k_B \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i_N} p(E, N) \ln p(E, N) \\
 &= -k_B \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_M=0}^{\infty} p(n_1, n_2, \dots, n_M) \ln p(n_1, n_2, \dots, n_M) \\
 &= -k_B \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_M=0}^{\infty} \prod_{i=1}^M p(n_i) \sum_{i=1}^M \ln p(n_i)
 \end{aligned} \tag{7.95}$$

と書くことができる. このうち最後の式で  $\sum_{i=1}^M$  の総和で  $i = r$  の  $\ln p(n_r)$  の項を取り出して, 前の部分の  $n_i$  に関する総和で  $n_r$  に関する総和を除いて計算することにより,

$$\begin{aligned}
 \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_M=0}^{\infty} \prod_{i=1}^M p(n_i) \ln p(n_r) &= \sum_{n_r=0}^{\infty} p(n_r) \ln p(n_r) \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{r-1}=0}^{\infty} \sum_{n_{r+1}=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_M=0}^{\infty} \prod_{i=1}^M p(n_i) \\
 &= p(n_r) \ln p(n_r) \prod_{i=1}^M \left( \sum_{n_i=0}^{\infty} p(n_i) \right) = \sum_{n_r=0}^{\infty} p(n_r) \ln p(n_r)
 \end{aligned} \tag{7.96}$$

となる. 総乗記号のプライムの意味は式 (7.89) と同様である.  $i = r$  以外の項についても同様の計算が成り立つから結局,

$$S = -k_B \sum_{i=1}^M \sum_{n_i=0}^{\infty} p(n_i) \ln p(n_i) \tag{7.97}$$

となる. これがグランドカノニカル集合のエントロピーを一粒子状態に関して表した式である. 微視的状态によるエントロピーでは各粒子の状態の組み合わせを考えないといけないが, 一粒子状態による表現ではそういう煩瑣な考察が不要であるため上記の定義が計算では多用される.

## 7.7 粒子の統計性と量子統計

### 7.7.1 粒子の統計性

粒子が量子論の対象になると, 粒子の種類により粒子が一粒子状態を占有する仕方が異なる. これは統計物理学的な計算過程に大きく影響するので確率分布関数も異なるようになる. このような粒子の種類に依存する統計物理学的な性質を粒子の統計性という. 具体的には2種類の粒子が存在し, 1つの一粒子状態が1個の粒子でしか占められない粒子の場合と, 任意の数の粒子で占められる粒子の場合がある. 前者をフェルミ粒子といい, 後者をボーズ粒子という. ここでは2つの種類の粒子の違いをいくつかの側面から述べるとともに, スピンに関する部分を除き<sup>\*3</sup>, 簡単な量子力学の範囲内で説明する.

### 7.7.2 2粒子波動関数と排他原理 — フェルミ粒子

最初に2つの粒子の波動関数を  $\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)$  としよう. この2粒子波動関数は2粒子の存在する確率振幅を表す. この波動関数の絶対値の2乗が粒子1が座標  $\mathbf{q}_1$  にあり, 粒子2が座標  $\mathbf{q}_2$  にある確率を表す. 古典論と同

<sup>\*3</sup>粒子の統計性の違いが整数スピンの半整数スピンの依存することの説明には相対論的量子力学の知識が必要である. 朝永振一郎「スピンはめぐる」(みすず書房)の第8話に説明がある.

じように、量子論においても同種粒子の識別は不可能であるから2つの粒子の状態は変わらない。すなわち、

$$|\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2)|^2 = |\psi(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1)|^2 \quad (7.98)$$

が成り立つ。つまり、2粒子波動関数は、変数の置換に対して

$$\psi(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1) = e^{i\phi} \psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \quad (7.99)$$

という関係が成り立つ。すなわち、2つの粒子を交換しても波動関数は位相因子  $e^{i\phi}$  の変化を除いて変わらないということである。もう一度2つの粒子を交換すると元に戻るから

$$\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = e^{i\phi} \psi(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1) = e^{2i\phi} \psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \quad (7.100)$$

