2006 年度統計力学 II 授業ノート 1

復習: フェルミ分布・ボーズ分布 §7.4、§7.5

2006.4.19 担当 吉森 明

お知らせ: 授業のホームページをつくりました。

http://www.cmt.phys.kyushu-u.ac.jp/ ~A.Yoshimori/tkII06.htm

宿題の解答、授業の進路などを載せますので、参考にして下さい。また、授業中に配るプリントを PDF でおいておきます。

## (2) フェルミ粒子とボーズ粒子[*1]

### ① 粒子の入れ替え

**同じ種類**の $N$ 個の粒子の位置を $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N$ とすると、波動関数は、

$$\psi = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) \tag{1}$$

と表せる。

フェルミ粒子とボーズ粒子の波動関数は、粒子の入れ替えについて、次の性質を持つ(後で説明)。

**結論**

| | |
|---|---|
| ボース粒子: | 入れ替えても値が変らない。 |
| | 例えば、$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = \psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ |
| フェルミ粒子: | 入れ替えるとマイナスを付けたものと同じ。 |
| | 例えば、$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = -\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$ |

以下、この結論を説明する

結論の説明には次の 2 つのポイント (仮定) が必要。

**ポイント 1. 重ね合せの原理**

1 つの量子状態 $\phi$ と別の量子状態 $\phi$ の線形結合 $\longrightarrow a\psi + b\phi$ も量子状態

**ポイント 2. 粒子の識別不能性**

古典力学: $N$ 個の粒子に区別がある $\longleftrightarrow$ 量子力学: **区別が無い**

[*1] 教科書 P109〜111、ただし分かりやすいよう説明を変えてある

○ **ポイント 2 の説明**

**理想気体**:　教科書 P109 の (7.43) 式

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \tag{2}$$

で表される理想気体は、

**1 粒子の固有関数**$\phi_k(\mathbf{r})$ と **1 粒子のエネルギー固有値 (準位)**$\epsilon_k$

がある。これらは、

$$\hat{h}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)\phi_k(\mathbf{r}) = \epsilon_k \phi_k(\mathbf{r}) \tag{3}$$

で定義される。

2 個の粒子が 2 つの 1 粒子のエネルギー固有値 (準位)$\epsilon_1$ と $\epsilon_2$ を取るとき、

| | | |
|---|---|---|
| 古典力学 (ポイント 2 を仮定しない) | — | どちらの粒子が $\epsilon_1$ で、どちらの粒子が $\epsilon_2$ か分かる。 |
| 量子力学 (ポイント 2) | — | どちらの粒子が $\epsilon_1$ で、どちらの粒子が $\epsilon_2$ か**原理的に**分からない。 |

○ **粒子の識別不能性があると、粒子に番号はつけれないのだろうか?**

波動関数は、番号のついた粒子の座標の関数なので、番号がつけられないと困る。

そこで、**重ね合せの原理**を考える。つまり、全体の波動関数を

$$a\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + b\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) \tag{4}$$

の様に表す。これなら、粒子の番号のついた座標を使って、なおかつポイント 2(識別不能性) も満たす。

$\longrightarrow$ $a, b$ は、どうやって決めるのか。

○ **結論の導出**

ポイント 2(識別不能性): **粒子に区別が無い**

$\longrightarrow$ 粒子を入れ替えても**状態が変らない** (教科書 P110 7 行目) = $\boxed{|\psi|^2 \text{ が変らない}}$

例えば、$\psi = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)$ は、粒子 1 と 2 を入れ替えると、$\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)$ となる。これは、$\boxed{|\psi|^2 \text{ が変る}}$ ので、$\psi = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)$ は、**許されない**。

許されるのは、

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = c\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) \text{ で、} \boxed{|c|^2 = 1} \tag{5}$$

右辺でもう 1 度 $\mathbf{r}_1$ と $\mathbf{r}_2$ を入れ替えると

$$= c^2\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) \tag{6}$$

これは最初の波動関数と同じでなければならない。$\longrightarrow c^2 = 1$、ゆえに $c = \pm 1$

つまり、

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \ldots, \mathbf{r}_N) = \pm\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N) \tag{7}$$

