

第9章 ボーズ・アインシュタイン分布

v.0.1 © (2016/10/07) Minoru Suzuki

本章では量子統計のもう1つの柱であるボーズ・アインシュタイン分布について述べる。この分布はフェルミ・ディラック分布とは全く異なる。電子や陽子、中性子など典型的な粒子はフェルミ粒子であるが、単一原子では、核外電子のスピンと核内の陽子や中性子の核スピンを合成した結果整数スピンになって、ボーズ粒子になる原子も多い。これらの粒子はボーズ・アインシュタイン分布に従う。一般にこのようなボーズ粒子の系では粒子数が保存するので、低温になると、ボーズ・アインシュタイン凝縮という特別な状態が出現する。一方、光子は通常粒子数が保存しないスピンの1のボーズ粒子である。また、結晶中には原子の運動やそれと電子との相互作用に伴う種々の励起状態が存在する。このような励起状態は量子化されて離散化したエネルギー準位を形成する。これを粒子とみなした場合、これらの粒子もボーズ粒子として振る舞う。このような粒子が従うボーズ・アインシュタイン分布の特徴を述べる。

9.1 ボーズ・アインシュタイン分布関数

9.1.1 ボーズ・アインシュタイン分布の温度依存性

温度 T 、化学ポテンシャル μ で平衡状態にあるボーズ粒子の系において、1粒子状態に存在するフェルミ粒子数の期待値は式 (7.108) により、

$$f(\mathcal{E}) = \frac{1}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} - 1} \quad (9.1)$$

と表される。 \mathcal{E} は着目している1粒子状態のエネルギーである。この $f(\mathcal{E})$ をボーズ・アインシュタイン分布関数 (Bose-Einstein distribution function) という。フェルミ・ディラック分布関数と表記が同じであるが、慣例に従い、この表記を用いることにしよう*¹。前章で述べたように、フェルミ・ディラック分布関数は、一粒子状態を占める平均粒子数であると同時にその状態を占有する確率でもあった。しかし、ボーズ・アインシュタイン分布関数は一粒子状態を占める平均粒子数であって、占有確率ではないことに注意する必要がある。フェルミ・ディラック分布関数の式 (8.1) と比較すると、式 (9.1) のボーズ・アインシュタイン分布関数は分母に含まれる符号が異なるだけで、数式の外見が非常によく似ている。しかし、分布や振る舞いは全く異なるので注意が必要である。

ボーズ・アインシュタイン分布関数について、まず一般的に次のことが成立つ。ボーズ粒子のエネルギーを \mathcal{E} とし、 $\mathcal{E} \geq 0$ と考える。 $\mu = 0$ の場合はプランクの公式と一致する。これについては後述する。任意の $\mathcal{E} \geq 0$ に対して $f(\mathcal{E}) \geq 0$ であるから、 $\mathcal{E} - \mu \geq 0$ である。すなわち、

$$\mu \leq 0 \quad (9.2)$$

でなければならない。これはボーズ粒子系における化学ポテンシャルの重要な特徴である。

一方、 $|\mu| \gg 1$ なら $e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} \gg 1$ となるから

$$f(\mathcal{E}) \simeq e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)} \quad (9.3)$$

*¹フェルミ・ディラック分布関数とボーズ・アインシュタイン分布関数に同じ f を使うことで混乱を生じる場合がある。混乱を避けるために、そのような場合にはそれぞれに f_+ と f_- のように記して区別することがある。

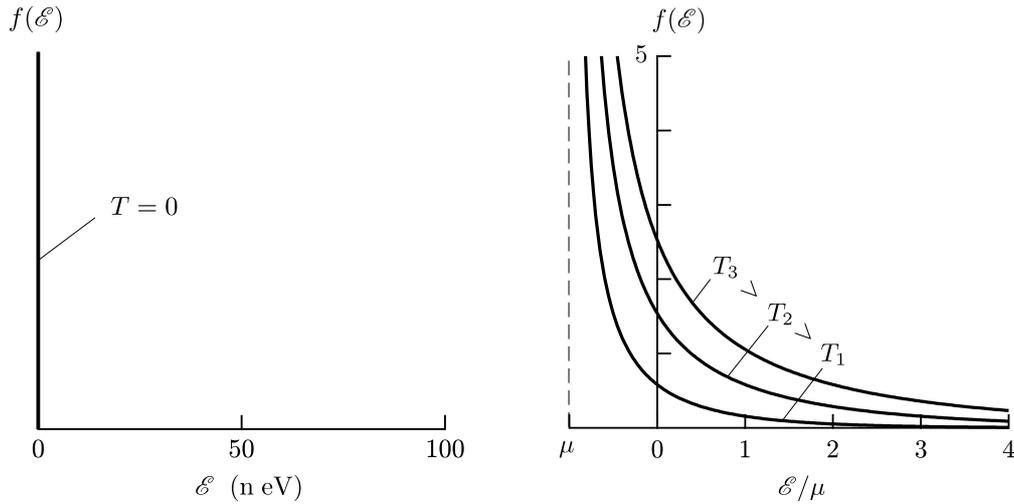


図 9.1: 種々の温度におけるボーズ・アインシュタイン分布関数. (a) $T = 0$ の場合. (b) $T > 0$ かつ $\mu \neq 0$ の場合. ただし, $T_1 = |\mu|/k_B$, $T_2 = 2T_1$, $T_3 = 3T_1$ である.

となり, 希薄な理想フェルミ気体の場合のように, ボルツマン分布関数で近似することができる. 理想ボーズ気体とそれが $|\mu| \gg 1$ となる条件については後述する.

$T = 0$ の場合

特殊な場合である $T = 0$ の場合をまず考えてみよう. もし, $\varepsilon > \mu$ であれば式 (9.1) の分母は無限大になる. つまり, 式 (9.2) を考慮すると, $\varepsilon > 0$ では $f(\varepsilon) = 0$ となる. すなわち, すべての粒子は $\varepsilon = 0$ の基底状態を占めることになる.

いま, 系には必ず有限のボーズ粒子が存在するとして良いから, このことは $f(0) > 0$ であることを意味する. すなわち, $\varepsilon = 0$ かつ $\varepsilon \leq \mu$ であることは, (9.2) の $\mu \leq 0$ という条件から,

$$\varepsilon = \mu = 0 \quad (9.4)$$

でなければならない. $T = 0$ のときには, 式 (9.1) に式 (9.4) を代入してわかるように, $f(\varepsilon)$ は不定となり, $\varepsilon = 0$ の状態は任意数のボーズ粒子が収容可能となる. これを図示すれば図 9.1 に示す δ 関数のような分布となる. ボーズ粒子には, フォトンのように環境の温度に依存して熱平衡のもとで生成消滅して粒子数が変動する粒子と, ヘリウム原子のように常に閉じた系では一定の粒子数を保存する場合がある.

有限温度 ($T > 0$) の場合

通常, 温度が有限でかつ $\mu \neq 0$ の場合は一般的であって, 図示すると図 1(b) のように低温になるほど増加する分布を示す. 図ではボーズ・アインシュタイン分布関数の関数としての振る舞いを知るために $\varepsilon < 0$ の領域も示しているが, 実際には $\varepsilon \geq 0$ の範囲で意味を持つ.

フェルミ・ディラック分布関数との大きな違いは, ボーズ・アインシュタイン分布関数では $\varepsilon = \mu$ で発散するという点と, $\varepsilon > 0$ の範囲において分布が示す粒子数期待値の総数, つまりボーズ・アインシュタイン分布関数が $\varepsilon > 0$ 囲む面積は温度が低くなるほど著しく小さくなるということである. フェルミ・ディラック分布関数の場合でも温度が低くなるほど分布関数で表現 (収容) 可能な粒子数は減少するが, 低温ではほとんど

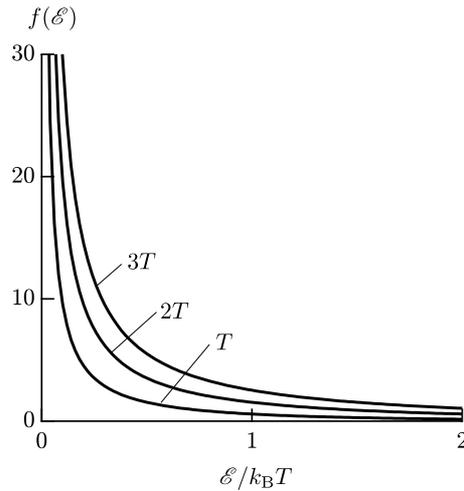


図 9.2: $\mu = 0$ の場合における種々の温度におけるボーズ・アインシュタイン分布関数.

