近畿大学工学部研究報告 No42, 2008年, pp.163-210
Research Reports of the School of Engineering,
Kinki University No42, 2008, pp.163-210

多体問題とグリーン関数との関係の研究
―グリーン関数と多体問題（10）―
〈量子統計力学２〉

橋爪邦夫*

Studies of relations between many-body problems and Green functions
—Green function and many-body problems (10)—
Quantum statistical mechanics 2

Kunio HASHIZUME*

Synopsis

In this paper, next subjects are discussed. §27. Review of the discussions in the previous sections (§§§8, 9,10) of ensembles in quantum statistical mechanics. §28. Third law of thermodynamics. §29. The ideal gases discussed in microcanonical ensemble in quantum statistical mechanics. §30. The ideal gases discussed in canonical ensemble in quantum statistical mechanics. §31. The ideal gases discussed in grand canonical ensemble in quantum statistical mechanics.

§27 量子統計力学の以前の議論のおさらい

我々は以前の節(§…§)4 乃至 10 で量子統計力学を議論して来た。この節(§)では次の議論へと話を更に発展させる為に、以前の節(§…§)に述べた量子統計力学の議論を御浚い(おさらい)して置く。

御浚い(おさらい)であるこの節(§)の議論も又、K. Huang 著 “Statistical Mechanics” の第１版（旧版）と第２版（新版）に負う所が多い。

（１）量子統計力学の基本原理のおさらい

自然界における総ての系は量子力学に従がう。境界条件の明瞭な閉じた孤立系（全世界）であるところのこの系は、純粋状態であって、系の任意の或る物理観測量（力学変数）はヒルベルト空間に作用する１つのエルミート演算子で記述される。ヒルベルト空間とは簡潔に述べれば、ユークリッド空間を無限次元へと拡張し、且つ、複素空間へ拡大したものである。系は純粋状態に在るので、時間の各瞬間における系の状態は同じヒルベルト空間中の１つのケットベクトル（状態ベクトル）$|\Psi(t)\rangle$ である。状態ベクトルはその大きさに意味は無く、ヒルベルト空間中でそれが指す方向のみが物理的意味を持つので、我々は状態ケットベクトルを１に規格化して置く。故に、総ての時刻に渡って、

＊近畿大学工学部建築学科

Department of architecture, School of Engineering
Kinki University

$$\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle = 1 \qquad [(538)式] \quad (1498)$$

である。

次に、我々は、この閉じた孤立系（全世界）をこれからの考察の対象とする部分系（座標の組を x ）とそれを取り巻く閉じた系の残りの部分（外部世界、外界）（座標の組 q ）とに分けて考える。部分系と外界は常に相互作用しているので、部分系も外界も共に混合状態であって、それ等は共に、明瞭な状態ベクトルを有しない。今、

$$|q,x\rangle = |q\rangle|x\rangle \qquad [(527)式] \quad (1499)$$

が、系（全世界）中の総ての粒子共の位置の演算子の固有ベクトルであるならば、[(111)式乃至(132)式の説明を参照せよ。] 表現（代表）

$$\langle q,x,|\Psi(t)\rangle = \Psi(q,x,t) \qquad [(528)式] \quad (1500)$$

は、状態 $|\Psi(t)\rangle$ における、その系（全世界）の波動関数である。波動関数はその状態の完全な描写を与える。

時間の任意の瞬間において、閉じた孤立系（全世界）の波動関数 $\Psi(q,x,t)$ を、部分系の定常波動関数共

$$\langle x|\psi_m\rangle = \psi_m(x) \qquad m = 1,2,\cdots \qquad (1501)$$

の、１つの完全規格直交系 $\{\psi_m(x)\}$ で展開して書くと、

$$\Psi(q,x,t) = \sum_m c_m(q,t)\psi_m(x) \qquad [(531)式] \quad (1502)$$

と書ける。$c_m(q,t)$ は複素数であって、時間の関数であると共に外界の座標 q の関数でもある。このとき、$c_m(q,t)$ は外界の波動関数と解釈されるべきものである。

今、$\hat{O}$ を部分系の物理観測量（力学変数）O に対応する演算子であるとする。量子力学の規則に依ると、この物理観測量 O の時刻 t の瞬間における多数の標本（サンプル）の各々１回の測定の平均値（期待値）は、次式で与えられる。

$$\langle O(t)\rangle = \langle \Psi(t)|\hat{O}|\Psi(t)\rangle \qquad [(539)式] \quad (1503)$$

$$= \sum_n \sum_m \langle c_n(t)|c_m(t)\rangle\langle \psi_n|\hat{O}|\psi_m\rangle$$

$$[(540)式] \quad (1504)$$

ここで、基礎ベクトルの性質（完備性）

$$\iint |x,q\rangle dxdq\langle x,q| = 1 \qquad [(126)式] \quad (1505)$$

を利用すると、上式は更に次の様になる。

$$\langle O(t)\rangle = \sum_n \sum_m \langle c_n(t)|\left\{\int |q\rangle dq\langle q|\right\}c_m(t)\rangle$$

$$\bullet \langle \psi_n|\left\{\int |x\rangle dx\langle x|\right\}\hat{O}|\psi_m\rangle$$

$$= \sum_n \sum_m \int c_n^*(q,t)c_m(q,t)dq \bullet \int \psi_n^*(x)\hat{O}\psi_m(x)dx$$

$$(1506)$$

$$= \sum_n \sum_m (c_n(q,t),c_m(q,t))(\psi_n(x),\hat{O}\psi_m(x)) \qquad (1507)$$

ところで、我々が実際に実験室で観測する量は、その物理観測量（力学変数）の時刻 t の瞬時値ではなくて、時間平均された値を測定している。故に、我々が直接測定できる量は、次の量である。

$$\langle O\rangle = \overline{\langle \Psi(t)|\hat{O}|\Psi(t)\rangle}$$

$$= \sum_n \sum_m \overline{\langle c_n(t)|c_m(t)\rangle}\langle \psi_n|\hat{O}|\psi_m\rangle \qquad [(541)式] \quad (1508)$$

$$= \sum_n \sum_m \overline{\int c_n^*(q,t)c_m(q,t)dq} \bullet \int \psi_n^*(x)\hat{O}\psi_m(x)dx$$

$$(1509)$$

$$= \sum_n \sum_m \overline{(c_n(q,t),c_m(q,t))} \bullet (\psi_n(x),\hat{O}\psi_m(x)) \qquad (1510)$$

量子統計力学の基本原理は係数 $\overline{\langle c_n(t)|c_m(t)\rangle}$ 、又は $\overline{\int c_n^*(q,t)c_m(q,t)dq}$ 、又は $\overline{(c_n(q,t),c_m(q,t))}$ に関する、後に述べる予定の天下り的基本仮定である。この基本仮定の下では、(1508)式乃至(1510)式の与える値 $\langle O\rangle$ は熱平衡状態にある巨視的系の巨視的観測量を与える。

我々は今、考察する部分系は真に孤立してはいないけれども、それを取り巻く外界とは大変弱い相互作用をしていて、そのエネルギーが近似的に一定の、巨視的系であるとする。そして、系中の粒子数を N 、体積を V 、系のエネルギーは E と $E+\Delta$ 　$(\Delta << E)$ の間にあるものとする。部分系のハミルトニアンを H とする。N 粒子系の固有関数 $\{\psi_n(x)\}$ は完全規格直交系をなしていて、

$$H\psi_n = E_n\psi_n \qquad [(545)式] \quad (1511)$$

を満たしている。固有値 E_n は $N \approx 10^{23}$ であるので、実質的に連続的と看做せる程小さな間隔を取る。

量子統計力学の基本原理（基本仮定）は次式の主張である。

等重率の原理

$$\overline{\langle c_n|c_n\rangle} = \begin{cases} \dfrac{1}{\sum\limits_{E<E_n<E+\Delta} 1} & (E < E_n < E + \Delta) \\ 0 & (\text{そうでない場合}) \end{cases} \qquad [(557)式] \quad (1512)$$

不ぞろい位相の原理

$$\overline{\langle c_n|c_m\rangle} = 0 \qquad (n \neq m) \qquad [(561)式] \quad (1513)$$

このとき、我々は(1508)式乃至(1510)式の物理観測量（力学変数）演算子 $\hat{O}$ と関係する物理量の観測値として、次式を持つ。

$$\langle O\rangle = \sum_n \frac{1}{\sum\limits_{E<E_n<E+\Delta} 1} \langle\psi_n|\hat{O}|\psi_n\rangle \qquad [(563)式] \quad (1514)$$

これは複素数 $\{b_n\}$ の位相がバラバラ（不ぞろい）の数であるとして、b_n が

$$|b_n|^2 = \begin{cases} \dfrac{1}{\sum\limits_{E<E_n<E+\Delta} 1} & (E < E_n < E + \Delta) \\ 0 & (\text{そうでない場合}) \end{cases} \qquad (1515)$$

であるとしたとき、混合状態であって本質的に波動関数を持たないはず[(391)式の説明参照]の部分系の事実上の波動関数が、不ぞろい位相の b_n を使って、

$$\Psi = \sum_n b_n \psi_n \qquad (1516)$$

の様に書けると看做す事と同等である。(1514)式は b_n を使って、

$$\langle O\rangle = \frac{\sum\limits_n |b_n|^2 (\psi_n, \hat{O}\psi_n)}{\sum\limits_n |b_n|^2} \qquad [(1514)式] \quad (1517)$$