となる。すなわち、 $e^{2i\phi} = 1$  であるから  $\phi = n\pi$  でなければならない。したがって、

$$\psi(\mathbf{q}_2, \mathbf{q}_1) = \pm \psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) \quad (7.101)$$

が成り立つ。すなわち、粒子を交換することにより、波動関数の符号が変わる場合と変わらない場合がある。交換することにより波動関数の符号が変わる、つまり反対称な波動関数で表される粒子をフェルミ粒子またはフェルミオンといい、交換することにより波動関数の符号が変わらない、つまり対称な波動関数で表される粒子をボーズ粒子またはボゾンという。自然な3次元空間に存在する粒子にはこの2種類しかない。

最初のフェルミ粒子の場合を考えよう。二つの粒子の間に相互作用がない場合、2粒子波動関数はそれぞれの1粒子の波動関数から構成することができる。フェルミ粒子1が  $a$  という状態にある波動関数を  $\phi_a(\mathbf{q}_1)$ 、フェルミ粒子2が  $b$  という状態にある波動関数を  $\phi_b(\mathbf{q}_2)$  としよう。量子の交換による符号が変わる反対称な2粒子波動関数は次のようになる。

$$\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = \phi_a(\mathbf{q}_1)\phi_b(\mathbf{q}_2) - \phi_b(\mathbf{q}_2)\phi_a(\mathbf{q}_1) \quad (7.102)$$

この式が反対称になっていることは明らかである。ここで、状態  $b$  が状態  $a$  と同じであると仮定してみよう。そうすると、上式で  $\phi_b(\mathbf{q}) = \phi_a(\mathbf{q})$  とおくことにより、

$$\psi(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) = 0 \quad (7.103)$$

となる。このことは何を意味するのであろうか。波動関数が0であるということは、フェルミ粒子1が  $a$  という状態にあり、フェルミ粒子2も  $a$  という状態にある確率が0であることを意味する。つまり、2つのフェルミ粒子が同時に  $a$  という状態を占めるとはならないということである。これは、1つの量子状態を2つ以上のフェルミ粒子が占めることはできないということの意味する。この1つの量子状態をフェルミ粒子ははたかだか1個しか占めることができないということはパウリの排他原理として知られる。統計物理学的にはこの制約、つまり統計性は微視的状态およびその総数に大きな変容を生ぜしめてフェルミ・ディラック統計という1つの量子統計を形作る。

ボーズ粒子の場合、対称な2粒子波動関数を構成してもそこから量子準位の占有の仕方に関して何ら条件等は派生しない。つまり、ボーズ粒子の量子状態の占有の仕方には何も条件がない。この点が、フェルミ粒子とボーズ粒子の統計性の大きな違いである。このような統計性を有するボーズ粒子の従う量子統計をボーズ・アインシュタイン統計という。

フェルミ・ディラック統計とボーズ・アインシュタイン統計の統計性の違いを関連する物理量とともに表1に对照して示す。

表 7.1: フェルミ粒子とボーズ粒子の統計性および関係する性質の対比

| 粒子の種類 | フェルミ粒子                            | ボーズ粒子   |
|-------|-----------------------------------|---|
| 統計    | フェルミ・ディラック統計                      | ボーズ・アインシュタイン統計  |
| 準位占有数 | たかだか 1 個                          | 任意個数  |
| スピン   | 半整数                               | 整数  |
| 波動関数  | 反対称                               | 対称  |
| 例     | 電子, 陽子<br>中性子, ${}^3\text{He}$ など | 光子, ${}^4\text{He}$ , $\pi$ 中間子<br>${}^{23}\text{Na}$ , ${}^{87}\text{Rb}$ など |

### 7.7.3 フェルミ・ディラック分布関数の導出

一粒子状態に粒子が  $n$  個存在する確率  $p(n)$  は式 (7.93) より,

$$p(n_i) = \frac{e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i}}{\sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i}} \quad (7.104)$$

となる。フェルミ粒子の場合、1つの量子準位を占有する粒子はたかだか 1 個であるので、上式の分母の総和は  $n_i = 0$  と  $n_i = 1$  のみ計算すればよいので、

$$p(n_r) = \frac{e^{-\beta(\mathcal{E}_r - \mu)n_r}}{1 + e^{-\beta(\mathcal{E}_r - \mu)}} \quad (7.105)$$