変化しない。ところが、ボーズ・アインシュタイン分布関数の場合、低温になるほど収容可能な粒子数は急激に減少する。つまり、収容可能な粒子数という観点からみると、低温におけるボーズ・アインシュタイン分布関数はフェルミ・ディラック分布関数と著しく異なる。この違いが後述するボーズ・アインシュタイン凝縮という現象に現れる。

$\mu = 0$ の場合は特別な場合である。これは、光子や格子振動を量子化したフォノン（後述する）の場合のように、質量が 0 で粒子数が保存しない場合や、保存する場合においても一定の温度以下で現れる。図 9.2 には $\mu = 0$ の場合のボーズ・アインシュタイン分布関数をいくつかの異なる温度において図示した。有限温度のボーズ・アインシュタイン分布関数のときと同じように、温度が下がるほど分布関数が収容できる全粒子数は減少する。つまり分布関数はやせ細り、温度が下がるほど $T = 0$ の分布関数に漸近する。

9.1.2 ボーズ・アインシュタイン積分

フェルミ・ディラック分布関数の場合と同じように、種々の物理量の期待値を計算する時にはボーズ・アインシュタイン分布関数と状態密度、および該当する物理量の積を積分する必要がある。一般に状態密度はエネルギー \mathcal{E} の冪乗で表されるので、この積分は次のようなボーズ・アインシュタイン分布関数と \mathcal{E}^s の積で表される。

$$\int_0^{\infty} \frac{\mathcal{E}^s}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} - 1} d\mathcal{E}$$

ここで、 $x = \mathcal{E}/k_B T$ 、 $\alpha = -\mu/k_B T$ においてこの積分を整理し、後の計算に都合が良いように定数因数を掛けて次のような形に表すことにする。

$$F(s, \alpha) = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^{\infty} \frac{x^{s-1}}{e^{x+\alpha} - 1} dx \quad (9.5)$$

この $F(s, \alpha)$ をボーズ・アインシュタイン積分 (Bose-Einstein integral) と呼ぶ。 $\mu \leq 0$ であるから α の範囲は $\alpha \geq 0$ である。

ボーズ・アインシュタイン積分の数値積分も可能であるが、展開公式^{*2}があるので、数値計算に使用できる。ここでは、この後で使う $F(s, \alpha)$ に係る関係式をいくつか導いておこう。式 (9.5) の被積分項の分子と分母

^{*2} $s > 0$ かつ $s \neq 1$ であり、 $\alpha \leq 1$ であれば次の展開式が有効である (John E. Robinson, Phys. Rev. **83**, 678 (1951)). 特に α が 0

を $e^{x+\alpha}$ で割ったから無限級数に展開すると次のようになる。

$$\begin{aligned} F(s, \alpha) &= \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty x^{s-1} \frac{e^{-(x+\alpha)}}{1 - e^{-(x+\alpha)}} dx \\ &= \frac{1}{\Gamma(s)} \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty x^{s-1} e^{-n(x+\alpha)} dx \end{aligned} \quad (9.6)$$

ここで、 $nx = t$ とおくと、積分はガンマ関数^{*3} となるので、

$$\begin{aligned} F(s, \alpha) &= \frac{1}{\Gamma(s)} \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty \left(\frac{1}{n}\right)^s t^{s-1} e^{-t-n\alpha} dt = \frac{1}{\Gamma(s)} \sum_{n=1}^\infty \Gamma(s) \left(\frac{1}{n}\right)^s e^{-n\alpha} \\ &= \sum_{n=1}^\infty n^{-s} e^{-n\alpha} \end{aligned} \quad (9.7)$$

と表すことができる。

式 (9.7) から明らかなように、 $F(s, \alpha)$ は α の減少関数である。 $\alpha \geq 0$ であるから、 $F(s, \alpha)$ は $\alpha = 0$ で最大値 $F(s, 0)$ をもつ。 $\alpha = 0$ の場合に式 (9.7) はさらに変形することができて、

$$F(s, 0) = \sum_{n=1}^\infty n^{-s} = \zeta(s) \quad (9.8)$$

となる。ここで、 $\zeta(z)$ はリーマンのツェータ関数である。図 9.3 は種々の s の値におけるボーズ・アインシュタイン積分の α 依存性である。

9.2 ボーズ・アインシュタイン分布関数によるエントロピー

フェルミ粒子の系における場合と同様に、波数空間における微小体積 $d\mathbf{k}$ に含まれる一粒子状態の数は式 (8.16) で与えられる。すなわち、 $d\mathbf{k}$ に含まれるボーズ粒子系の一粒子状態の数は、スピンの縮重度を除けばフェルミ粒子の場合と同じである。ボーズ粒子としてスピンの粒子の場合を考えると縮重度が 1 となる。すなわち $g = 1$ である^{*4}。一般に、ボーズ粒子の場合も、波数空間の微小体積 \mathbf{k} に含まれる一粒子状態の数は

$$\frac{gV}{8\pi^3} d\mathbf{k} = \frac{V}{8\pi^3} d\mathbf{k} \quad (9.9)$$

となる。単位体積当たりの場合の $d\mathbf{k}$ 中の一粒子状態の数は

$$\frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3} \quad (9.10)$$

に近い時に収束が速く、通常は最初の 10 項までの計算で十分である。 $\alpha > 1$ では式 (9.7) の計算で十分速く収束する。

$$F(s, \alpha) = \Gamma(1-s)\alpha^{s-1} + \sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n}{n!} \zeta(s-n)\alpha^n$$

ガンマ関数は gcc に用意されている (tgamma()) などが、リーマンのツェータ関数は用意されておらず、定義式の無限級数の総和は収束が非常に遅い。実際の計算では次の展開式が収束の速い計算が可能である。 $n = 50$ まで計算すれば約 14 桁の計算精度が可能である。

$$\zeta(s) = \frac{1}{1-2^{1-s}} \sum_{n=0}^\infty \frac{1}{2^{n+1}} \sum_{k=0}^n (-1)^k \binom{n}{k} (k+1)^{-s}$$

^{*3}ガンマ関数は次のように定義される。

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

^{*4}ヘリウム原子 ${}^4\text{He}$ 、フォノンなどはスピン 0、光子 (光子) はスピン 1 である。ただし、光子の縮重度は 2 である。

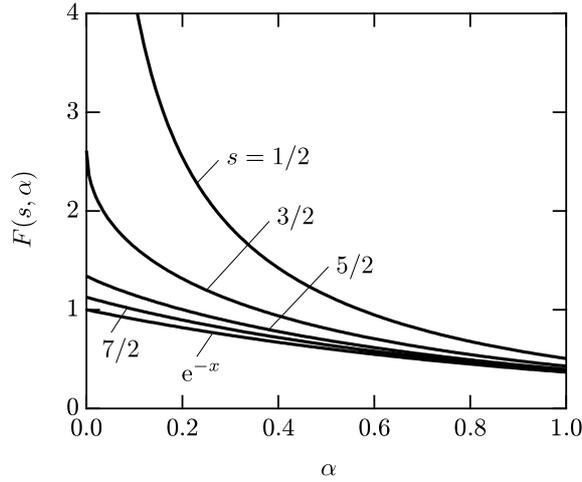


図 9.3: s の種々の値におけるボーズ・アインシュタイン積分の α 依存性.

となる. ボーズ・アインシュタイン分布でも一粒子状態について総和を取ることにより粒子数はもとより, エネルギーやエントロピーの計算が明確に定義できるようになる. ここではボーズ・アインシュタイン分布関数を用いたエントロピーの式を求めてみよう.

いま, 一粒子状態 i に粒子が n_i 個存在する確率 $p(n_i)$ は式 (7.111) で与えられる. すなわち,

$$p(n_i) = e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i} [1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}] \quad (9.11)$$

である. これを一粒子状態のエントロピーの式 (7.97) の $p(n_i) \ln p(n_i)$ に代入すると,

$$\begin{aligned} & \sum_{n_i=0}^{\infty} p(n_i) \ln p(n_i) \\ &= [1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}] \ln(1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}) \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i} - [1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}] \sum_{n_i=0}^{\infty} \beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i} \\ &= \ln(1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}) - [1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}] (-\beta) \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)n_i} \\ &= -\ln(1 + f) - \beta(\mathcal{E}_i - \mu) \frac{e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}} = -\ln(1 + f) - f \ln\left(\frac{1}{f} + 1\right) \\ &= f \ln f - (1 + f) \ln(1 + f) \end{aligned} \quad (9.12)$$

となるので, ボーズ粒子の系のエントロピーを一粒子状態の総和で表すと

$$S = -k_B \sum_i \{f(\mathcal{E}_i) \ln f(\mathcal{E}_i) - [1 + f(\mathcal{E}_i)] \ln[1 + f(\mathcal{E}_i)]\} \quad (9.13)$$

となる. 波数空間における積分で表すと,

$$S = -\frac{k_B g V}{8\pi^3} \int \{f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) \ln f(\mathcal{E}(\mathbf{k})) - [1 + f(\mathcal{E}(\mathbf{k}))] \ln[1 + f(\mathcal{E}(\mathbf{k}))]\} d\mathbf{k} \quad (9.14)$$

となる.

一方, ボーズ粒子系の分配関数は式 (7.87) より,

$$\Xi = \prod_i (1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)})^{-1} \quad (9.15)$$

であるから, $S = -\partial J/\partial T = (\partial/\partial T)k_B T \ln \Xi$ に式 (9.15) を代入すると,

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_i \ln[1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}] - \frac{1}{T} \sum_i \frac{(\mathcal{E}_i - \mu)e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}} \\ &= k_B \sum_i \left\{ \ln(1 + f) + \frac{1}{T}(\mathcal{E}_i - \mu)f \right\} = -k_B \sum_i \{ f \ln f - (1 + f) \ln(1 + f) \} \end{aligned} \quad (9.16)$$

となり, やはり同じボーズ粒子系のエントロピーが得られる.