とも書ける。

（２）密度行列(Density matrix) ρ_{mn} のおさらい

部分系はそれを取り巻く外界と相互作用しているために、混合状態にあって、１つの明瞭な状態ベクトルを有しない。故に、系（部分系）は添字 i で区別される孤立部分系の沢山の純粋状態ベクトル $|\Phi^{(i)}\rangle$ $i = 1,2,\cdots$ の、統計的重み $p^{(i)}$ を持った状態共のインコヒーレント(incoherent)な重なりとなっている。［(545)式の下辺りから(549)式辺りまでの説明を参照］そして、この節(§)では、我々はこの事を(1516)式で表わした。不ぞろい位相の数（すう）b_n の絶対値の２乗 $|b_n|^2$ が観測値 $\langle O\rangle$ を表わす(1517)式中に現れている。

我々は、次にここで、状態共の不ぞろい(random)位相が取り挙げて言及される事のない方法で、部分系の統計集団を記述する事の可能性を論ずる。それは密度行列(density matrix) ρ_{mn} を導入する事である。

密度行列 $\rho(x,x')$ は(106)式で導入した。次に、この密度行列 $\rho(x,x')$ の要素 ρ_{mn} は(205)式で導入した。そして、この ρ_{mn} を密度行列と言う事もある。我々はここではその言い方を採用する。ディラック(Dirac)の密度演算子(density operator) $\hat{\rho}$ はこの $\rho_{mn}^{\cdot}$ を用いて(210)式で定義されている。

$$\hat{\rho} = \sum_m \sum_n |\psi_m\rangle \rho_{mn} \langle\psi_n|$$

[(210)式、(550)式、(582)式]　(1518)

我々は、先に、部分系の量子状態は混合状態であって、添字 i で区別される孤立部分系（第２の力学系）の沢山の純粋状態が、それぞれの統計的重み $p^{(i)}$ を持って互いにインコヒーレント(incoherent)に重なった状態であると述べた。そして、その様な場合の密度演算子（統計演算子）$\hat{\rho}$ を(394)式で定義した。

$$\hat{\rho} = \sum_i |\Phi^{(i)}\rangle p^{(i)} \langle\Phi^{(i)}|$$

[(394)式、(548)式、(581)式]　(1519)

そして、我々は節(§)５の(394)式乃至(407)式辺りの議論で、上の定義が結局、(210)式[(1518)式]の定義と同じである事を証明している。そして、その辺りの議論と節(§)８の(541)式乃至(544)式辺りの議論は、(1518)式と(1519)式の間に、

$$\langle\psi_m|\hat{\rho}|\psi_n\rangle = \rho_{mn} = \rho(m,n) = \sum_i p^{(i)} c_n^{(i)*} c_m^{(i)}$$

[(406)式、(407)式、(551)式、(582)式]　(1520)

$$= \sum_\mu a_{m\mu} a_{n\mu}^{*} \qquad [(552)式、(583)式] \quad (1521)$$

$$= \overline{\langle c_n|c_m\rangle} \qquad [(553)式、(584)式] \quad (1522)$$

の関係がある事を示している。

(1518)式より、密度行列$\rho(x,x')$の要素ρ_{mn}［ここではρ_{mn}を密度行列と呼んでいる。］は、

$$\rho_{mn}=\langle\psi_m|\hat{\rho}|\psi_n\rangle \tag{1523}$$

である。ここで、完備性

$$\int|x\rangle dx\langle x|=1 \qquad [(166)式] \tag{1524}$$

を使うと、

$$\rho_{mn}=\langle\psi_m|\left\{\int|x\rangle dx\langle x|\right\}\hat{\rho}|\psi_n\rangle$$

$$=\int\psi_m^*(x)\hat{\rho}\psi_n(x)dx \tag{1525}$$

$$=(\psi_m,\hat{\rho}\psi_n) \tag{1526}$$

となる。(1512)式及び(1513)式と(1515)式の比較から、

$$\rho_{mn}=(\psi_m,\hat{\rho}\psi_n)=\delta_{mn}|b_n|^2 \tag{1527}$$

である。ここで、ψ_nとb_nは(1516)式におけると同じ意味を持っている。この特別な表示の行列ρ_{mn}は第2の力学系（閉じた孤立部分系）の固有関数ψ_n共を基底関数に選んで作られていて、対角行列である。しかし、或る他の表示においては、行列ρ_{mn}は対角行列である必要はない。(1526)式［(1525)式］は行列成分がρ_{mn}であるところの密度演算子行列ρを定義している。

$$\rho\equiv(\rho_{mn})=\begin{pmatrix}|b_1|^2 & 0 & 0 & \cdots\\ 0 & |b_2|^2 & 0 & \cdots\\ 0 & 0 & |b_3|^2 & \cdots\\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots\end{pmatrix} \tag{1528}$$

(1517)式を眺めよう。分母の$\sum_n|b_n|^2$は(1527)式から、

$$\rho_{nn}=(\psi_n,\hat{\rho}\psi_n)=\delta_{nn}|b_n|^2=|b_n|^2 \tag{1529}$$

であるので、故に、

$$\sum_n|b_n|^2=\sum_n(\psi_n,\hat{\rho}\psi_n)=\sum_n\rho_{nn}=Tr\rho \tag{1530}$$

である。他方、分子の$\sum_n|b_n|^2(\psi_n,\hat{O}\psi_n)$は(1527)式から、

$$\sum_n|b_n|^2(\psi_n,\hat{O}\psi_n)=\sum_n(\psi_n,\hat{O}|b_n|^2\psi_n)=\sum_n(\psi_n,\hat{O}\rho_{nn}\psi_n)$$

$$=\sum_n(\psi_n,O_{nn}\rho_{nn}\psi_n)=\sum_n O_{nn}\rho_{nn}(\psi_n,\psi_n)$$

$$=\sum_n O_{nn}\rho_{nn}=Tr(O\rho) \tag{1531}$$

である。こうして、(1517)式は密度演算子行列ρを用いて、次式の様に書ける。

$$\langle O\rangle=\frac{\sum_n(\psi_n,O\rho\psi_n)}{\sum_n(\psi_n,\rho\psi_n)}=\frac{Tr(O\rho)}{Tr\rho} \tag{1532}$$

この式は、結局のところ、本質において、(1514)式［(563)式］と同じものである。

(1530)式乃至(1532)式中のTrAは行列Aの跡(trace, 対角和)を表示している。跡(trace)の持つ基本的性質は、

$$Tr(AB)=Tr(BA) \tag{1533}$$

である。量子力学では物理観測量（力学変数）の演算子行列はエルミート行列である。エルミート行列Aをユニタリー行列Uで、

$$UAU^{-1}=A' \qquad [(160)式] \tag{1534}$$

の様に、ユニタリー変換したとき得られる行列A'は再び、エルミート行列である。(1533)式を利用して、

$$TrA'=Tr(UAU^{-1})=Tr(U^{-1}UA)=TrA \tag{1535}$$

となるので、行列の跡(trace)は任意の他の表示へのユニタリー変換の下では不変である。

(1532)式の意義は密度演算子行列を用いると、基底関数$\{\psi_n\}$の選び方に依存しない形で$\langle O\rangle$を表わす事が出来る事にある。

系が平衡状態に無いときには、密度演算子$\hat{\rho}$も又一般的に時間と共に発展する。我々は、節(§)7の(513)式で、密度演算子（ディラックの密度演算子$\hat{\rho}(t)$［(1518)式］が従う運動方程式

$$i\hbar\frac{\partial\hat{\rho}(0)}{\partial t}=[H,\hat{\rho}(t)] \qquad [(513)式] \tag{1536}$$

を導出した。これは古典統計力学のリュウヴィルの方程式(460)式に対応するところの、量子力学の式であって、量子力学のリュウヴィルの方程式である。

ハミルトニアンHが時間に依存せず、Hと$\hat{\rho}$が交換するならば、$\hat{\rho}$は時間に依存しない。

(1518)式と(1527)式とより、密度演算子（ディラックの密度演算子）$\hat{\rho}$は

$$\hat{\rho}=\sum_m\sum_n|\psi_m\rangle\rho_{mn}\langle\psi_n| \qquad [(1518)式]$$

$$=\sum_m\sum_n|\psi_m\rangle\delta_{mn}|b_n|^2\langle\psi_n|$$

$$=\sum_n|\psi_n\rangle|b_n|^2\langle\psi_n| \tag{1537}$$

と表わされる。そして、これから逆に、(1527)式が出て来る。

考察下の系に関する、それを取り巻く外界の効果とそれを平均化する時間平均の過程は、(1521)式のμに

関する和$\sum_{\mu}$の中に入っているので、結局、それは密度演算子行列$\rho=(\rho_{mn})$、或いは密度演算子$\hat{\rho}$の中に総て含まれている。

（３）小正準集団のおさらい

第２の力学系（閉じた孤立部分系）のハミルトニアンHが対角的であるところの表示では、基底関数ψ_nはハミルトニアンHの固有関数である。

$$H\psi_n=E_n\psi_n \qquad [(545)式、(1511)式]\quad (1538)$$

ここで、$\{E_n\}$はハミルトニアンの固有値共である。この表示では、密度演算子行列$\rho=(\rho_{mn})$[(1528)式]の成分ρ_{mn}は、

$$\rho_{mn}=\delta_{mn}|b_n|^2 \qquad [(1527)式]\quad (1539)$$

である。ここで、

$$|b_n|^2=\begin{cases}\dfrac{1}{\sum\limits_{E<E_n<E+\Delta}1} & (E<E_n<E+\Delta) \\ & [(1515)式]\quad (1540) \\ 0 & (そうでない場合)\end{cases}$$

である。

(1537)式より、ディラックの密度演算子$\hat{\rho}$は次の様に表わされる事が出来る。

$$\hat{\rho}=\frac{1}{\sum\limits_{E<E_n<E+\Delta}1}\sum_{E<E_n<E+\Delta}|\psi_n\rangle\langle\psi_n|$$

$$=\frac{1}{\Gamma(E,N,V)}\sum_{E<E<E+\Delta}|\psi_n\rangle\langle\psi_n| \qquad [(565)式]\quad (1541)$$