$\pm$ は、粒子の種類によって違う $\longrightarrow \begin{cases} + : & \text{ボース粒子} \\ - : & \text{フェルミ粒子} \end{cases}$

(**説明終わり**)

### ② 2 粒子 2 準位の場合(理想気体)

ボース粒子は、(4) 式を (7) 式に代入して、

$$a\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + b\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) = a\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) + b\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \tag{8}$$

$\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)$ と $\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1)$ は独立だから、$a = b$ が示せる。

フェルミ粒子は、

$$a\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) + b\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) = -a\phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) - b\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \tag{9}$$

だから、$a = -b$ となる。

### ③ パウリの排他律

$\phi_1(\mathbf{r}) = \phi_2(\mathbf{r})$ の時、フェルミ粒子: $\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_2)\phi_2(\mathbf{r}_1) = 0$ だから、存在しない。

| フェルミ粒子は同じ状態に 2 つ以上粒子が入れない。 |
|---|

(パウリの排他律: 教科書 P111 下から 3 行目)

**(3) 微視状態の数え方**[*2]

**① カノニカル分布とグランドカノニカル分布の復習**

**カノニカル分布:** 分配関数 $Z(T,V,N)$ は、教科書 P54(4.7) 式で与えられる。

$$Z(T,V,N) = \sum_r e^{-E_r/k_\mathrm{B}T} \tag{10}$$

$r$ は、**微視状態**(教科書 P23 参照) を、$E_r$ は、微視状態 $r$ のエネルギー表す。カノニカル分布は、**粒子数が指定されている**ので、$r$ は、粒子数が一定という制限の元での微視状態に対応する。

**グランドカノニカル分布:** 大分配関数 $\Xi(T,V,\mu)$ は、教科書 P80(5.7) 式で与えられる。

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_N \sum_r e^{-(E_r-\mu N)/k_\mathrm{B}T} \tag{11}$$

グランドカノニカル分布で指定されているのは、化学ポテンシャル $\mu$ で、**粒子数 $N$ は指定されていない**。そこで、**粒子数が一定という制限のない微視状態**を考えて、それを $r'$ で表すと、

$$\Xi(T,V,\mu) = \sum_{r'} e^{-(E_{r'}-\mu N_{r'})/k_\mathrm{B}T} \tag{12}$$

ここで、$E_r$ と $N_{r'}$ は、粒子数が一定という制限のない微視状態 $r'$ のエネルギーと粒子数を表す。

**② ボース粒子とフェルミ粒子の微視状態**

古典力学では、微視状態は、位相空間の一点が対応するが、量子力学では、エネルギーの固有状態が対応する。例えば、1 粒子しかない場合は、(3) 式の $k$ が対応する。

同じ種類の粒子が多数ある場合は、このプリントの 1 ページの**結論**を満たす固有状態を、数えなければならない。したがって、ボース粒子とフェルミ粒子で、微視状態が異なる。

2 粒子 2 準位の理想気体でいうと、ボース粒子は

$$\phi_1(1)\phi_1(2) \text{ と} \tag{13}$$
$$\phi_2(1)\phi_2(2) \text{ と} \tag{14}$$
$$\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_2(1)\phi_1(2) \tag{15}$$

の 3 つが微視状態。フェルミ粒子は、

$$\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2) \tag{16}$$

[*2] ここは、教科書に対応する部分はない。P112 に書いてあることが分かるように付け足した。

1 つしか無い。

ボース粒子とフェルミ粒子の微視状態の数え方を、**ボース (-アインシュタイン) 統計**と**フェルミ (-ディラック) 統計**という。

### ③ 2 つの数え方

理想気体で $N$ 個粒子があり、1 粒子の固有状態が $m$ 個ある時、微視状態を指定するには 2 通りの方法がある。

1. **粒子に番号を付ける方法**
   番号を付けた粒子がどの 1 粒子固有状態 (準位) にあるかを指定する。例えば、1 番目の粒子が 1 番目の準位で、2 番目の粒子が 1 番目の準位で、3 番目の粒子が 4 番目の準位で、4 番目の粒子が 2 番目の準位で、$\cdots$ の時、$\{1, 1, 4, 2, \cdots\}$ と書く。
2. **粒子に番号を付けない方法**
   準位ごとに何個の粒子があるかを指定する。

| $\{k\}$ | $=$ | $\{$ | 1, | 2, | 3, | 4, | $\cdots\}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 粒子 1 | | | ○ | | | | |
| 粒子 2 | | | ○ | | | | |
| 粒子 3 | | | | | | ○ | |
| 粒子 4 | | | | ○ | | | |
| $\vdots$ | | | | | | | |
| 計 | | | 2 | 1 | 0 | 1 | |