さらに, 式 (9.16) の第1式とグランドポテンシャルを用いた圧力 P を与える式

$$P = -\frac{\partial J}{\partial V} = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \sum_i \ln(1 + f) \quad (9.17)$$

とから

$$S = \frac{PV}{T} + \frac{V}{T}(E - \mu N) \quad (9.18)$$

となり, フェルミ粒子系の場合と同じ式が帰結される. なお, 式 (9.17) の圧力 P はさらに次のように表すことができる.

$$P = -k_B T \frac{\partial}{\partial V} \sum_i \ln[1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}] = -\frac{k_B T g}{8\pi^3} \int \ln[1 - e^{-\beta(\mathcal{E}(\mathbf{k}) - \mu)}] d\mathbf{k} \quad (9.19)$$

9.3 理想ボーズ気体

9.3.1 状態密度

理想ボーズ気体では, ボーズ粒子のエネルギーは運動エネルギーのみであり, ボーズ粒子間の相互作用エネルギーは存在しない. したがって, ボーズ粒子のエネルギー \mathcal{E} は等方的であり,

$$\mathcal{E} = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (9.20)$$

と表される. 状態密度 $\Omega(\mathcal{E})$ は一般に単位エネルギー当たりの一粒子状態の数であるから, 一粒子状態が定義される波数空間でまず考え, それを単位エネルギー当たりに相当するように変換すればよい. 計算方法は第8.3節で述べたフェルミ粒子の場合と同様である. 微小エネルギー範囲 $\mathcal{E} \sim \mathcal{E} + d\mathcal{E}$ に存在する一粒子状態の数は $\Omega(\mathcal{E})d\mathcal{E}$ であり, 対応する波数 \mathbf{k} は波数空間における半径 $k = \sqrt{2m\mathcal{E}/\hbar^2}$, 厚さ $\sqrt{m/2\hbar^2}\mathcal{E}d\mathcal{E}$ の球殻中に存在する波数である. したがって, この球殻の体積から状態密度は次のように求められる.

$$\Omega(\mathcal{E})d\mathcal{E} = \frac{gV}{8\pi^3} \int_{\mathcal{E} \sim \mathcal{E} + d\mathcal{E}} d\mathbf{k} = \frac{gV}{8\pi^3} 4\pi \left(\frac{2m\mathcal{E}}{\hbar^2} \right) \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2}\mathcal{E}} d\mathcal{E} = \frac{gV}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \mathcal{E}^{1/2} d\mathcal{E} \quad (9.21)$$

これが縮重度 g のボーズ粒子の状態密度で, スピン0で $g=1$ の場合はフェルミ粒子の状態密度の1/2である.

9.3.2 粒子数と化学ポテンシャル

全粒子数 N は化学ポテンシャル μ とボーズ・アインシュタイン分布関数式 (9.1) を用いて次のように表される.

$$N = \int_0^\infty \Omega(\mathcal{E})d\mathcal{E} \quad (9.22)$$

$$= \frac{gV}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\mathcal{E}^{1/2}}{\mathcal{E}^{\beta(\mathcal{E} - \mu)} - 1} d\mathcal{E} \quad (9.23)$$

$$= gV \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x+\alpha} - 1} dx \quad (9.24)$$

いま、ボーズ粒子は粒子数が保存するものとしよう。そうすると、粒子数 N が固定されるので式 (9.24) が満たされるように化学ポテンシャル μ が決定される。この式を式 (9.5) のボーズ・アインシュタイン積分を用いて表すと、

$$N = gV \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} F\left(\frac{3}{2}, \alpha\right) \quad (9.25)$$

となる。さらに、第 5.7 節の熱的ド・ブROI波長 $\lambda_T = (\hbar^2/2\pi mk_B T)^{1/2}$ を用いて表すと、

$$N = \frac{V}{\lambda_T^3} F\left(\frac{3}{2}, \alpha\right) \quad (9.26)$$

となる。ここで、 λ_T および $\alpha = -\mu/k_B T$ には温度依存性があるのに対し、 N は温度に依存しないので、 λ_T と $F(s, \alpha)$ の温度依存性を通して化学ポテンシャル μ の温度依存性が決まる。式 (9.25) からは μ を解析的に求めることができないので、数値的に計算する必要がある。そのため $F(s, \alpha)$ および α の温度に対するふるまいについて考えてみよう。そこでまず、

$$N_1 = \frac{V}{\lambda_T^3} F\left(\frac{3}{2}, 0\right) \quad (9.27)$$

となる量 N_1 を定義しよう。そうすると、式 (9.26) から

$$N = N_1 \frac{F\left(\frac{3}{2}, \alpha\right)}{F\left(\frac{3}{2}, 0\right)} \quad (9.28)$$

という関係が成立つ。まず、式 (9.27) に着目しよう。 $F\left(\frac{3}{2}, 0\right)$ は温度に依存しないので、 N_1 の温度依存性は $\lambda_T(T)$ で決まり、 $T^{3/2}$ に比例する。したがって、 $T \rightarrow \infty$ のとき、 $N_1 \rightarrow \infty$ となる。これを式 (9.28) で考えると、 $T \rightarrow \infty$ のとき、 $N_1 \rightarrow \infty$ であるから $F\left(\frac{3}{2}, \alpha\right) \rightarrow 0$ とならなければならない。つまり、式 (9.5) あるいは式 (9.7) から、 $T \rightarrow \infty$ のとき $\alpha \rightarrow \infty$ となることがわかる。

一方、式 (9.27) から、 $T \rightarrow 0$ のとき $N_1 \rightarrow 0$ となる。このことは、 T が ∞ から $T = 0$ まで変化すると、 N_1 は ∞ から 0 まで単調かつ連続的に変化することを意味する。つまり、このことはある温度で $N_1 = N$ となることを示す。この温度を T_c としよう。すなわち、式 (9.26) で $N_1 = N$ とすれば、 $F\left(\frac{3}{2}, 0\right) = \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$ であることに注意して、

$$N = \frac{gV}{\lambda_T^3(T_c)} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = gV \left(\frac{2\pi mk_B T_c}{h^2} \right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (9.29)$$

となる。これから T_c は具体的に

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi mk_B} \left[\frac{n}{g\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \right]^{2/3} \quad (9.30)$$

のように得られる。

ここで理想ボーズ気体の T_c の意味を考えてみよう。 $T > T_c$ では全粒子数はボーズ・アインシュタイン分布関数で示される期待値の積分で説明される。すなわち、温度が高くなればボーズ・アインシュタイン分布はより多くのボーズ粒子を分布させることができるが、それに応じて化学ポテンシャル μ が減少して全体として式 (9.23) の粒子数 N が一定になる。逆に、温度が低くなればそのままではボーズ・アインシュタイン分布で表される粒子数は減少するが、 μ が増加することで N が一定になる。ところが、温度がさらに T_c まで低くなると、 $T = T_c$ で $\mu = 0$ になり、 $\mu \leq 0$ であるから μ はそれ以上増加することはない。つまり、その理由は次節で述べるが、 $T \leq T_c$ では $\mu = 0$ と一定になり、今度は温度が低くなってボーズ・アインシュタイン分布関数で表される粒子数が減少しても、それを μ の増加で埋め合わせることができない。すなわち、 $T \leq T_c$ では式 (9.23) の粒子数は現実に存在する粒子数 N よりも少なくなってしまう。そこで、 $T \leq T_c$ の温度範囲では式 (9.22) で表される粒子数は実際の N よりも少ないということから、 $T \leq T_c$ で式 (9.22) で表される粒子数を N' と書くことにしよう。

それでは、 $T \leq T_c$ でボーズ・アインシュタイン分布で説明できないボーズ粒子はどこに行ったのであろうか。実はボーズ・アインシュタイン分布で説明できるというのは厳密ではない。厳密には、状態密度を含めた

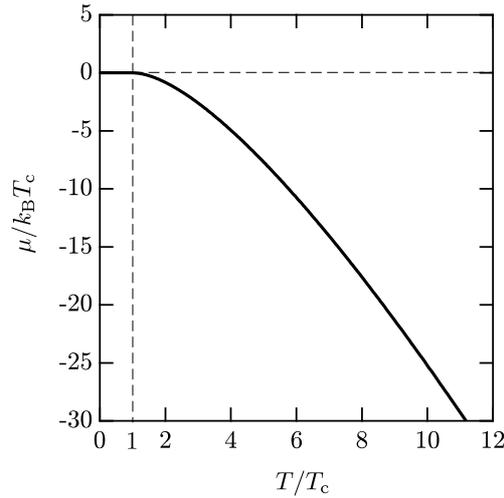


図 9.4: T_c で規格化した理想ボーズ気体の化学ポテンシャル ($\mu/k_B T_c$) の温度 (T/T_c) 依存性.

式 (9.22) で説明できないという意味である. 式 (9.23) では $\mathcal{E} = 0$ に相当する状態密度は 0 になるが, 実際には $\mathcal{E} = 0$ に相当する一粒子状態は基底状態として少なくとも 1 個存在する (一般に g 個存在する). しかし, $\Omega(0) = 0$ であるから, 式 (9.22) の積分値 N には反映されない. 式 (9.22) で表わされる粒子数に含まれていない粒子は実はこの基底状態を占有しているのである. ボーズ粒子の場合は 1 つの一粒子状態に任意個数存在することができるので, 1 個の一粒子状態とはいえ, 十分多くの粒子を占有させることが可能である. $T = 0$ では実に全てのボーズ粒子がこの基底状態を占有することになる.

このような占有の仕方はボーズ粒子系に特徴的なことである. フェルミ粒子の場合には基底準位を占有できる粒子の数はスピンの縮重度を含めてたかだか 2 個しかなく, $\mathcal{E} > 0$ の一粒子状態の数は桁違いに大きいので, 無視しても問題がない. ところが, ボーズ粒子の場合には 1 つの一粒子状態に任意の個数の粒子が占有できるので $T \leq T_c$ では無視することはできないということになる.