但し、

$$\Gamma(E,N,V)\equiv\sum_{E<E_n<E+\Delta}1 \qquad [(564)式]\quad (1542)$$

である。量$\Gamma(E,N,V)$は考察下の小正準集団（ミクロカノニカル　アンサンブル）E,N,Vにおいて、エネルギー固有値が$E<E_n<E+\Delta$の間に含まれる状態数を表わしている。$\Delta<<E$である。

$$\Gamma(E)\equiv\omega(E)\Delta \qquad (1543)$$

と置こう。このとき、$\omega(E)$はエネルギーEにおける状態密度である。

量子統計力学の小正準集団（ミクロカノニカル　アンサンブル）と熱力学との間の関係は、熱力学の方で定義される系のエントロピー

$$S(A)=\int_O^A\frac{dQ}{T} \qquad [(694)式]\quad (1544)$$

が、次式で定義される量子統計力学の小正準集団のエントロピー$S(E,N,V)$と同一と看做す事によって確立される。

$$S(E,N,V)=k_B\log_e\Gamma(E,N,V)$$

$$[(570)式、(573)式]\quad (1545)$$

(1545)式では状態数$\Gamma(E,N,V)$は量子力学的に計算されなければならない。そして、それは(1542)式である。そして、(1545)式から以後の総ての更なる議論の展開は古典統計力学と正確に同じくなる。(1542)式の状態の数の数え方は正しい数え方であり、ギブス(Gibbs)のパラドックス（常理に合わない現象）は生じない。

ところで、(1545)式は古典統計力学の小正準集団のエントロピーの定義式(695)式と同じ形をしている。古典統計力学では状態数$\Gamma(E,N,V)$は(687)式で求められるが、そこにはギブス(Gibbs)のパラドックス（常理に合わない現象）が生ずる。故に、「正しいボルツマン計数法」の為には、$N!$で割り算する必要があった。

$$\frac{1}{N!h^{3N}}\int\rho(q,p)d^{3N}qd^{3N}p \qquad (1546)$$

古典統計力学中で得られないところの、(1545)式から導かれる唯一の新しい結果は、熱力学第３法則である。我々は次節(§)でそれを議論する予定でいる。

（４）正準集団のおさらい

正準集団の部分系は混合状態であり、孤立部分系（第２の力学系）の沢山の純粋状態$|\Phi^{(i)}\rangle$の、統計的重み$p^{(i)}$を持った、インコヒーレントに重なった状態として量子統計力学的に記述される。部分系の密度演算子$\hat{\rho}$の定義式は

$$\hat{\rho}=\sum_i|\Phi^{(i)}\rangle p^{(i)}\langle\Phi^{(i)}| \qquad [(581)式]\quad (1547)$$

もしくは、

$$\hat{\rho}=\sum_m\sum_n|\psi_m\rangle\rho_{mn}\langle\psi_n| \qquad [(582)式]\quad (1548)$$

である。そして、両式の関係は

$$\rho_{mn}=\rho(m,n)=\sum_i p^{(i)}c_n^{(i)*}c_m^{(i)} \qquad [(582)式]\quad (1549)$$

$$=\sum_{\mu}a_{m\mu}a_{n\mu}^{*} \qquad [(583)式]\quad (1550)$$

$$=\overline{\langle c_n|c_m\rangle} \qquad [(584)式]\quad (1551)$$

である。不ぞろい位相(random phases)の原理より、

$$\rho_{mn}=\overline{\langle c_n|c_m\rangle}=0 \qquad (n\neq m) \qquad [(586)式] \quad (1552)$$

である。このとき、部分系の任意の物理観測量（力学変数）$\hat{O}$ の多数回の測定の平均値 $\langle O\rangle$ は、次の様になる。

$$\langle O\rangle=\sum_n\overline{\langle c_n|c_n\rangle}\langle\psi_n|\hat{O}|\psi_n\rangle \qquad [(587)式] \quad (1553)$$

又、部分系の密度演算子 $\hat{\rho}$ は、

$$\hat{\rho}=\sum_n|\psi_n\rangle\overline{\langle c_n|c_n\rangle}\langle\psi_n| \qquad [(588)式] \quad (1554)$$

である。

部分系が温度 T の熱浴とエネルギーの遣り取りをしながら、熱平衡状態にあるときには、

$$\overline{\langle c_n|c_n\rangle}=\alpha e^{-\frac{E_n}{k_BT}} \qquad [(607)式、(610)式] \quad (1555)$$

である。ここで、α は規格化定数であって、

$$\alpha=\frac{1}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_BT}}} \qquad [(613)式] \quad (1556)$$

である。

$$Z(T,N,V)\equiv\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_BT}} \qquad [(613)式] \quad (1557)$$

$$=Tre^{-\frac{H}{k_BT}} \qquad [(614)式] \quad (1558)$$

は正準集団の量子統計力学的分配関数（状態和）の定義式である。

故に、我々は、

$$\rho_{mn}=\overline{\langle c_n|c_m\rangle}=\frac{1}{Z(T,N,V)}\delta_{mn}e^{-\frac{E_n}{k_BT}} \qquad (1559)$$

と書ける。又、密度演算子 $\hat{\rho}$ は(1554)式と(1559)式より、

$$\hat{\rho}=\sum_n|\psi_n\rangle\frac{1}{Z(T,N,V)}e^{-\frac{E_n}{k_BT}}\langle\psi_n| \qquad (1560)$$

$$=\frac{1}{Z(T,N,V)}e^{-\frac{H}{k_BT}}\sum_n|\psi_n\rangle\langle\psi_n| \qquad (1561)$$

$$=\frac{1}{Z(T,N,V)}e^{-\frac{H}{k_BT}} \qquad (1562)$$

と書ける。何故ならば、$\sum_n|\psi_n\rangle\langle\psi_n|$ は恒等演算子であるからである。

正準集団における部分系の或る物理観測量（力学変数）$\hat{O}$ の平均値 $\langle O\rangle$ は(1553)式と(1559)式より、

$$\langle O\rangle=\frac{1}{Z(T,N,V)}\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_BT}}\langle\psi_n|\hat{O}|\psi_n\rangle$$

[(619)式] (1563)

$$=\frac{Tr\left(Oe^{-\frac{H}{k_BT}}\right)}{Z(T,N,V)} \qquad [(621)式] \quad (1564)$$

である。

（５）大正準集団のおさらい

考察している部分系は、一定温度 T を持つ熱浴であり、且つ、化学ポテンシャル μ_j $(j=1,2,\cdots)$ の多種類の粒子を持つ粒子源でもあるところの外界に取り巻かれており、その外界とエネルギーと粒子の両方を遣り取りしながら、その粒子数が或る平衡状態の周りで揺らいでいるものとする。この大正準集団に対しては、密度演算子 $\hat{\rho}$ は粒子の不明確な数を持つヒルベルト空間（ユークリッド空間を無限次元へ拡張し、且つ、複素空間へ拡大したもの）に作用する演算子である。

量子論の大正準集団の詳しい理論によれば、部分系が j 種粒子の粒子数が N_j $(j=1,2,\cdots)$ で、系のエネルギー固有値が $E_{\{N_j\},n}$ の固有状態 $\left|\psi_{\{N_j\},n}\right\rangle$ に見出される確率 $p_{\{N_j\},n}$ は、

$$p_{\{N_j\},n}=\frac{1}{\Xi}e^{-\left(E_{\{N_j\},n}-\sum_j\mu_jN_j\right)/k_BT} \qquad [(627)式] \quad (1565)$$

である。ここで、Ξ は大分配関数であって、

$$\Xi=\sum_{N_1=0}^{\infty}\sum_{N_2=0}^{\infty}\cdots\sum_{N_j=0}^{\infty}\cdots\sum_n\exp\left\{-\left(E_{\{N_j\},n}-\sum_j\mu_jN_j\right)\Big/k_BT\right\}$$

[(629)式] (1566)

である。密度演算子 $\hat{\rho}$ は $p_{\{N_j\},n}$ を用いて、

$$\hat{\rho}=\sum_{N_1=0}^{\infty}\sum_{N_2=0}^{\infty}\cdots\sum_{N_j=0}^{\infty}\cdots\sum_n\left|\psi_{\{N_j\},n}\right\rangle p_{\{N_j\},n}\left\langle\psi_{\{N_j\},n}\right|$$

$$=\sum_{N_1=0}^{\infty}\sum_{N_2=0}^{\infty}\cdots\sum_{N_j=0}^{\infty}\cdots\sum_n\left|\psi_{\{N_j\},n}\right\rangle$$

$$\frac{1}{\Xi}\exp\left\{-\left(E_{\{N_j\},n}-\sum_j\mu_jN_j\right)\Big/k_BT\right\}\left\langle\psi_{\{\hat{N}_j\},n}\right|$$

［(632)式］（1567）

である。

$$\hat{\rho}_{\{N_j\}}\equiv\frac{1}{\Xi}\exp\left\{-\left(H_{\{\hat{N}_j\}}-\sum_j\mu_jN_j\right)\Big/k_BT\right\}$$

［(652)式］（1568）

と置くと、変わり得る粒子数から成る量子論の大正準集団の、任意の物理観測量（力学変数）$\hat{O}$ の平均値 $\langle O\rangle$ は次の様である。

$$\langle O\rangle=\sum_{N_1=0}^{\infty}\sum_{N_2=0}^{\infty}\cdots\sum_{N_j=0}^{\infty}\cdots Tr\left(\rho_{\{N_j\}}O_{\{N_j\}}\right)\quad［(654)式］\quad(1569)$$