つまり、

$$\boxed{\{n_k\} = \{2, 1, 0, 1, \ldots,\} \text{ で微視状態を指定}}$$

1 の方法は、粒子数一定のカノニカル分布に向いている。2 は、粒子数一定の状態を選び出すのは難しいので、グランドカノニカルに向いている。フェルミ統計やボース統計では 2 でグランドカノニカル分布を使う。

## (4) $\langle n_k \rangle$ の導出[*3]

### ① 大分配関数の計算

(12) 式の $r'$ に $\{n_k\}$ を対応させることが出来る。全粒子数は、

$$N_{r'} = \sum_k n_k \tag{17}$$

[*3] 教科書 P112〜114 に対応する。ただし、$g(\{n_k\})$ は分かりにくいので使わなかった。

全エネルギーは、1 粒子のエネルギー固有値 (準位) を $\epsilon_k$ とすると、

$$E_{r'} = \sum_k n_k \epsilon_k \tag{18}$$

なので、大分配関数は、

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{\{n_k\}}{}' e^{-(\sum_k n_k \epsilon_k - \mu \sum_k n_k)/k_{\mathrm{B}}T} \tag{19}$$

ここで、$\sum'_{\{n_k\}}$ は、このプリントの 1 ページにある**結論**を満たす微視状態で足し合わせる。

(19) 式は、**指数関数の和を積に直せ**ば計算できる。$\beta = 1/(k_{\mathrm{B}}T)$ として、

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{\{n_k\}}{}' \exp[-\beta \sum_k n_k \epsilon_k + \beta\mu \sum_k n_k] \tag{20}$$

$$= \sum_{\{n_k\}}{}' \exp[-\beta n_1 \epsilon_1 + \beta\mu n_1] \exp[-\beta n_2 \epsilon_2 + \beta\mu n_2] \cdots \tag{21}$$

$$= \sum_{\{n_k\}}{}' \prod_k \exp[-\beta n_k \epsilon_k + \beta\mu n_k] \tag{22}$$

$z = e^{\beta\mu}$ とすると

$$= \sum_{\{n_k\}}{}' \prod_k \left(ze^{-\beta\epsilon_k}\right)^{n_k} \tag{23}$$

教科書 P113(7.67) 式に従うと

$$= \sum_{n_1}{}' \sum_{n_2}{}' \sum_{n_3}{}' \cdots \prod_k \left(ze^{-\beta\epsilon_k}\right)^{n_k} \tag{24}$$

$$= \prod_k \sum_{n_k}{}' \left(ze^{-\beta\epsilon_k}\right)^{n_k} \tag{25}$$

$\Xi_k = \sum'_{n_k} \left(ze^{-\beta\epsilon_k}\right)^{n_k}$ とすると、$\Xi_k$ の計算は、フェルミ統計とボース統計で違う。

1. フェルミ粒子

   同じ状態に 2 つ以上入れないから、$\boxed{n_k = 0, 1 \text{ だけ}}$。

$$\Xi_k = 1 + ze^{-\beta\epsilon_k} \tag{26}$$

   1 項目は $n_k = 0$ で、2 項目は $n_k = 1$ から来る。

2. ボーズ粒子

いくつでも入るので、$\boxed{n_k = 0, 1, 2, \ldots}$。

$$\Xi_k = \sum_{n=0}^{\infty} \left(ze^{-\beta\epsilon_k}\right)^n = \sum_{n=0}^{\infty} r^n \tag{27}$$