$T > T_c$ ではボーズ・アインシュタイン分布関数が $\mathcal{E} = 0$ で有限となること (図 9.1) と, $\mathcal{E} > 0$ では一粒子状態の数は桁違いに大きいので, フェルミ粒子系と同様に, $\mathcal{E} = 0$ を占有する粒子数は, やはり無視できるのである.

このように, ボーズ粒子は $T < T_c$ では式 (9.23) で表される粒子とそれ以外の $\mathcal{E} = 0$ の基底準位を占有する粒子に分けられる. 前者の粒子数は N' とした. 後者の粒子数を N_0 としよう. そうすると,

$$N = N' + N_0 \quad (9.31)$$

という関係式が成立つ. また,

$$N' = \frac{V}{\lambda_T^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (T \leq T_c) \quad (9.32)$$

である. 基底準位を占有する粒子は次節で述べるボーズ・アインシュタイン凝縮に関係する. それ以外の粒子がボーズ・アインシュタイン分布関数で説明されるということになる.

以上述べたように, $T > T_c$ では粒子数が一定になるように化学ポテンシャル μ が温度変化する. μ の温度依存性を計算するには, 式 (9.25) と式 (9.28) から N と V を消去して得られる次の関係式を用いればよい. すなわち,

$$\left(\frac{T}{T_c}\right)^{-3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = F\left(\frac{3}{2}, \alpha\right) \quad (9.33)$$

という関係式を得る. 図 9.4 は, この式を用いて計算した $\mu/k_B T - T/T_c$ の関係である. 式 (9.31) より, $F\left(\frac{3}{2}, 0\right) =$

$\zeta(\frac{3}{2})$ であるから、 $T = T_c$ で $\alpha = -\mu/k_B T = 0$ である。したがって、 $T = T_c$ で $\mu = 0$ となる。式(9.23)で N は $T \geq T_c$ で一定になるので、式(9.33)は $T \geq T_c$ で成立つ。図9.4からわかるように、 $T \geq T_c$ では μ は温度が高くなると単調に減少する。これは、図9.1で示されたボーズ・アインシュタイン分布関数のふるまいと合致しており、温度が高くなるほどボーズ・アインシュタイン分布関数で表される粒子数は増加するために化学ポテンシャルがより負の方向に変化して $\mathcal{E} > 0$ においてボーズ・アインシュタイン分布関数で秀翁する粒子数は一定になることを意味する。化学ポテンシャルの変化の仕方は状態密度のエネルギー依存性に依存する。これはフェルミ・ディラック分布の場合と同じである。図9.4は理想ボーズ気体の場合の化学ポテンシャルの温度依存性であるが、基本的にはボーズ粒子の系における性質と考えて良い。

$T < T_c$ の範囲における化学ポテンシャルは式(9.33)からは得られない。次節で述べるように、この温度範囲における μ は、粒子数が保存されないという条件のもとにグランドポテンシャルが最小になるという条件から得られ、 $\mu = 0$ となる。

9.3.3 全エネルギーと定積比熱

理想ボーズ気体の全エネルギーはボーズ・アインシュタイン分布関数を用いて次のように表される。

$$E = \int_0^\infty \mathcal{E} f(\mathcal{E}) \Omega(\mathcal{E}) d\mathcal{E} \quad (9.34)$$

$$= \frac{gV}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\mathcal{E}^{3/2}}{\mathcal{E}^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} - 1} d\mathcal{E} \quad (9.35)$$

$$= \frac{3gV}{2\lambda_T^3} k_B T F(\frac{5}{2}, \alpha) \quad (9.36)$$

この式は α を含み、 $T < T_c$ で $\mu = 0$ となって E は T の初等関数になるのに対し、一方、 $T \geq T_c$ の範囲で μ は図9.4のように変化し、 $T = T_c$ で連続ではあるが、 E の振る舞いはそれぞれの温度範囲で異なる。 $T < T_c$ では、

$$E = \frac{3gV}{2\lambda_T^3} k_B T F(\frac{5}{2}, 0) = \frac{3gV}{2\lambda_T^3} k_B T \zeta(\frac{5}{2}) \quad (9.37)$$

となる。式(9.37)を式(9.29)を用いて規格化すると、

$$E = \frac{3}{2} N k_B T_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^{5/2} \frac{F(\frac{5}{2}, \alpha)}{\zeta(\frac{5}{2})} \quad (T \geq T_c) \quad (9.38)$$

となる。 $T < T_c$ では、この式で $\alpha = 0$ とすることができて、

$$E = \frac{3}{2} N k_B T_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^{5/2} \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} \quad (T < T_c) \quad (9.39)$$

となる。 $T < T_c$ で E は $T^{5/2}$ に比例する。 $T \geq T_c$ ではボーズ・アインシュタイン積分を含み、数値計算することにより全エネルギー E の温度依存性は図9.5のように変化することがわかる。理想フェルミ気体の場合と異なり、 $T = 0$ で $E = 0$ となる。

式(9.38)および式(9.39)から理想ボーズ気体の定積比熱 $C_V = dE/dT$ が計算できる。 $T \geq T_c$ では、

$$C_V = k_B N \left[\frac{15}{4} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{F(\frac{5}{2}, \alpha)}{\zeta(\frac{3}{2})} - \frac{3}{2} T_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^{5/2} \frac{F(\frac{1}{2}, \alpha)}{\zeta(\frac{3}{2})} \frac{d\alpha}{dT} \right] \quad (9.40)$$

となる。ただし、 $dF(s, \alpha)/d\alpha = -F(s-1, \alpha)$ という関係を用いた(章末問題参照)。ここで、右辺の $d\alpha/dT$ は式(9.25)を T で微分することにより求めることができる。すなわち、 $T \geq T_c$ では N が一定であるから $dN/dT = 0$ として、

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{3F(\frac{3}{2}, \alpha)}{2TF(\frac{1}{2}, \alpha)} \quad (9.41)$$

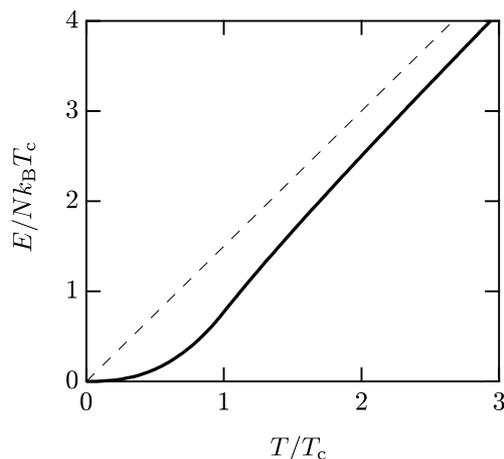


図 9.5: T_c で規格化した全エネルギー ($E/Nk_B T_c$) の温度 (T/T_c) 依存性.

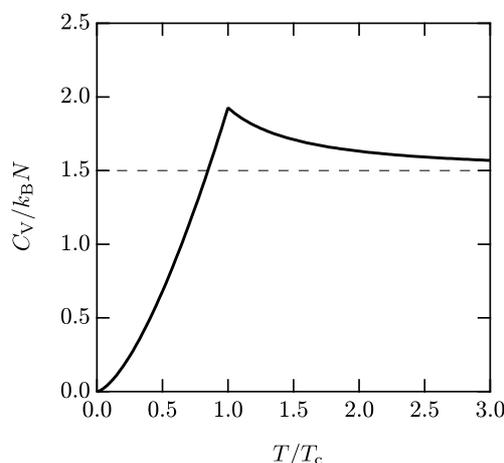


図 9.6: $k_B N = R$ で規格化した理想ボーズ気体の定積比熱 (C_V) の温度 (T/T_c) 依存性. 点線はデュロン・プチの法則の示す値.

となる. この式の $d\alpha/dT$ を式 (9.40) に代入し, かつ, 式 (9.33) を利用することにより,

$$C_V = k_B N \left[\frac{15 F(\frac{5}{2}, \alpha)}{4 F(\frac{3}{2}, \alpha)} - \frac{9 F(\frac{3}{2}, \alpha)}{4 F(\frac{1}{2}, \alpha)} \right] \quad (T \geq T_c) \quad (9.42)$$

と表される. $T < T_c$ では, $\alpha = 0$ であるから式 (9.40) の大括弧の第 2 項は消えて,

$$C_V = \frac{15k_B N}{4} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \frac{\zeta(\frac{5}{2})}{\zeta(\frac{3}{2})} \simeq 1.927R \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (T < T_c) \quad (9.43)$$

となる. $T < T_c$ で C_V は $T^{3/2}$ に比例する. $T \geq T_c$ の範囲ではボーズ・アインシュタイン積分を含み, 数値計算が必要である. 図 9.6 は理想ボーズ気体の定積比熱の温度依存性である. $R = k_B N$ は気体定数である. 高温になるにつれて, C_V は古典的なデュロン・プチの法則で自由度が 6 の場合の一定値 ($3k_B N/3$) に漸近する.