$\log_e\Xi$ と熱力学との関係は、古典統計力学の式の(1114)式と同一であり、

$$\frac{PV}{k_BT}=\log_e\Xi\qquad(1570)$$

である。我々は、この式を(1575)式の下、(1576)式乃至(1579)式で証明する。

今迄の議論は、粒子数が多種類在る場合であった。我々は、次に、上述の記述を基にして、粒子種が一種類のときの式を導いて置く。そして、以前の小正準集団の議論も、正準集団の議論も総て、この形式（粒子種が一種類）で論じられて来た。

大分配関数は次の様である。

$$\Xi=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_n e^{-\frac{E_{N,n}-\mu N}{k_BT}}\quad［(1566)式］\quad(1571)$$

$$=\sum_{N=0}^{\infty}\left(e^{\frac{\mu}{k_BT}}\right)^N\sum_n e^{-\frac{E_{N,n}}{k_BT}}$$

$$=\sum_{N=0}^{\infty}z^N\sum_n e^{-\frac{E_{N,n}}{k_BT}}$$

ここで、　$z\equiv e^{\frac{\mu}{k_BT}}$　［(1098)式］（1572）

はフューガサティ(fugacity)である。式を続ける。

$$=\sum_{N=0}^{\infty}z^NZ(T,N,V)\qquad(1573)$$

(1573)式は古典統計力学の大分配関数の定義式(1105)式と同じ形をしている。$Z(T,N,V)$ は(613)式の量子統計力学の正準集団に対する分配関数である。

物理観測量（力学変数）$\hat{O}$ の平均値 $\langle O\rangle$ は、次の様である。

$$\langle O\rangle=\sum_{N=0}^{\infty}Tr(\rho_NO_N)\quad［(1569)式］\quad(1574)$$

$$=\sum_{N=0}^{\infty}Tr\left\{\frac{1}{\Xi}e^{-\frac{H}{k_BT}}\left(e^{\frac{\mu}{k_BT}}\right)^NO_N\right\}$$

$$=\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}Trz^N\left(e^{-\frac{H}{k_BT}}O_N\right)$$

$$=\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}z^NZ(T,N,V)\langle O\rangle_N\qquad(1575)$$

(1570)式を導出しよう。簡単の為に、粒子種は一種類である場合に就いて導く。大分配関数 Ξ の定義式(1571)式から出発する。

$$\frac{\partial}{\partial V}\log_e\Xi=\frac{1}{\Xi}\frac{\partial\Xi}{\partial V}$$

$$=\frac{1}{\Xi}\frac{\partial}{\partial V}\sum_{N=0}^{\infty}\sum_n e^{-\frac{E_{N,n}-\mu N}{k_BT}}$$

$$=\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}\sum_n e^{-\frac{E_{N,n}-\mu N}{k_BT}}\bullet\frac{1}{k_BT}\bullet\left(-\frac{\partial E_{N,n}}{\partial V}\right)\qquad(1576)$$

である。故に、

$$k_BT\frac{\partial}{\partial V}\log_e\Xi=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_n\frac{1}{\Xi}e^{-\frac{E_{N,n}-\mu N}{k_BT}}P_{N,n}\qquad(1577)$$

但し、ここで、

$$P_{N,n}=-\frac{\partial E_{N,n}}{\partial V}\qquad(1578)$$

と置いている。(1565)式を用いると、(1577)式は、次の様に書ける。

$$k_BT\frac{\partial}{\partial V}\log_e\Xi=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_n p_{N,n}P_{N,n}=P\qquad(1579)$$

小文字の $p_{N,n}$ は(1565)式の説明より、系がエネルギー固有値 $E_{N,n}$ の固有状態 $\left|\psi_{N,n}\right\rangle$ に見出される確率を表わす。又、大文字の $P_{N,n}$［(1578)式］は、その状態での圧力を表わす。故に、(1579)式の P は、粒子数の揺らぎのある系の熱平衡状態に於ける系の圧力を表わしている。(1578)式は

$$dE_{N,n}=-P_{N,n}dV\qquad(1580)$$

に通ずるので、熱力学の仕事と内部エネルギーの増加の関係に相当する。

§28　熱力学第３法則

量子統計力学の小正準集団の与えるエントロピー $S(E,N,V)$ の式は、

$$S(E,N,V)=k_B\log_e\Gamma(E,N,V)\quad[(1545)式]\quad(1581)$$

であった。ここで、$\Gamma(E,N,V)$ は考察下の小正準集団 E,N,V において、量子力学的に計算されたエネルギー固有値が $E<E_n<E+\Delta$ の間に含まれるところの縮退度をも含めた量子状態の総数を表わしている。

$$\Gamma(E,N,V)=\sum_{E<E_n<E+\Delta}1\quad[(1542)式]\quad(1582)$$

古典統計力学中では得られ無いが、以前、(1546)式の直ぐ下で記述した様に、(1581)式[(1545)式]から得られるところの、唯一の新しい結果は熱力学第３法則である。

熱力学第３法則は、ネルンスト・プランクの定理とも呼ばれ、絶対０度におけるエントロピーに関する経験法則である。

単一成分を持ち、均質で、熱平衡状態にある物体の、エントロピー S の値は、物体の温度が絶対０度に近付くに従がい、物質の種類、圧力、密度、相(固体か、液体か、気体かの集合状態)によらない一定の値に近付く。

エントロピーは示量変数であり、物質の種類、圧力、密度、相によらないと云うのであるから、１モル当りの、絶対０度でのエントロピーの値は普遍定数となる。

我々は、実際問題に当たっては、エントロピーの差のみを問題とする。故に、この一定値（普遍定数）はどんな値でも良い。それで、我々がこの値を基準状態 S_0 に選べば、エントロピー S は基準状態 S_0 に相対的に定められる事となる。

ちなみに、熱力学でのエントロピーの定義式は、準静的過程を経て

$$S(A)=\int_O^A\frac{d'Q}{T}\quad[(694)式]\quad(1583)$$

であり、基準状態 O に対して相対的に定義されている。

我々は、ここで、一定値（普遍定数、基準状態のエントロピーの値 S_0）を０と採っておけばエントロピーの絶対値を定める事が出来る。

$$\lim_{T\to 0}S=0\quad(1584)$$

この熱力学第３法則から、どの様な物質を用い、どの様な過程を工夫しても、有限回数の過程によっては絶対０度の状態に到達する事は出来ない事が結論される。この結論の証明は物理学辞典（培風館）p1544 熱力学第三法則の説明の中にある。

量子統計力学の小正準集団の与えるエントロピー $S(E,N,V)$ は(1581)式であった。

$$S(E,N,V)=k_B\log_e\Gamma(E,N,V)\quad[(1581)式]\quad(1585)$$

$\Gamma(E,N,V)$ はエネルギー固有値が $E<E_n<E+\Delta$ の間に含まれる縮退をも含めた量子状態の総数であり、(1582)式で与えられた。絶対０度においては、系は基底状態に在る。G を基底状態の縮退度であるとすると、エネルギー固有値が離散的な量子論においては、

$$S=k_B\log_e G\quad(1586)$$

である。系の基底状態の縮退度が１のときには、

$$\lim_{T\to 0}S=0\quad(1587)$$

が厳密に成り立つ。しかし、(1587)式は熱力学第３法則の証明にはなっていない。系内の粒子間の相互作用の大きなものから、小さいものへと、順次に考慮して近似を上げて行くと、基底状態付近の量子状態の縮退が、次々と解けていく。基底状態付近の量子状態の分布について、絶対０度で高度に縮退した状態が可能か、不可能か、一般的証明は無い。

熱力学第３法則はどう考えてみても、知られた物質共から集められた経験的観測結果共をまとめた経験法則である。

§29　小正準集団で扱かう理想気体

この節(§)の議論は、K.Huang 著“Statistical Mechanics”の第１版（旧版）と第２版（新版）に負う所が多い。

N 個の同等で識別不可能な粒子共（非弁別性の粒子共）から成る最も簡単な系の例として、N 個の相互作用の無い粒子共から成る系を考察する。その系のハミルトニアンは次の様である。

$$H=\sum_{i=1}^{N}\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\quad(1588)$$

$\mathbf{p}_i$ は i 番目の粒子の運動量演算子である。

$$\mathbf{p}_i=-i\hbar\nabla_i=-i\hbar\left(\mathbf{i}\frac{\partial}{\partial x_i}+\mathbf{j}\frac{\partial}{\partial y_i}+\mathbf{k}\frac{\partial}{\partial z_i}\right)\quad(1589)$$

(1588)式のハミルトニアンは、勿論、粒子共の位置 $\mathbf{r}_i$ 及び、その他の座標共、即ち、もしも有ったとして粒子の持つスピン $\mathbf{s}_i$ に依存していない事は、それ等の座標共がハミルトニアン中に含まれていない事から、明らかである。

自然界に在る N 個の非識別性（非弁別性）の同等粒子共から成る系は、その有する著しい特性によって２種類に分類する事が出来る。ボース系(Bose system)とフェルミ系(Fermi system)とである。

ボース系(Bose system)のハミルトニアンの固有関数共の作る完全系は、粒子座標共の任意の対の互いの

交換の下で対称的である。他方、フェルミ系(Fermi system)のハミルトニアンの固有関数共の作る完全系は、粒子座標共の任意の対の互いの交換の下で反対称的である。ボース系を作っている粒子共をボソン(boson)と言い、フェルミ系を作っている粒子共をフェルミオン(fermion)と言う。

さて、ここで我々は、N 個の非識別性（非弁別性）の同等な粒子共から成る系に関わる、２種類の統計に付いて議論して置く。

考察する系は、非識別性（非弁別性）の同等な粒子共から成っているので、系のハミルトニアン演算子 H は元より、系の任意の物理観測量（力学変数）O も又、粒子共の任意の２個の座標共の交換の下で不変な演算子である。今、$\phi(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots q_j,\cdots q_N)$ を特別な条件を持たない任意の関数とする。又、