ここで、$r = ze^{-\beta\epsilon_k}$ とした。(27) 式は無限等比級数だから、$1/(1-r)$ と計算できるので、

$$\Xi_k = \frac{1}{1 - ze^{-\beta\epsilon_k}} \tag{28}$$

**② 2 粒子 2 準位系**

簡単のために 1 粒子のエネルギー固有状態 (準位) を $\epsilon$ と $-\epsilon$ とする。

**○カノニカル分布:**

**ボース統計**　微視的状態は、3 つ。エネルギーは、それぞれ $2\epsilon, -2\epsilon, 0$ だから、分配関数は、

$$Z = e^{-2\beta\epsilon} + e^{2\beta\epsilon} + 1 \tag{29}$$

**フェルミ統計**:　微視的状態は、1 つで、エネルギーは、0 だから、分配関数は、

$$Z = 1 \tag{30}$$

**○ グランドカノニカル分布:**

**ボース統計**

$$\Xi = \prod_{k=1}^{2} \frac{1}{1 - ze^{-\beta\epsilon_k}} = \frac{1}{1 - ze^{\beta\epsilon}} \frac{1}{1 - ze^{-\beta\epsilon}} \tag{31}$$

**フェルミ統計**

$$\Xi = \prod_{k=1}^{2} (1 + ze^{-\beta\epsilon_k}) = (1 + ze^{\beta\epsilon})(1 + ze^{-\beta\epsilon}) \tag{32}$$

**③ $k$ 番目の準位にある粒子数の平均値**

グランドカノニカル分布で、系が $\{n_k\}$ で指定される微視状態をとる確率は、

$$P(\{n_k\}) = \frac{1}{\Xi} \exp[-\beta \sum_k n_k \epsilon_k + \beta\mu \sum_k n_k] \tag{33}$$

ただし、この式が成り立つのは、フェルミ統計かボース統計を満たす $\{n_k\}$ だけで、それ以外の確率は 0 になる。これを使って、教科書 P114 の (7.74) 式を説明すると、

$$\boxed{\langle n_k \rangle = \sum_{\{n_k\}}{}' n_k P(\{n_k\})} \tag{34}$$

$$= \sum_{\{n_k\}}{}' n_k \frac{1}{\Xi} \exp[-\beta \sum_k n_k \epsilon_k + \beta\mu \sum_k n_k] \tag{35}$$

$$= \frac{1}{\Xi} \sum_{\{n_k\}}{}' \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_k} \right) \exp[-\beta \sum_k n_k \epsilon_k + \beta\mu \sum_k n_k] \tag{36}$$

$$= \frac{1}{\Xi} \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_k} \right) \Xi = \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_k} \right) \ln \Xi \tag{37}$$

$\Xi = \prod_k \Xi_k$ だから

$$= \left( -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_k} \right) \sum_k \ln \Xi_k \tag{38}$$

(26) 式と (28) 式を代入すれば、教科書 (7.74) 式

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_k - \mu)} \pm 1} \tag{39}$$

分母の $\pm$ は、$+$ がフェルミ統計で、$-$ がボース統計になる。

**宿題** (4 月 26 日締め切り)

1. 1 粒子のエネルギー固有状態が 3 個ある 3 準位系を考える。それぞれの状態のエネルギー固有値は、$0, \epsilon, 2\epsilon$ で、粒子はたがいに相互作用していない理想気体とする。
   (a) 温度 $T$ の熱溜に接しているとし、粒子がフェルミ統計、ボーズ統計に従う場合の**カノニカル分布**における分配関数をそれぞれ求めなさい。ただし、粒子数は $N = 3$ する。
   (b) さらに、化学ポテンシャルを $\mu$ の粒子溜めに接するとして、**グランドカノニカル分布**の大分配関数を求めなさい。ただし、$\mu < 0$ とする。
2. 粒子に区別がある古典力学に対応する統計に **(マクスウェル-) ボルツマン統計**がある。これは、粒子に番号をつけて微視的状態を数え、最後に粒子数 $N$ の $N!$ で割る。宿題 1 の 3 準位系で、カノニカル分布の分配関数 ($N = 3$) と、グランドカノニカル分布の大分配関数を求めなさい。また、粒子を区別するのにも関わらず、なぜ $N!$ で割るのか、説明しなさい。