9.3.4 理想ボーズ気体のエントロピー

式 (9.14) と式 (9.21) より, 理想ボーズ気体のエントロピー S は

$$S = -k_B \sum_i [f \ln f - (1+f) \ln(1+f)] \quad (9.44)$$

$$= -k_B \frac{gV}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \mathcal{E}^{1/2} [f \ln f - (1+f) \ln(1+f)] d\mathcal{E} \quad (9.45)$$

となる. ここで,

$$\ln(1+f) = \ln \frac{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)}}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} - 1} = \beta(\mathcal{E}-\mu) + \ln f \quad (9.46)$$

であることに注意して, これを式 (9.44) に代入すると, 大括弧内は

$$\begin{aligned} f \ln f - (1+f) \ln(1+f) &= f \ln f - (1+f)[\beta(\mathcal{E}-\mu) + \ln f] \\ &= -f\beta(\mathcal{E}-\mu) - [\beta(\mathcal{E}-\mu) + \ln f] \\ &= -f\beta(\mathcal{E}-\mu) + \ln[1 - e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}] \end{aligned} \quad (9.47)$$

となる. したがって, これを式 (9.45) に代入すると,

$$S = k_B \frac{gV}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \mathcal{E}^{1/2} [f\beta(\mathcal{E}-\mu) - \ln(1 - e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)})] d\mathcal{E} \quad (9.48)$$

となる. この式で被積分関数の第 1 項は $(E - \mu N)/T$ に等しいことがわかる. 一方, 同第 2 項は次のように変形することにより圧力 PV/T に等しいことがわかる. すなわち, グランドポテンシャル J から,

$$\begin{aligned} P &= -\frac{\partial}{\partial V} J = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}} \\ &= -k_B T \frac{\partial}{\partial V} \sum_i \ln[1 - e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}] = k_B T \frac{\partial}{\partial V} \int_0^\infty \ln[1 - e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}] \frac{gV}{8\pi^3} dk \\ &= -\frac{gk_B T}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \mathcal{E}^{1/2} \ln[1 - e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}] d\mathcal{E} \end{aligned} \quad (9.49)$$

となる. この式の最後の式と式 (9.48) の第 2 項を比較することにより, 後者は PV/T に等しいことがわかる. すなわち,

$$S = \frac{E - \mu N}{T} + \frac{PV}{T} \quad (9.50)$$

という関係式が成立つ. この式は理想ボーズ気体に限らず, 第 9.2 節で示したように一般に成立つ.

上の式 (9.49) は部分積分することによりさらに次のように変形することができる^{*5}.

$$P = \frac{2}{3} \frac{gk_B T}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \mathcal{E}^{1/2} \frac{\beta}{e^{\beta(\mathcal{E}-\mu)} - 1} d\mathcal{E} = \frac{gk_B T}{\lambda_T^3} F\left(\frac{5}{2}, \alpha\right) \quad (9.51)$$

これと式 (9.37) を比較すると,

$$P = \frac{2E}{3V} \quad (9.52)$$

という関係式が成立つ. つまり, 理想フェルミ気体の場合と同じく, 理想ボーズ気体の圧力は全エネルギーに比例する. これを式 (9.50) に代入すると,

$$S = \frac{1}{T} \left(\frac{5}{3} E - \mu N \right) \quad (9.53)$$

^{*5}部分積分すると, 第 1 項は係数を除いて

$$\left[\mathcal{E}^{3/2} \ln(1 - e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}) \right]_0^\infty$$

という項が出てくる. 下限はもちろん 0 となるが, 上限が必ずしも自明ではないかもしれない. ここは, \mathcal{E} が十分大きいときに, $\ln(1 - e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}) \simeq -e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)}$ となることに注意すればよい. これによって上限も値が 0 になる.

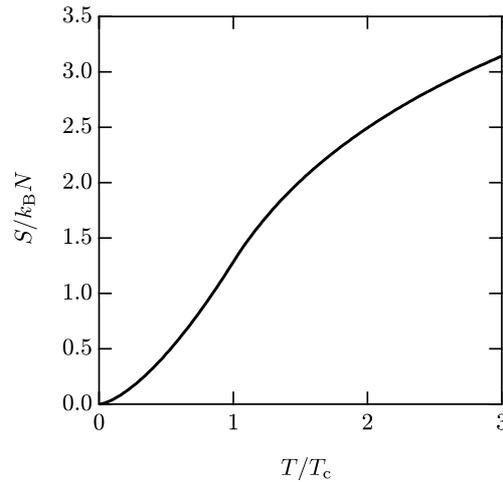


図 9.7: 理想ボーズ気体のエントロピーの温度依存性 ($S/k_B N - T/T_c$).

となる。この式で、 E は式 (9.38), (9.39), μ は式 (9.33) を用いて計算することができる。図 9.7 は $k_B N$ で規格化した理想ボーズ気体のエントロピーの温度依存性である。古典的な理想気体ではネルンストの定理（熱力学第三法則）が満たされていないが、理想ボーズ気体では $T = 0$ で $S = 0$ となり、ネルンストの定理が満たされていることがわかる。これは量子効果が考慮されたことによる。

9.4 粒子数が保存されないボーズ粒子系の化学ポテンシャル

理想ボーズ気体では、 $T \leq T_c$ でボーズ・アインシュタイン分布関数で表される粒子数、すなわちボーズ・アインシュタイン分布関数で収容される粒子数は一定ではなくなる。一般に、化学ポテンシャルは粒子数が平衡状態にあることを表す物理量であるから、化学ポテンシャルが決まれば、化学ポテンシャルを含む分布関数により粒子数が一定の値に決まる。逆に、粒子数が決まればそれに応じて化学ポテンシャルが決まる。粒子数が不定の場合、化学ポテンシャルは粒子数によっては決まらなくなり、それ以外の条件によって決定されることになる。理想ボーズ気体はグランドカノニカル集合に属するから、実現される微視的状態はグランドポテンシャルが最小になる場合である。いまの場合は、この条件が化学ポテンシャルを決定することになる。

一つの例として、1 個の準位からなるボーズ粒子系を考えてみよう。これは例えば単色の光などが該当する。光、すなわちフォトンの数は吸収・放出などにより温度により変化し、粒子数が保存されない。ここでは縮重度 g も含めて考える。グランドポテンシャル J は

$$J = -k_B T \ln \Xi = -g k_B T \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta(\mathcal{E} - \mu)}} \quad (9.54)$$

と表される。この式で決まる $J - \mu$ の関係を図示すると、図 9.8 のようになる。 $\mu \leq 0$ の範囲で J は単調減少であるから $\mu = 0$ で J は最小となる。すなわち、 $\mu = 0$ の微視的状態が出現するということになる。これから、粒子数が保存しないボーズ粒子系では $\mu = 0$ となる。これは光の場合や格子振動を量子化したフォノン系などに適用される。

粒子数が保存されない理想ボーズ気体の場合でもグランドポテンシャルを求めることができる。計算は V に

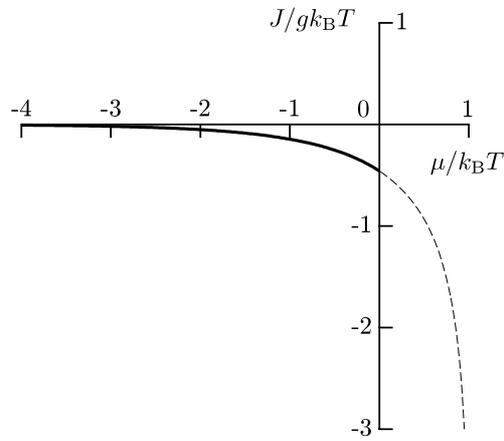


図 9.8: $k_B T$ で規格化した単一準位のボーズ粒子系のグラウンドポテンシャル J の化学ポテンシャル依存性 ($J/gk_B T - \mu/k_B T$). 図は $\mathcal{E}/k_B T = 1$ の場合.

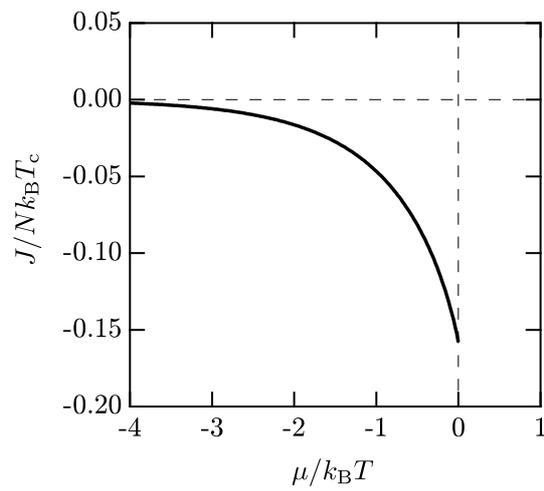


図 9.9: 粒子数が保存されない理想ボーズ気体のグラウンドポテンシャル J の化学ポテンシャル依存性 ($J/gk_B T - \mu/k_B T$). 図は $T/T_c = 0.5$ の場合. グラウンドポテンシャルと化学ポテンシャルは $k_B T$ で規格化した.