$O(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N;p_1,p_2,\cdots,p_i,\cdots,p_j,\cdots,p_N)$ は系の或る任意の物理観測量の演算子であって、任意の２個の粒子共の総ての座標共の互いの交換の下で不変の性質を持つものとする。故に、

$$O(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N;p_1,p_2,\cdots,p_i,\cdots,p_j,\cdots,p_N)$$
$$=O(q_1,q_2,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots,q_N;p_1,p_2,\cdots,p_j,\cdots,p_i,\cdots,p_N) \tag{1590}$$

である。今、P を関数 ϕ に適用したとき、q_i と q_j の位置を交換する演算子であるとする。故に、

$$P\phi(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots q_N)=\phi(q_1,q_2,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots q_N) \tag{1591}$$

である。次式が成り立つ。

$$P\{O(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots q_j,\cdots,q_N;p_1,p_2,\cdots,p_i,\cdots p_j,\cdots,p_N)$$
$$\phi(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N)\}$$
$$=O(q_1,q_2,\cdots,q_j,\cdots q_i,\cdots,q_N;p_1,p_2,\cdots,p_j,\cdots p_i,\cdots,p_N)$$
$$\phi(q_1,q_2,\cdots,q_j,\cdots,q_i,\cdots q_N)$$
$$=O(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots q_j,\cdots,q_N;p_1,p_2,\cdots,p_i,\cdots p_j,\cdots,p_N)$$
$$P\phi(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots q_N) \tag{1592}$$

[(1590)式と(1591)式を利用した。]

故に、任意の関数 ϕ に対して、演算子代数

$$PO=OP \tag{1593}$$

が成り立つ。そして、これより我々は

$$P^{-1}OP=P^{-1}PO=O \tag{1594}$$

を得る。故に、

$$P^{-1}OP=O \tag{1595}$$

を持つ。ハミルトニアン H に対しては

$$P^{-1}HP=H \tag{1596}$$

である。

H を非識別性(非弁別性)の同等な粒子共から成る N 体系のハミルトニアンであるとする。$\psi_n(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots q_N)$ をハミルトニアン H の固有関数であるとする。

$$H\psi_n(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots q_N)$$
$$=E_n\psi_n(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N) \tag{1597}$$

である。q_i は位置座標とスピンと、もしも有ればとして、その他の内部座標をも含むところの i 番目の粒子の持つ総ての座標共の集合を、包括して表わしたものである。

系に対する任意の波動関数

$\Psi(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N)$ はハミルトニアンの固有関数 ψ_n の線形結合として書かれる。故に、任意の波動関数の一般的な対称性の研究は、固有関数 ψ_n の一般的対称性を研究する事で十分である。(1596)式と(1597)式を利用すると、

$$P^{-1}HP\psi_n(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots q_N)$$
$$=H\psi_n(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots,q_N)$$
$$=E_n\psi_n(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots q_N) \tag{1598}$$

である。更に、この(1598)式より、

$$PP^{-1}HP\psi_n(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots q_N)$$
$$=PE_n\psi_n(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots q_N)$$
$$=E_nP\psi_n(q_1,q_2,\cdots,q_i,\cdots,q_j,\cdots q_N) \tag{1599}$$

である。ところで、

$$P^{-1}P=1 \tag{1600}$$

であるので、我々は

$$H(P\psi_n)=E_n(P\psi_n) \tag{1601}$$

を得る。そして、この式はψ_nが固有値E_nに所属するHの固有関数であるならば、$P\psi_n$が又、同じ固有値E_nに所属するHの固有関数である事を示している。

N個の異なるものからr個ずつ取って、これを一列に並べたものをN個のもののr順列と言う。そして、その数は

$$ {}_N P_r = \frac{N!}{(N-r)!} \tag{1602}$$

個である。本来、非識別性(非弁別性)の粒子から成るN粒子系の粒子共の座標に、便宜上、仮に番号を付けて$q_1, q_2, \cdots, q_i, \cdots, q_j, \cdots, q_N$と区別するならば、$\psi_n$と$P\psi_n$共を合わせた固有関数の総数は${}_N P_2 = \frac{N!}{(N-2)!}$個となる。そして、これ等が総て、同じ固有値$E_n$に所属するハミルトニアン$H$の固有関数である。しかし、先に述べた様に、粒子共は本来、非識別性(非弁別性)の同等な粒子である。我々が、今、粒子共に番号を付けたのは計算する上での人間の都合上の事である。故に、固有関数ψ_nも、固有関数共$P\psi_n$も共に同一の量子状態を表わしているはずである。故に、$P\psi_n$はψ_nに比例していなければならない。

$$ P\psi_n = a\psi_n \qquad a\text{は比例定数} \tag{1603}$$

故に、

$$ P^2\psi_n = aP\psi_n = a^2\psi_n \tag{1604}$$

である。一方、

$$ P^2\psi_n = \psi_n \tag{1605}$$

であるので、結局、比例定数aは

$$ a = \pm 1 \tag{1606}$$

となる。こうして、固有関数ψ_nは2個の座標共の互いの交換の下で、対称的（＋）か、反対称的（－）かのいずれかとなる。

$$ P\psi_n = \pm\psi_n \tag{1607}$$

ハミルトニアンHで記述される1個の与えられた系に就いて、その系の全固有関数共$\{\psi_n\}$が(1607)式を満たしているものとする。このとき、その内の或る固有関数ψ_n共は対称的性質$P\psi_n = +\psi_n$を持ち、他方、その他の固有関数ψ_n共は反対称的性質$P\psi_n = -\psi_n$を持つ、と言う様な事がある、その様な固有関数共$\{\psi_n\}$を我々が持つ事が出来るかどうかと言う、最も重要な本質的疑問が生ずる。しかし、その様な状況がある事を禁止しなければならない理由はなにも無い。

しかしながら、対称的固有関数の組$\{\psi_n^{(+)}\}$と、反対称的固有関数の組$\{\psi_n^{(-)}\}$は、次式の意味で混じり合う事のない固有関数共の2種類の組を作る事が証明できる。

$$ \int \psi_m^{(+)*} O \psi_n^{(-)} d^{3N} q = 0 \tag{1608}$$

又は、同じ事ではあるが、

$$ \left(\psi_m^{(+)}, O\psi_n^{(-)}\right) = 0 \tag{1609}$$

ここで、演算子Oは、系を構成する粒子共が非識別性(非弁別性)の同等な粒子であるので、任意の2個の粒子共の互いの交換の下で不変な任意物理観測量（力学変数）の、対応する演算子である。(1608)式［(1609)式］の証明は次の様になされる。

初めに、次の公式が成り立つ事を証明する。

$$ \left\{P\psi_m^{(+)}\right\}^* = \psi_m^{(+)*} P^{-1} \tag{1610}$$

但し、ここで、$\psi_m^{(+)}$は非識別性（非弁別性）の同等な多粒子系の対称な波動関数である。そして、Pは各粒子の位置座標（空間座標とスピン座標を含む。）を入れ換える置換演算子である。故に、それは互換演算子よりも意味が広い。

演算子Pの作用の下では、

$$ P\psi_m^{(+)} = \psi_m^{(+)} \tag{1611}$$

である。(1611)式の複素共役式を作ると、

$$ \left\{P\psi_m^{(+)}\right\}^* = \psi_m^{(+)*} \tag{1612}$$

である。(1611)式と(1612)式より、

$$ \left\{P\psi_m^{(+)}\right\}^* \left\{P\psi_m^{(+)}\right\} = \psi_m^{(+)*}\psi_m^{(+)} \tag{1613}$$

を得る。(1613)式の右辺を変形しよう。

$$ \psi_m^{(+)*}\psi_m^{(+)} = \psi_m^{(+)*}P^{-1}P\psi_m^{(+)} = \left\{\psi_m^{(+)*}P^{-1}\right\}\left\{P\psi_m^{(+)}\right\} \tag{1614}$$

(1614)式の右辺と(1613)式の左辺を比較すると、

$$ \left\{P\psi_m^{(+)}\right\}^* = \psi_m^{(+)*}P^{-1} \qquad [(1610)\text{式}] \tag{1615}$$

を得る。こうして、(1610)式の公式が証明された。

(1610)式［(1615)式］の結果を用いて、(1608)式［(1609)式］を証明する。

$$ \int \psi_m^{(+)*} O \psi_n^{(-)} d^{3N} q = \int \psi_m^{(+)*} P^{-1} O P \psi_n^{(-)} d^{3N} q \tag{1616}$$

［(1595)式を利用した。］

$$ = \int \left(P\psi_m^{(+)}\right)^* OP\psi_n^{(-)} d^{3N} q \tag{1617}$$

[(1610)式の公式を利用した。]

$$=\int \psi_m^{(+)*} OP\,\psi_n^{(-)} d^{3N}q \qquad (1618)$$

$$=-\int \psi_m^{(+)*} O\,\psi_n^{(-)} d^{3N}q \qquad (1619)$$

故に、(1608)式［(1609)式］を得る。

こうして、固有関数共は対称な固有関数の組 $\left\{\psi_n^{(+)}\right\}$ と反対称な固有関数の組 $\left\{\psi_n^{(-)}\right\}$ の、(1608)式[(1609)式]の意味で、互いに影響を与える事の無い、互いに素な２つの組を作っている事が分かる。互いに素な組とは、両集合が共通の要素を持たない事を意味している。我々は今後、系の総ての ψ_n が $\psi_n^{(+)}$ か $\psi_n^{(-)}$ のいずれかである１つの系を考えさえすれば十分である。