となる。フェルミ粒子の統計性により、 $n_i = 0$  と  $n_i = 1$  しかないので、

$$n(1) = \frac{e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}}{1 + e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}} = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}_i - \mu)} + 1} \quad (7.106)$$

$$n(0) = \frac{1}{1 + e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}} = \frac{e^{\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}}{e^{\beta(\mathcal{E}_i - \mu)} + 1} = 1 - \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}_i - \mu)} + 1} \quad (7.107)$$

という確率分布関数が得られる。 $f(0)$  は該当するエネルギー準位にフェルミ粒子が存在しない確率であるから、それは当然当該エネルギー準位にフェルミ粒子が存在する確率を 1 から減じた値、すなわち  $1 - p(1)$  になる。量子準位にフェルミ粒子が 1 個存在する確率、すなわち  $p(1)$  をフェルミ・ディラック分布関数  $f(\mathcal{E})$  という。すなわち、

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E} - \mu)} + 1} \quad (7.108)$$

となる。量子準位に存在するフェルミ粒子の平均数  $\langle n_r \rangle$  は

$$\langle n_r \rangle = \sum_{n_r=0}^{\infty} n_r p(n_r) = 0p(0) + 1p(1) = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}_r - \mu)} + 1} \quad (7.109)$$

となり、フェルミ粒子の場合には 1つの量子準位に 1 個しか存在できないわけであるから当然ではあるが、フェルミ・ディラック分布関数と一致する。

### 7.7.4 ボーズ・アインシュタイン分布関数の導出

フェルミ・ディラック分布関数導出の場合と同じく式 (7.93) の分母は

$$\sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}} \quad (7.110)$$

であるから,

$$p(n_r) = e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i} [1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}] \quad (7.111)$$

となる. これは量子準位にボーズ粒子が  $n$  個存在する確率である. これから量子準位にあるボーズ粒子の平均数  $\langle n \rangle$  が計算できる. すなわち,

$$\begin{aligned} \langle n_r \rangle &= \sum_{n_r=0}^{\infty} n_r p(n_r) = [1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}] \sum_{n=0}^{\infty} n_r e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i} \\ &= [1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}] \frac{e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i}}{[1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}]^2} = \frac{e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i}}{[1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}]} \\ &= \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}_i - \mu)} - 1} \end{aligned} \quad (7.112)$$

となる. これから次のボーズ・アインシュタイン分布関数  $f(\mathcal{E})$  が定義される. すなわち,

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E} - \mu)} - 1} \quad (7.113)$$

である. なお, 量子準位にあるボーズ粒子の平均粒子数は式 (7.87) の大分配関数  $\Xi$  を用いて,

$$\langle n_r \rangle = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}_r} \ln \Xi = \frac{\sum_{n_r=0}^{\infty} n_r e^{-\beta(\mathcal{E}_r - \mu)}}{\sum_{n_r=0}^{\infty} e^{-\beta(\mathcal{E}_r - \mu)}} \quad (7.114)$$

となり, 式 (7.112) と一致することがわかる.

## 第7章の問題

**問題 7.1** 半導体の不純物準位はスピン  $\pm \frac{1}{2}$  の状態があり, 磁場が存在しない場合, 同じエネルギー準位に縮退している. この準位は不純物原子に局在しているために, 2 個同時にこの不純物準位を占有すると電子間のクーロン反発が極めて大きくなり, 実質的に 2 個の電子が占有することはできない. このような不純物準位を電子が占める確率を求めよ. 化学ポテンシャルを  $\mu$ , 不純物準位を  $\mathcal{E}_D$  とする.

**問題 7.2** グランドカノニカル分布を一粒子状態の分布関数で表す式が実際成り立つことを示せ.

**問題 7.3** ボーズ・アインシュタイン分布関数の導出のところで示したように, 大分配関数から量子準位  $\mathcal{E}_r$  にフェルミ粒子が存在する期待値, すなわちフェルミ・ディラック分布関数を導け.