よる微分を除いて P の計算とほぼ同じであるから，途中を省略して，次の結果を得る．

$$J = -k_B T \ln \Xi = k_B T \sum_i (1 - e^{-\beta(\mathcal{E}_i - \mu)}) \quad (9.55)$$

$$= -\frac{2}{3} \frac{gV}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\mathcal{E}^{3/2}}{e^{\beta(\mathcal{E} - \mu)} - 1} d\mathcal{E} \quad (9.56)$$

$$= -\frac{2}{3} \frac{gV}{\lambda_T^3} k_B T F\left(\frac{5}{2}, -\frac{\mu}{k_B T}\right) \quad (9.57)$$

この結果を図 9.9 に示す．明らかに， $\mu = 0$ でグランドポテンシャル J は最小になる．理想ボーズ気体では， $T < T_c$ で，ボーズ・アインシュタイン分布関数で表される粒子数 N' は実際の粒子数よりも少なくなつて粒子数が保存されない．つまり， N は一定であるが， N' と N_0 は保存されない．粒子数は保存されないので，化学ポテンシャル μ は任意となり，グランドポテンシャル J が最小となる $\mu = 0$ の状態が出現する．すなわち，理想ボーズ気体の場合も $T < T_c$ では $\mu = 0$ となる．

9.5 ボーズ・アインシュタイン凝縮

9.5.1 凝縮体と巨視的量子効果

理想ボーズ気体では T_c という温度が存在して， $T < T_c$ ではボーズ・アインシュタイン分布関数で表される粒子数 N' が実際の粒子数 N よりも少なくなる． N' はボーズ・アインシュタイン分布関数で収容できる粒子数と表現することもできる．収容されない粒子，すなわち $N_0 = N - N'$ の粒子数は $\mathcal{E} = 0$ の基底状態を占有することになる．この状態は量子論における基底状態であり，一般には 1 つの粒子に対する波動関数で表される．ところが，ボーズ粒子の場合には 1 つの量子状態を任意個数のボーズ粒子が占有できるので，温度が T_c よりもある程度低くなった場合，系の粒子数と同じオーダーの粒子がその基底状態を占めることになる．このような状態をボーズ・アインシュタイン凝縮 (Bose-Einstein condensation, 凝縮体は condensate) という．その濃度をボーズ・アインシュタイン凝縮濃度という．ボーズ・アインシュタイン凝縮濃度 N_0 は式 (9.31) と式 (9.32) および式 (9.29) から

$$N_0 = N - N' = N - \frac{V}{\lambda_T^3} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \quad (9.58)$$

となる．これを図 9.10 に示す．図で破線はボーズ・アインシュタイン分布関数で表される通常のボーズ粒子の濃度を表す．

フェルミ粒子であれば，量子力学における波動関数の振幅の絶対値の自乗が存在確率を表す．したがって波動関数は確率振幅と言われる．これは異なるスピンを識別すれば粒子 1 個の存在確率である．その波動関数は自由粒子でなければ通常は局在しており，基底状態といえども，その一粒子状態を占有する粒子はたかだか 2 個にすぎない．ところが，ボーズ粒子の場合には，基底状態にある粒子は系の広がりを持つ粒子の数だけあるので，波動関数の広がりも系とほぼ同じ程度の巨視的な大きさを持つ．したがって，フェルミ粒子の場合には波動関数は確率振幅であったが，ボーズ粒子の場合には基底状態にある粒子の数だけ同じ波動関数で表されるので，波動関数の振幅の自乗が基底状態に凝縮した粒子の濃度になる．つまり，これだけ多くの粒子が系と同じ広がりを持ち，振幅の自乗が凝縮状態にある粒子の濃度を表し，かつ波動関数はそうした振幅と同時に波動関数としての位相をもつので，巨視的な物理量が量子力学的な位相に関係して干渉などの波動的な性質を有することになる．このような効果を巨視的量子効果 (macroscopic quantum effect) という．

具体的にこのようなボーズ・アインシュタイン凝縮を起こす系としては，液体ヘリウム (^4He) や超伝導，あ

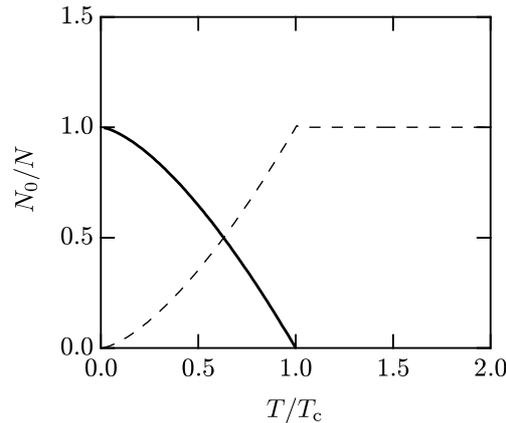


図 9.10: ボーズ・アインシュタイン凝縮濃度の温度依存性. 破線はボーズ・アインシュタイン凝縮していないボーズ・アインシュタイン分布関数で説明される通常のボーズ粒子濃度, すなわち N'/N .

るいはアルカリ金属蒸気 (^{87}Rb , ^{23}Na など^{*6}) などがある. 極端な例としては, 光を反射率 100% の箱のなかに閉じ込めてフォトンの粒子数を保存するように工夫して光のボーズ・アインシュタイン凝縮を観測した例もある^{*7}. 液体ヘリウムのボーズ・アインシュタイン凝縮では, 超流動現象が生じ, 凝縮状態の液体ヘリウムの粘性が 0 になるという超流動現象が起こる. また, 金属中の電子 2 個が電子間引力で対を作ることにより, 対でボーズ粒子となり, 低温で電子系が凝縮状態に転移して, 超伝導現象が起こる. 超伝導状態では電気抵抗 (厳密には直流電気抵抗) が 0 になる. ボーズ・アインシュタイン凝縮ではこのような顕著な現象が発現する.

9.5.2 ボーズ・アインシュタイン凝縮転移温度

この凝縮状態に転移する温度 T_c , あるいはボーズ・アインシュタイン凝縮転移温度 (transition temperature) は式 (9-30) から, 体積 V , 粒子数 N , 縮重度 g を用いて表すと,

$$T_c = \frac{h^2}{2\pi m k_B} \left[\frac{N}{\zeta(\frac{3}{2})gV} \right]^{2/3} \quad (9.59)$$

である. これから, 質量が軽いほど, 濃度が高いほど凝縮状態への転移温度 T_c は高くなることがわかる. 液体ヘリウムの場合にこの転移温度を計算すると, 3.1 K になる (章末演習問題). 実際には, この温度に近い 2.17 K 以下で超流動現象が観察されている. また, 金属中の電子対をボーズ粒子として T_c を計算すると 1000 K 以上になる. しかし, 実際に金属でボーズ・アインシュタイン凝縮とみなせる超伝導現象が発現するのはたかだか 10 K である. 金属の T_c が低くなるのは, 電子がもともとフェルミ粒子であって, 高温では対を形成せず, 低温になって漸く対を形成できるようになるからである. 電子対が形成されれば, すでにボーズ・アインシュタイン凝縮の条件は満足されているので, すぐに超伝導転移を起きて凝縮状態に入ると考えられている. 一部の銅酸化物では 130 K 以上の温度で超伝導現象が観察されているのは, そのような系では電子対が形成される温度が高いからと理解されている.

ボーズ・アインシュタイン凝縮が起こる条件について考えてみよう. これは式 (9.59) を次のように熱的ド・ブROI波長を用いて書き換えるとわかりやすい.

$$\lambda_T^3(T_c) = \frac{\zeta(\frac{3}{2})gV}{N} \quad (9.60)$$

^{*6}レーザー冷却で原子蒸気の温度をそれぞれの転移温度 170 nK あるいは 2 μK 以下まで冷却して観察した. E. A. コーネル, W. ケターレ, C. E. ワイマンはこの業績により 2001 年ノーベル物理学賞を受賞した.

^{*7}J. Klaers et al., "Bose-Einstein condensation of photons in an optical microcavity.", Nature **468**, 545 (2010).

ここで、 $\lambda_T(T_c)$ は T_c における熱的ド・ブロイ波長である。ここで、 $g = 1, \zeta(\frac{3}{2}) \simeq 2.612$ であることを考えると、右辺はボーズ粒子1個当たりの体積と考えて良い。左辺はそれが熱的ド・ブロイ波長を1辺とする立方体に等しいことを意味する。つまり、上の式はボーズ粒子の平均間隔が熱的ド・ブロイ波長にほぼ等しいということの意味する。熱的ド・ブロイ波長は、第5.7節で述べたように、粒子が量子論における波動として存在する長さ、すなわち波動の広がりを意味しているのだから、ボーズ・アインシュタイン凝縮は隣接する粒子の波動関数が重なり合うところで起こる現象であると考えられる。一般に、理想気体は粒子間の相互作用が存在しない系とされているが、それでも極めて低温では波動関数が重なりあう状況が生じることによって相互作用が起こる。その相互作用が系を構成する粒子全てに及び、粒子数が巨視的な数になるほどに非常に大きくなった時にこの現象は起こる。そういう意味で、ボーズ・アインシュタイン凝縮は厳密には相互作用が存在する系における相転移現象である。相転移現象については次章で簡単に説明するが、巨視的な大きさの系を構成するほど多くの粒子の間に相互作用が存在すると、もともとの系の構成粒子からは考えられない巨視的な秩序がある条件で突然発現する現象と言える。あるいは、個々の粒子では見られない秩序が、数多く集まると発現する現象と考えても良い^{*8}。

このように、ボーズ・アインシュタイン凝縮は粒子間の平均距離が熱的ド・ブロイ波長に近くなった時に起こる現象である。質量が軽くなれば熱的ド・ブロイ波長は長くなるので、より高い温度で凝縮が始まり、密度が高くなれば今度は粒子間距離が短くなるので、やはりより高い温度で凝縮が起こる。電子系の超伝導転移は電子対が形成された時点で発現すると書いたが、それは電子対が形成され始める時の温度ですでに熱的ド・ブロイ波長が平均電子間隔を上回っているからであって、もし仮に電子対の間隔が熱的ド・ブロイ波長よりも短ければ超伝導転移はしないと考えると良い。いずれにしても、ボーズ・アインシュタイン凝縮はボーズ・アインシュタイン分布に従う粒子の系で起こる極めて顕著な興味深い現象である。