(1607)式によれば、２個の座標共の互いの交換だけ違っている２個の固有関数 ψ_n と $P\psi_n$ は、共に、その系の全く同じ状態に対応している。この事は１つの与えられたエネルギーに対する状態共の数の正しい数え方に直接関連している。次に、具体的に見てみよう。

N 粒子系の波動関数 $\Psi_n(q_1,q_2,\cdots,q_N)$ が任意の２個の粒子の座標の互いの交換に対して対称的であるとしよう。Ψ_n を一粒子状態の固有関数系 $\{\phi_\alpha(q)\}$ で表わすと、次の様になる。

$$\Psi_n(q_1,q_2,\cdots,q_N)\sim\sum_{allP}P\phi_{\alpha_1}(q_1)\phi_{\alpha_2}(q_2)\cdots\phi_{\alpha_N}(q_N) \qquad (1620)$$

P は２個の粒子の座標を交換する演算子である。N 個の一粒子状態 $\phi_{\alpha_i}(q)$　$i=1,2,\cdots,N$　の中に等しいものが何個あっても、波動関数 $\Psi_n(q_1,q_2,\cdots q_N)$ は対称性を失わない。この事は同じ一粒子状態 ϕ_α に何個粒子がはいっていても構わない事を意味している。

次に、N 粒子系の波動関数 $\Psi_n(q_1,q_2,\cdots,q_N)$ が任意の２個の粒子の座標の互いの交換に対して反対称的であるとしよう。Ψ_n を一粒子状態の固有関数系 $\{\phi_\alpha(q)\}$ で表わすと、次の様になる。

$$\Psi_n(q_1,q_2,\cdots,q_N)=\frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix}\phi_{\alpha_1}(q_1) & \phi_{\alpha_2}(q_1) & \cdots & \phi_{\alpha_N}(q_1)\\ \phi_{\alpha_1}(q_2) & \phi_{\alpha_2}(q_2) & \cdots & \phi_{\alpha_N}(q_2)\\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots\\ \phi_{\alpha_1}(q_N) & \phi_{\alpha_2}(q_N) & \cdots & \phi_{\alpha_N}(q_N)\end{vmatrix} \qquad (1621)$$

任意の２個の粒子共 q_i と q_j の座標の交換は、行列式の i 行と j 行の交換に当たり、行列式の値の符号が変わる。又、任意の２個の一粒子固有関数 $\phi_{\alpha_i}(q)$ と $\phi_{\alpha_j}(q)$ が等しいならば、行列式の２個の列の対応する元が総て等しい事となり、行列式の値は０となる。そして、これに対応する量子力学的状態 Ψ_n は存在しない事となる。これはパウリの原理を表わしており、同一の一粒子状態に２個以上の粒子が存在できない事を示している。N 粒子系の任意状態の波動関数 $\Psi(q_1,q_2,\cdots,q_N)$ は N 粒子系の固有関数 $\Psi_n(q_1,q_2,\cdots,q_N)$［(1621)式］の線形結合で表わされる。

今、上で見て来た様に、同種粒子共の非識別性（非弁別性）に由来するところの(1607)式の要請は、これ等粒子共が従がうべき統計を定める。同種粒子共の集合である N 粒子系の量子力学的状態を表わす波動関数が、任意の２個の粒子共の互いの位置座標（スピンその他の内部座標をも含む。）の交換の下で対称的（正符号）であるときには、その粒子共はボース統計(Bose statistics)に従がうと言う。又、それが反対称的（負符号）であるときには、その粒子共はフェルミ統計(Fermi statistics)に従がうと言う。粒子共の従がう統計性はその粒子固有の性質であって、変化する事は無い。電子、陽電子、陽子、中性子はフェルミ粒子である。光子はボース粒子である。フェルミ粒子は半整数スピン $\frac{1}{2}\hbar,\frac{3}{2}\hbar,\frac{5}{2}\hbar,\cdots$ を持ち、ボース粒子は整数スピン $\hbar,2\hbar,3\hbar,\cdots$ を持つ。フェルミ粒子奇数個から成る粒子を１つの粒子と看做すときには、それはフェルミ粒子である。

我々は、次に、ここで、自然界にはそのような型の粒子系の存在は知られていないが、しかし、高温において、ボース系とフェルミ系の両方共のその熱力学的振る舞いが、それに近付くので、考察する必要が有ると考えられるところの系、ボルツマン(Boltzmann)系と呼ばれる系を定義する。そして、前述の２つの系、ボース系、フェルミ系と、このボルツマン系の数学的な比較をする。

(1589)式辺りまで話を戻す。我々は、今、巨視的な粒子数 N を持つ、粒子間相互作用が無視できるところの、同種粒子から成る理想粒子気体を取り扱っている。このとき我々は、前述して来た議論から３種類の系を持つ。即ち、理想ボース気体と、理想フェルミ気体と、理想ボルツマン気体の３種類の系である。

これ等の３種類の系の熱力学を研究するのに、我々はこの節(§)では、小正準集団（ミクロカノニカル　アンサンブル）E,N,V を考える。そのとき、我々はこれ等の３種類の系の各々に対して、系のエネルギー固有

値E_nが$E<E_n<E+\Delta$の間に含まれるところの、縮退をも含めた状態数$\Gamma(E,N,V)$を求めなければならない。こうして、初めに我々は、３種類の系のそれぞれの$\Gamma(E,N,V)$の計算の仕方を考察する。

我々は今、N個の相互作用のない、スピンを持たない自由粒子共（ボース系と、フェルミ系と、ボルツマン系）を考察している。１自由粒子に対する系のハミルトニアンは、

$$H=\frac{\mathbf{p}^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

$$=-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \tag{1622}$$

である。そして、系のシュレディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})=\varepsilon_{\mathbf{p}}\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) \tag{1623}$$

である。粒子（ボース粒子又は、フェルミ粒子又は、ボルツマン粒子）の波動関数$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})$に、$x,y,z$に就いて周期$L$の周期的境界条件を課そう。

$$\psi_{\mathbf{p}}(x+L,y,z)=\psi_{\mathbf{p}}(x,y,z) \tag{1624}$$

$$\psi_{\mathbf{p}}(x,y+L,z)=\psi_{\mathbf{p}}(x,y,z) \tag{1625}$$

$$\psi_{\mathbf{p}}(x,y,z+L)=\psi_{\mathbf{p}}(x,y,z) \tag{1626}$$

(1623)式の解であり、体積$V=L^3$の空間で規格化されており、且つ、(1624)式乃至(1626)式の周期的境界条件を満たす波動関数は、次の様である。

$$\psi_{\mathbf{p}}(r)=\frac{1}{\sqrt{V}}e^{\frac{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{\hbar}} \tag{1627}$$

ここで、この１粒子の運動量固有値は

$$\mathbf{p}=\frac{2\pi\hbar}{L}\mathbf{n}=\frac{2\pi\hbar}{L}\left(n_x\mathbf{i}+n_y\mathbf{j}+n_z\mathbf{k}\right) \tag{1628}$$

である。但し、ここで、n_x,n_y,n_zは０又は正負の整数である。又、この１粒子のエネルギー固有値は(1628)式を用いて、

$$\varepsilon_{\mathbf{p}}=\frac{\mathbf{p}^2}{2m} \tag{1629}$$

である。

$V\to\infty$になるに連れて$L\to\infty$となる。故に、その様な極限では(1628)式の作る運動量空間中の$\mathbf{p}$の作る格子点の格子目は無限に小さくなる。運動量空間中の格子点密度は

$$1\Big/\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3=\frac{L^3}{h^3}=\frac{V}{h^3} \tag{1630}$$

である。但し、hをプランク定数として$\hbar=\dfrac{h}{2\pi}$であった。故に、運動量空間中の体積素片$dp_xdp_ydp_z\equiv d^3p$中の格子点の数は

$$\frac{V}{h^3}\int d^3p \tag{1631}$$

となる。こうして、我々は以後、必要が有るときには$\mathbf{p}$に渡る和を積分によって置き換えて良い事となる。

$$\sum_{\mathbf{p}}\to\frac{V}{h^3}\int d^3p \tag{1632}$$

N個の相互作用のない、スピンを持たない自由粒子共、即ち、非識別性(非弁別性)粒子共から成るボース系とフェルミ系、そして、識別(弁別)可能粒子共から成るボルツマン系が或る１つの量子状態を取っているときには、その量子状態で系は(1628)式で識別されるところの$\mathbf{p}$、運動量が$\mathbf{p}_1$の粒子が$n_{\mathbf{p}_1}$個、運動量が$\mathbf{p}_2$の粒子が$n_{\mathbf{p}_2}$個、運動量が$\mathbf{p}_3$の粒子が$n_{\mathbf{p}_3}$個、等々と言う様に、一般的に運動量$\mathbf{p}$を持っている粒子共が$n_{\mathbf{p}}$個在るような占有数の組$\{n_{\mathbf{p}}\}$で、その量子状態が指定される。この場合、系の全エネルギーEと全粒子数Nは次式で与えられる。

$$E=\sum_{\mathbf{p}}\varepsilon_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}} \tag{1633}$$

$$N=\sum_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}} \tag{1634}$$

非識別性(非弁別性)の同等な粒子であるボース粒子とフェルミ粒子で、スピンを持たない場合、$\{n_{\mathbf{p}}\}$が与えられれば系の１つの量子状態が確定する。(1620)式と(1621)式の辺りで説明した様に、ボース粒子の場合、一粒子状態（量子状態は運動量量子数$\mathbf{p}$に依って識別される。）に何個の粒子共が有っても構わない。他方、フェルミ粒子の場合、同一の一粒子状態（量子状態は運動量量子数$\mathbf{p}$に依って識別される。）に２個以上の粒子共が存在できない。故に、スピンを持たない、ボース粒子共とフェルミ粒子共に対して許される$n_{\mathbf{p}}$の値は、

$$n_{\mathrm{p}} = \begin{cases} 0,1,2,3,\cdots & \text{（ボース粒子共）} \\ 0,1 & \text{（フェルミ粒子共）} \end{cases} \tag{1635}$$

である。

一方、自然界にはその様な型の粒子系の存在は知られていないが、しかし、高温においてボース系とフェルミ系の両方共の、その熱力学的振る舞いがそれに近づくので考察する必要が有ると考えられるところの系であるボルツマン系は、次の条件①、②、③で定義される気体である。

① ボルツマン気体は識別(弁別)可能な粒子共から成っている。故に、粒子共に番号を付けてそれ等を区別する事が出来る。

② ボルツマン気体に対しては、(1628)式の運動量$\mathbf{p}$を持つ状態に粒子共が何個在っても良い。故に、

$$n_{\mathrm{p}} = 0,1,2,3,\cdots \tag{1636}$$

である。

数学の組み合わせの理論によれば、N個の異なるものから、r個ずつ取った組の数（組合わせの数）は

$${}_N C_r = \frac{N!}{(N-r)!\,r!} \tag{1637}$$

である。故に、占有数のみに注目をしたとき、組$\{n_{\mathrm{p}}\}$は

N粒子ボルツマン系に対して、

$$\frac{N!}{\prod_{\mathrm{p}}(n_{\mathrm{p}}!)} \tag{1638}$$

個の状態を指定する。(1638)式は次式の計算から得られる。

$$\left({}_N C_{n_{\mathrm{p}_1}}\right)\bullet\left({}_{N-n_{\mathrm{p}_1}} C_{n_{\mathrm{p}_2}}\right)\bullet\left({}_{N-n_{\mathrm{p}_1}-n_{\mathrm{p}_2}} C_{n_{\mathrm{p}_3}}\right)\bullet\cdots$$

$$= \frac{N!}{\left(N-n_{\mathrm{p}_1}\right)!\,n_{\mathrm{p}_1}!}\bullet\frac{\left(N-n_{\mathrm{p}_1}\right)!}{\left(N-n_{\mathrm{p}_1}-n_{\mathrm{p}_2}\right)!\,n_{\mathrm{p}_2}!}\bullet\frac{\left(N-n_{\mathrm{p}_1}-n_{\mathrm{p}_2}\right)!}{\left(N-n_{\mathrm{p}_1}-n_{\mathrm{p}_2}-n_{\mathrm{p}_3}\right)!\,n_{\mathrm{p}_3}!}\bullet\cdots$$

$$= \frac{N!}{n_{\mathrm{p}_1}!\,n_{\mathrm{p}_2}!\,n_{\mathrm{p}_3}!\cdots}$$

$$= \frac{N!}{\prod_{\mathrm{p}}(n_{\mathrm{p}}!)} \quad \text{[(1638)式]} \tag{1639}$$

③ 上の①と②の条件だけではボルツマン粒子は純粋に古典的な粒子になってしまう。高温において、量子力学的粒子系であるところのボース系やフェルミ系が示す熱力学的振る舞いが、ボルツマン系に近付く為にはボルツマン系の状態数を数える際に、「正しいボルツマン計数法」(correct Boltzmann counting)の規則（$N!$で割る。）を受け入れなければならない。

今、ボース系とフェルミ系とボルツマン系の３つの系を考える。これ等の系はいずれもN個の相互作用の無い、スピンを持たない自由粒子共から成っているものとする。系の全エネルギーEは１つの小さな不確かさΔの範囲内へ入る１個の与えられた値Eである。小正準集団（ミクロカノニカル　アンサンブル）を構成する系共の持つエネルギーに小さな不確かさΔの幅を持たせてやる事は、古典・量子の両統計力学の理論においては本質的な重要性を持つ。しかし、Δの値そのものは重要では無い。

$\Gamma(E,N,V)$［(564)式］は考察下のN粒子から成るボース系又はフェルミ系又はボルツマン系の小正準集団（ミクロカノニカル　アンサンブル）E,N,Vにおいて、その多粒子系（N粒子系）の全エネルギーのエネルギー固有値が$E \sim E+\Delta$の間に含まれる状態の数を表わす。

１自由粒子に対するエネルギー固有値ε_{p}は(1629)式に(1628)式を代入して、次の様である。

$$\varepsilon_{\mathrm{p}} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2 \mathbf{n}^2$$

$$= \frac{1}{2m}\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^2 \left(n_x\mathbf{i}+n_y\mathbf{j}+n_z\mathbf{k}\right)^2 \tag{1640}$$

$V = L^3$であるので、$V \to \infty$のとき$L \to \infty$である。故に、このときには１粒子エネルギー固有値（１粒子エネルギー準位）の間隔は０に近づき、エネルギー準位は実質的に連続値を取ると看做す事が出来る。

図１は(1640)式の１粒子エネルギー準位スペクトルを準位群（セル、細胞）へ分割して描き、必要な説明を加えたものである。１粒子エネルギー準位をそれぞれ、１番目のセルにはg_1個の準位共が、２番目のセルにはg_2個の準位共が、３番目のセルにはg_3個の準位共が、…i番目のセルにはg_i個の準位共が、等々、が含まれる準位群（セル、細胞）へ分割して考える。それぞれのセル中のg_iの値は非常に大きいが、それ等の正確な値は重要ではない。ε_iをi番目の準位群（セル、細胞）の平均エネルギーとする。n_iをi番目の準位群（セル、細胞）の粒子共の占有数とする。それはi番目のセル中の総ての準位共（量子数$\mathbf{p}$）に渡るn_{p}の和

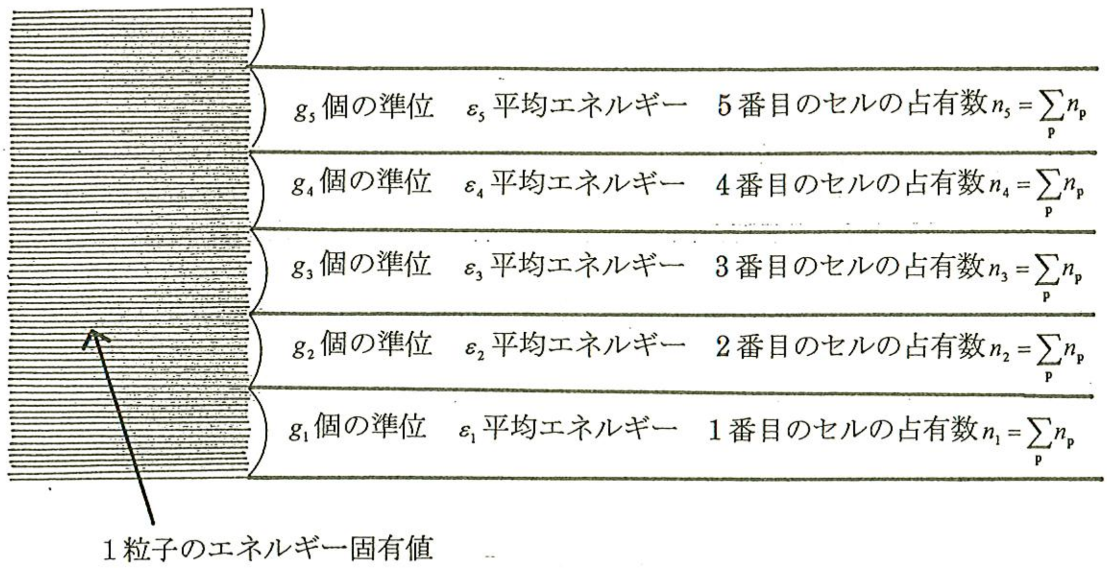

図1

である。故に、

$$n_i = \sum n_{\rm p} \tag{1641}$$

（i番目のセル中の総ての量子数pに渡る和を取る。）である。$\{n_i\}$を各準位群（セル、細胞）に渡る占有数の或る1組とする。

$$\{n_i\} = (n_1, n_2, n_3, \cdots, n_i, \cdots) \tag{1642}$$

$W\{n_i\}$を占有数の或る1組$\{n_i\}$に対応している系（N粒子系）の状態の数とする。

$W\{n_i\} \equiv$ 占有数の或る1組$\{n_i\}$に対応している系(N粒子系)の状態の数 (1643)

占有数の或る1組$\{n_i\} = (n_1, n_2, n_3, \cdots, n_i, \cdots)$が与えられたとしても、その中の$i$番目のセルの占有数$n_i$ 1つを取ってみても、同じn_i（$= \sum n_{\rm p}$ i番目のセル中の量子数pに渡る和を取る。）を与えるのに、$n_{\rm p}$の値に色々な組合わせが可能なので、n_iだけからでも多数の状態が出て来る。そして、その事が$n_1, n_2, \cdots, n_i, \cdots$の総てに就いて言える事なので、1つの組$\{n_i\}$からは非常に多数の状態が出て来る事となる。更に又、(1635)式と(1636)式から予想される様に、考察している系がボース系か、フェルミ系か、ボルツマン系かによって出て来る状態の数が又異なって来る。