9.6 ボーズ・アインシュタイン分布の高温近似と希薄近似

式(9.1)のボーズ・アインシュタイン分布関数において、 $|\mu| \gg 1$ の場合、分母の1は無視することができて、

$$f(\mathcal{E}) \simeq e^{-\beta(\mathcal{E}-\mu)} \quad (9.61)$$

とボルツマン分布関数で近似することができる。このような近似が成立つ条件はフェルミ・ディラック分布の場合と同様である。高温になれば図9.1に示すボーズ・アインシュタイン分布関数で収容できる粒子数は増加するので、実際の粒子数に一致させるには化学ポテンシャル μ を小さくするしかない。このようにして、温度が高くなればなるほど μ は負の方向にシフトせざるをえない。同様に、粒子数が少なくなるほど、つまり希薄になるほどボーズ・アインシュタイン分布関数で収容する粒子数と実際に存在する粒子数を一致させるには μ を負の方向にシフトせざるをえないことがわかる。つまり、ボーズ・アインシュタイン分布関数がボルツマン分布関数で近似できる方向にシフトする。

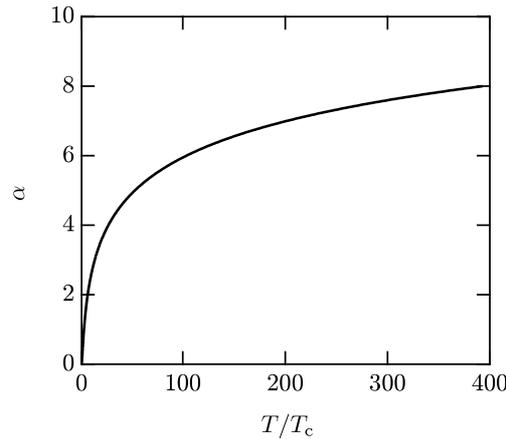
上で述べたことはボーズ・アインシュタイン分布関数の数学的な振る舞いから考えられることである。物理的な意味を知るためには、やはり熱的ド・ブロイ波長を考える必要がある。古典的なボルツマン分布近似が可能になるということは、粒子間の間隔が熱的ド・ブロイ波長よりも著しく長くなり量子効果を考慮する必要がなくなるという意味である。つまり、

$$\lambda_T^3 \ll \frac{V}{N} \quad (9.62)$$

が成立つということである。これを式(9.60)を用いて書き換えると次のようになる。

$$\left(\frac{T}{T_c}\right) \gg [g\zeta(\frac{3}{2})]^{1/3} \sim 1 \quad (9.63)$$

^{*8}P. W. Anderson, "More is different.", Science **177**, 393 (1972).

図 9.11: α の温度依存性.

つまり、理想ボーズ気体の場合には、 T_c よりも十分温度が高ければ古典的なボルツマン近似が可能になるということになる。

では、どこまで高温に、あるいは希薄になった時にボーズ・アインシュタイン分布関数がボルツマン分布関数で近似できるようになるのだろうか。最初に粒子の質量が有限かつ粒子数が保存する場合を考える。図 9.11 は、式 (9.33) から得られた α と T/T_c の関係の数値計算結果である。これから、温度が T_c の約 100 倍程度になれば、ボルツマン近似ができることがわかる。液体ヘリウムの場合、 $T_c = 3.1$ K であるから、300 K になれば、すなわち室温では、ヘリウムは気化してしまうが、仮に液体のままであっても古典的なボルツマン分布で近似することができることになる。

式 (9.62) からわかるように、温度の場合と同様に、粒子数が減少してもボルツマン近似が可能になる。 α が増加する。具体的に計算するために、粒子数が N_r のときの臨界温度を T_{cr} としよう。すなわち、式 (9.29) から、

$$\lambda_T^3(T_{cr}) = \frac{gV}{N_r} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) \quad (9.64)$$

となるので、この式と式 (9.24) から

$$\left(\frac{N}{N_r}\right)^{3/2} = \left(\frac{T}{T_{cr}}\right)^{3/2} \frac{F\left(\frac{3}{2}, \alpha\right)}{\zeta\left(\frac{3}{2}\right)} \quad (9.65)$$

という関係が得られる。図 9.14 はこの式を用いて数値計算した α と N/N_r の関係である。これから、転移温度 T_{cr} を示す濃度に比較して約 1000 分の 1 以下になると、 α が 6 かそれ以上になり、古典的なボルツマン分布で近似できるようになる。たとえば、1 モルの固体が気体になれば体積がほぼ 10^6 倍になるので、密度は 10^{-6} になりボルツマン分布で近似できる。

質量が 0 で粒子数が保存しない場合、 $\alpha = 0$ となるので、高温でボルツマン分布で近似できるようにはならない。ただし、高温の場合には別途ボーズ・アインシュタイン分布関数のわかりやすい簡単な関数への近似が可能である (章末演習問題)。

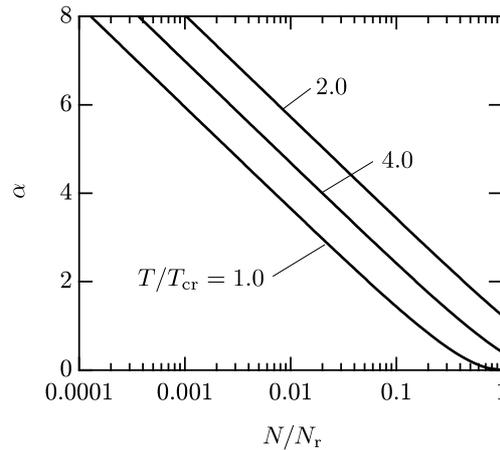


図 9.12: α の濃度依存性. N_r は基準濃度, T_{cr} は基準濃度のときの転移温度.

9.7 ボーズ・アインシュタイン分布の応用

9.7.1 格子振動と格子比熱

デバイ モデル

物質の比熱を考えてみよう. 19世紀までは物質の比熱はデュロン・プチの法則が成り立って, 物質の種類によらず, $3Nk_B$ という温度によらない一定値を有することが知られていた. これは運動の自由度が6の N 個の独立した粒子からなるカノニカル集合である. ところが, 19世紀後半になって低温の実験ができるようになると, 物質の比熱は低温で T^3 に比例して温度に依存することが知られるようになってきた. この違いはどこから来るのだろうか. そして, 両方を満足する説明はあるのだろうか. 実は, 低温では量子効果が無視できなくなるためにこのような違いが生じたのである. このことを説明するために, 格子振動のエネルギーとその比熱を考えてみよう.

格子として, ここでは簡単に単一原子の格子点からなる立方対称格子を考える. 格子定数を a とし, 格子振動は各格子点にある原子が格子点を平衡点として調和振動している (小振幅) と考える. 原子の振動に, 隣の格子点原子と一定の位相差がある場合, この振動は全体として空間伝搬波動になる. 図 9.11(a) に示すのは最も簡単な格子振動の例であり, x 軸方向に進行し, 原子の振動方向が進行方向と直角な場合の空間伝搬波動である.

格子振動では, 格子点が離散的に存在することから, 振動の波長に下限が存在する (周波数に上限が存在する) という重要な特徴がある. この波長 (周波数) をカットオフ波長 (カットオフ周波数) という. これは, 光などの連続媒質中の波動と大きく異なる点である. 格子振動の波長が最小になるのは隣接する原子が逆位相で振動する場合である. この場合の波長は $2a$ で, これが x 方向に伝搬する格子振動の最小波長である. 図 9.11(b) は隣接格子点原子が逆位相で振動する場合を図示したものであり, これから最小波長が $2a$ であることは明らかである. 格子振動が仮に $2a$ よりも短い波長の伝搬波動で表すことができたとしても, それは $2a$ よりも波長の長い等価な振動で表すことができる. 図 9.11(c) はその1つの例で, カットオフ波長よりも短い波長の格子振動がカットオフ波長よりも長い波長で表されることを示している (章末問題).

格子振動の状態の数を考えよう. 考え方は第5章の光の状態の場合と同じである. 1次元で考えると, 最小の波数が $2\pi/L$ である. 光の場合と異なり, 格子振動ではカットオフ波長があるので, 波数には最大値 $2\pi/2a$

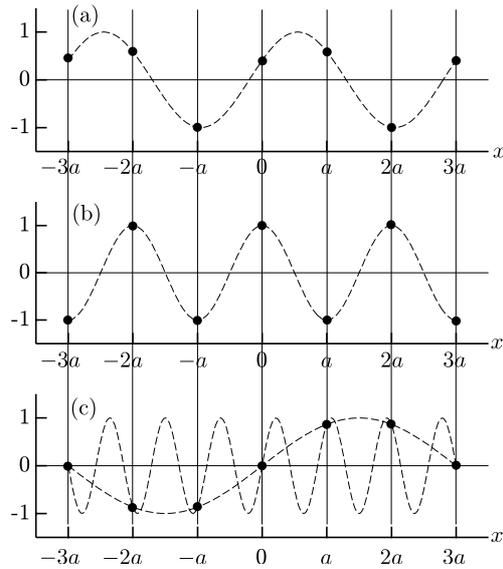


図 9.13: 格子振動における原子変位の波動 (a) $k = 2\pi/3a$, (b) $k = 2\pi/2a$, (c) $k = 2\pi/(6/7)a$ および $k = 2\pi/6a$.

が存在する。したがって、正負の進行方向も考慮して、格子振動の状態の数は、

$$2(2\pi/2a)/(2\pi/L) = L/a = N_x$$

となる。 a は格子定数であるから、 N_x は x 方向の原子の並びの数である。 y 方向、 z 方向でも同じように独立に振動が可能であるから、3次元の全体の格子振動の数は

$$N_x N_y N_z = N$$

となる。この N は立方体 L^3 の中に存在する原子の数である。

このような格子振動には、独立な横波が2個と縦波が1個で合計3個の振動モードがあるので、縮重度は3である。これは格子振動を量子化した時にフォノン (phonon) という粒子として扱うが、そのスピンの1となることを示す。つまり、スピン1の縮重度が3である (角運動量の z 成分が 1, 0, -1)。ちなみに、光を量子化した光子はスピンが1で縮重度が2となっている。これは、光の伝搬速度が上限の光速であるために縦波が存在しないためである。結局、ここで考えた簡単な格子の場合、格子振動の状態の数は縮重度を考慮して $3N$ であることがわかる。

格子振動の波数には、波長に対応して上限がある。しかし、 N は通常巨視的な数になるので、波長が十分長いとき、すなわち波数が十分小さい時には上限の境界の影響を無視できて波数を連続等方的に扱ってもよい。そのときは、第5.6節の光と同様に格子振動の状態密度を考えることができる。単位周波数当たりの状態密度を Ω_ν とすると、

$$\Omega_\nu(\nu)d\nu = \frac{4\pi gV}{c^3} \nu^2 d\nu = 4\pi V \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu^2 d\nu \tag{9.66}$$

である。ここで、 g は縮重度、および $V = L^3$ 、 c_l は縦波の速度、 c_t は横波の速度である。これをデカルト座標で積分すれば、積分にはそれぞれの積分上限にカットオフ周波数があるので有限となり、積分値は $3N$ になる。しかし、デカルト座標での積分はその後のエネルギーの計算には不便である。そこで、波数が小さい時の等方的な状態密度がカットオフ波長まで成立つとし、かつ1つのカットオフ波長で説明できると仮定する。この仮定をデバイ・モデル (Debye model) という。実際には結晶は等方的ではないので、方向によってカットオフ波長は異なり、カットオフ波数境界付近では複雑な状態密度になるが、積分は

$$\int \Omega_\nu(\nu)d\nu = 4\pi V \int \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu^2 d\nu = 3N \tag{9.67}$$

となるから、デバイ・モデルではこれを単純化して、

$$\int \Omega_\nu(\nu) d\nu = 9N \int_0^{\nu_D} \frac{1}{\nu_D^3} \nu^2 d\nu \quad (9.68)$$

としている。

デバイ・モデルを用いて格子振動のエネルギーを計算しよう。格子振動は各周波数について調和振動子とほぼ同様に量子化されて $h\nu$ の整数倍の離散的な値になる。したがって、これをエネルギー $h\nu$ の粒子として扱い、フォノン (phonon) と呼ぶ。このフォノンの周波数毎の平均数はボーズ・アインシュタイン分布関数で与えられる。フォノンの数は吸収放出されるから粒子数が保存されない。したがって、 $\mu = 0$ である。結局、格子振動の全エネルギー E は、

$$E = \int_0^{\nu_D} h\nu f(h\nu) \Omega_\nu(\nu) d\nu = \frac{9N}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \frac{h\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} d\nu \quad (9.69)$$

となる。これから定積比熱 $C_V = \partial E / \partial T$ は

$$C_V = \int_0^{\nu_D} h\nu f(h\nu) \Omega_\nu(\nu) d\nu = \frac{9k_B N}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \frac{h^2 \nu^4 e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu} - 1)^2} \frac{1}{(k_B T)^2} d\nu \quad (9.70)$$

$$= 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (9.71)$$

となる。ただし、最後の式では $\beta h\nu = x$, $h\nu_D = k_B \Theta_D$ とおいた。このままでも数値計算できるが、 $T \ll 1$ および $T \gg 1$ の場合には次のように近似できる。

まず、高温で $T \gg 1$ とできる場合、 $e^x \simeq 1$, $e^x - 1 \simeq x$ と近似できるから、

$$C_V \simeq \frac{T}{\Theta_D^3} \int_0^{\nu_D} x^2 dx = 3k_B N \quad (9.72)$$

となる。これは、原子が3次元の調和振動子とみなせば自由度が6であり、古典的なデュロン・プチの法則と一致する。しかし、これは次のアインシュタイン・モデルの場合の考え方である。

一方、低温の場合には、積分の上限が非常に大きくなるので、積分の上限を無限大とおいて近似する。式(9.71)を部分積分し、ボーズ・アインシュタイン積分が $F(4, 0) = \zeta(4) = \pi^4/90$ になることに注意すると、

$$C_V \simeq 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^\infty \frac{4x^3}{e^x - 1} \quad (9.73)$$

$$= 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \Gamma(4)\zeta(4) = \frac{12\pi^4}{5} k_B N \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (9.74)$$

となり、低温で格子比熱が T^3 に比例することがわかる。

アインシュタイン・モデル

格子点原子が熱的に励起され周波数 ν の調和振動運動をしていると考えよう。各原子は独立に運動しているとすると、そのエネルギーは自由度が $3N$ であるから、量子力学の結果から

$$E = 3N h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (9.75)$$

となる。等間隔な離散的準位を粒子とみなすことにより、 n は平均粒子数であると考えられる。これにボーズ・アインシュタイン分布関数を適用する。また、1次元調和振動子のエネルギーを粒子と考えた時のスピンは0である。したがって、 $g = 1$ である。格子振動のエネルギーをこのように仮定する考え方をアインシュタイン・モデル (Einstein model) という。

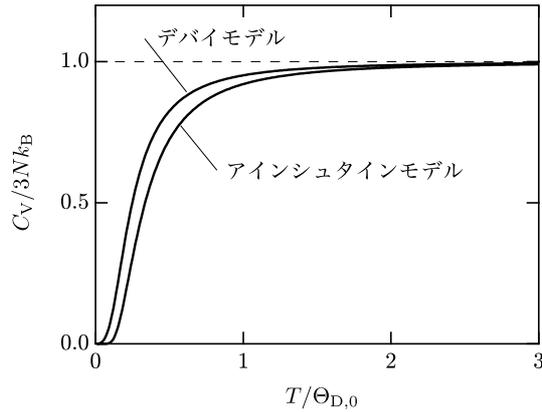


図 9.14: デバイモデルおよびアインシュタインモデルによる格子比熱の温度依存性. 破線はデュロン・プチの法則を示す.

式 (9.67) の括弧内の第 2 項の零点振動は小さく比熱にも関係がないのでここでは無視する. そうすると,

$$E = 3N \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (9.76)$$

となる. この式から定積比熱は

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu} - 1)^2} = 3Nk_B \left(\frac{\Theta_0}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_0/T}}{(e^{\Theta_0/T} - 1)^2} \quad (9.77)$$

となる. ただし, $\Theta_0 = h\nu/k_B$ である. 明らかに, 高温では $\Theta_0/T \ll 1$ となるから, $e^{\Theta_0/T} \simeq 1$, $e^{\Theta_0/T} - 1 \simeq \Theta_0/T$ とすることができて, 式 (9.77) は

$$C_V \simeq 3Nk_B \quad (9.78)$$

と近似することができる. これは古典的な自由度が 6 の 1 つの 3 次元調和振動子の場合のデュロン・プチの法則を満たす. 一方, 低温では比熱は温度に対して指数関数的に増大する特性を示して, 実際の格子比熱の特性とは一致しない. 式 (9.77) を数値計算して得られた定積比熱 C_V の温度依存性を図 9.12 にデバイ・モデルと比較して示す.

9.7.2 光のスペクトル

光のスペクトルは第 5 章で述べたように, 単位波長当たりのエネルギー密度 $\mathcal{E}(\lambda)/\lambda \Omega(\lambda)$, または単位周波数当たりのエネルギー密度 $\mathcal{E}(\nu)\Omega(\nu)$ である. 後者を考えると, $\Omega(\nu)$ は式 (5.77) から,

$$\Omega(\nu) = \frac{4\pi gV}{c^3} \nu^2 \quad (9.79)$$

と表される. 光を粒子 (フォトン) と考えれば, 前節で述べたように, スピン 1, $g = 2$ のボーズ粒子である. 周波数 ν の平均エネルギーは $\mathcal{E}(\nu) = nh\nu$ で与えられ, n は平均フォトン数でボーズ・アインシュタイン分布関数で置き換えることができる. その場合, フォトンは吸収放出により粒子数が保存されないので $\mu = 0$ である. 結局,

$$U_\nu = \mathcal{E}(\nu)\Omega(\nu) = nh\nu \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (9.80)$$

となる. これは明らかに第 5 章で述べたプランクの公式と一致する. つまり, プランクが光量子仮説を立てて導いた黒体輻射公式は量子論の帰結と一致していたということがこれでわかる.

第9章の問題

問題 9.1 式 (9.33) を用いて図 9.4 のグラフが数値計算によって得られるが、そのままでは得られない。このグラフを数値計算で得るための計算アルゴリズムを確かめよ。

問題 9.2 式 (9.5) のボーズ・アインシュタイン積分 $F(s, \alpha)$ において、

$$\frac{dF}{d\alpha} = -F(s-1, \alpha) \quad (9.81)$$

となることを示せ。

問題 9.3 液体ヘリウム密度を $0.145 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、原子量を 4.00、 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 、アボガドロ数を $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$ 、 $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ として、ボーズ・アインシュタイン凝縮転移温度 T_c を計算せよ。

問題 9.4 格子振動で、カットオフ波長よりも短い波長の格子振動がカットオフ波長よりも長い波長の格子振動で表されることを 1 次元格子の場合に数式を用いて示せ。

問題 9.5 周波数 ν の光子のエネルギーを $h\nu$ とするとき、光子の平均数はボーズ・アインシュタイン分布関数で与えられる。高温で $h\nu/k_B T \ll 1$ が成立つとき、ボーズ・アインシュタイン分布関数を近似せよ。その意味を考えよ。