(1642)式の占有数の組共$\{n_i\}$として可能なものは、次の条件を満たすものでなければならない。

$$E = \sum_i \varepsilon_i n_i \tag{1644}$$

$$N = \sum_i n_i \tag{1645}$$

このとき、考察下のボース系、又はフェルミ系、又はボルツマン系の小正準集団（ミクロカノニカル アンサンブル）E, N, Vにおいて、そのN粒子系の全エネルギー固有値が$E \sim E + \Delta$の間に含まれる全状態の数$\Gamma(E)$は、

$$\Gamma(E) = \sum_{\{n_i\}} W\{n_i\} \tag{1646}$$

である。ここで、和$\sum_{\{n_i\}}$は上の(1644)式と(1645)式の条件を満たす総ての整数の組共$\{n_i\}$に渡って取られる。

<u>ボース気体とフェルミ気体に就いて。</u>

ボース気体の粒子共とフェルミ気体の粒子共は共に非識別性（非弁別性）の粒子である。故に、異なった準位群（セル共、細胞共）のi番目のセル中の粒子共とj番目のセル中の粒子共を交換しても、各準位群（セル、細胞）中の占有数n_iとn_jが変わらない限り、N粒子系に関して、新しい1個の状態は出て来ない。故に、ボース気体とフェルミ気体に対する(1643)式の状態数$W\{n_i\}$は、g_i個の1粒子エネルギー準位共を含むところのi番目のセル中で、n_i個の同等粒子共（非識別性粒子共）が(1635)式の条件に従がって指定される事が出来る方法の数w_iを見出して、

$$W\{n_i\}=\prod_j w_j \tag{1647}$$

とすれば良い。w_i の値は後にボース気体とフェルミ気体、別々に論ずる。

ボルツマン気体に就いて。

ボルツマン気体の場合、粒子共は識別可能（弁別可能）であるので、異なる準位群（セル共、細胞共）中の粒子共を交換する事は、N 粒子系に関して１個の新しい状態へ導く。しかも、粒子共は識別可能で番号を付けて区別出来るので、交換の仕方が幾つもある。故に、我々はセル毎に考えるのでは無くて、N 個の粒子共総てを一緒に考える必要がある。

ボース気体の w_i と $W\{n_i\}$ の計算

i 番目のセル中には全部で n_i 個の非識別性（非弁別性）の同種粒子共が在る。そして、その i 番目のセル中の g_i 個の１粒子準位共の各々が０をも含む任意の数の粒子（ボソン）共によって占有される事が出来る。このとき、粒子（ボソン）共が分配される分配の仕方の数が w_i である。

w_i を計算する為に１つの例を考察してみる。i 番目のセル中の $g_i=4$ 個の１粒子準位へ分配するために、$n_i=10$ 個の粒子（ボソン）共を考察する。10 個の点の行として、10 個の粒子（ボソン）共を表わすならば、

・・・・・・・・・・

である。我々は、$g_i-1=4-1=3$ 個の線 ｜ を挿入する事によって、10 個の粒子（ボソン）共を４個の組（４個の準位への粒子の分配に相当する。）へ分割する事が出来る。それ故に、

・・｜・｜・・・・・｜・・・

は可能性の１つである。これは１粒子準位への粒子（ボソン）共の分配

に相当する。この様な可能性の数 w_i は点・と線 ｜ から成る行中の全部で $n_i+g_i-1=13$ 個の記号の中から線に対する $g_i-1=4-1=3$ 個を選ぶ方法の数である。故に、それは

$$w_i={}_{n_i+g_i-1}C_{g_i-1}={}_{10+4-1}C_{4-1}={}_{13}C_3=\frac{13!}{10!3!}=286 \tag{1648}$$

である。

一般的に言えば、我々が考察している i 番目の準位群（セル、細胞）に対して g_i-1 本の線を挿入する事によって、行に並べられた n_i 個の粒子（ボソン）共を g_i 個の組（g_i 個の準位に相当）へ分割する事を考える。その場合、我々は全部で n_i+g_i-1 個の記号の中から挿入すべき線に対する g_i-1 個の位置を選ぶ事となる。そして、その様な選び方の数は

$$w_i={}_{n_i+g_i-1}C_{g_i-1}=\frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!}\qquad（ボース）\tag{1649}$$

である。故に、(1647) 式より、

$$W\{n_i\}=\prod_i w_i=\prod_i\frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!}\qquad（ボース）\tag{1650}$$

である。$g_i>>1$ であるので、我々は又、g_i-1 の代わりに g_i を使う事が出来る。そのときには、(1650) 式は

$$W\{n_i\}=\prod_i\frac{(n_i+g_i)!}{n_i!g_i!}\qquad（ボース）\tag{1651}$$

と書く事が出来る。(1650) 式、(1651) 式に基礎を置くボース気体（ボソン）に対する統計はボース・アインシュタイン統計（ＢＥ）と言われる。

フェルミ気体の w_i と $W\{n_i\}$ の計算

i 番目のセル中には全部で n_i 個の非識別性（非弁別性）の同種粒子が在る。そして、その i 番目のセル中の g_i 個の１粒子準位共の各々がパウリの原理（パウリの禁制原理）の為に、０個又は１個のいずれかの粒子（フェルミオン）によって占有される。このとき、粒子（フェルミオン）共が分配される分配の仕方の数が w_i である。w_i は全部で n_i 個の非識別性（非弁別性）の粒子（フェルミオン）共が g_i 個の１粒子準位の各々から選ばれる事が出来る方法の数である。但し、$n_i\le g_i$ の必要条件が満たされていなければならない。これは、言い換えれば、識別可能な g_i 個の１粒子準位から n_i 個の準位を選ぶ方法の数でもある。故に、

$$w_i={}_{g_i}C_{n_i}=\frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!}\qquad（フェルミ）\tag{1652}$$

である。故に、(1647) 式より、

$$W\{n_i\}=\prod_i w_i=\prod_i\frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!}\qquad（フェルミ）\tag{1653}$$

である。(1653) 式に基礎を置くフェルミ気体（フェルミオン）の統計はフェルミ・ディラック統計（ＦＤ）と言われる。

ボルツマン気体の $W\{n_i\}$ の計算

ボルツマン気体の定義は (1636) 式の辺りで述べた。ボルツマン気体は識別（弁別）可能な粒子共から成っているので、N 個の識別可能な粒子共が１番目のセルには n_1 個、２番目のセルには n_2 個、３番目のセルには n_3 個、…、i 番目のセルには n_i 個、等々と言う風に分配される方法の数は (1638) 式 [(1639) 式] の考察から、

$$\frac{N!}{\prod_i(n_i!)} \tag{1654}$$

である。次に、i番目のセルのみに就いて考えてみる。i番目のセル中にはg_i個の１粒子準位がある。i番目のセル中のn_i個の粒子共は識別可能であった。故に、n_i個の粒子共の内、第１の粒子はこれ等の１粒子準位をg_i個の仕方で占有出来る。第２の粒子も同様にこれ等の１粒子準位をg_i個の仕方で占有出来る。第３、第４と続く総ての粒子共も同様に、１粒子準位をg_i個の仕方で占有出来る。故に、識別可能なn_i個の粒子共がg_i個の１粒子準位を占有する事が出来る方法の数は

$$(g_i)^{n_i} \tag{1655}$$

である。故に、或る１組$\{n_i\}=(n_1,n_2,\cdots,n_i,\cdots)$を得る為の方法の全個数は、古典的粒子の場合には、

$$N!\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \tag{1656}$$

である。

$W\{n_i\}$は占有数の或る１組$\{n_i\}=(n_1,n_2,\cdots,n_i,\cdots)$に対応している$N$粒子ボルツマン系の状態数である。$W\{n_i\}$の値は「正しいボルツマン計数法」(correct Boltzmann counting)の規則に対応させて、古典的粒子に対して数えた状態数の(1656)式を$N!$で割った値であると定義する。この定義はボルツマン粒子に課す定義の１つである。

$$W\{n_i\}=\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} \qquad \text{(ボルツマン)} \tag{1657}$$

(1657)式に基礎を置くボルツマン気体（仮想的気体）に対する統計はボルツマン統計と言われる。

まとめて置こう。上述して来た様に、ボース系とフェルミ系とボルツマン系とで、

ボース気体

$$W\{n_i\}=\prod_i \frac{(n_i+g_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!}=\prod_i \frac{(n_i+g_i)!}{n_i!g_i!} \quad (g_i \gg 1)$$

［(1650)式、(1651)式］ (1658)

フェルミ気体

$$W\{n_i\}=\prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!}$$ ［(1653)式］ (1659)

ボルツマン気体

$$W\{n_i\}=\prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$ ［(1657)式］ (1660)

と言う風に、状態数$W\{n_i\}$の数え方が違っていると言う事実は、それぞれの数え方の３つの規則に従うところの３つの統計、ボース・アインシュタイン統計（ボース統計）とフェルミ・ディラック統計（フェルミ統計）とボルツマン統計に起源を与えている。

量子統計力学の小正準集団（ミクロカノニカル　アンサンブル）のエントロピーは(570)式［(573)式］で与えられた。

$$S=k_B\log_e\Gamma(E,N,V)$$

［(570)式、(573)式］ (1661)

これはボルツマンの与えた古典統計力学におけるエントロピーの式の(695)式と一致している。ここで、

$$\Gamma(E,N,V)=\sum_{\{n_i\}}W\{n_i\}$$ ［(1646)式］ (1662)

は、考察下のボース系、又はフェルミ系、又はボルツマン系の小正準集団E,N,Vにおいて、そのN粒子系の全エネルギー固有値が$E\sim E+\Delta$の間に含まれる全状態の数である。又、$W\{n_i\}$は

$W\{n_i\}=$ 占有数の或る１組$\{n_i\}$に
対応している系(N粒子系)
の状態の数 ［(1642)式］ (1663)

であった。そして、それは(1658)式乃至(1660)式に与えてある。

(1662)式中の和$\sum_{\{n_i\}}W\{n_i\}$は(1644)式と(1645)式の条件を満たす総ての整数の組$\{n_i\}$に渡って$W\{n_i\}$の和を取る事を示している。しかし、この取るべき和の項の数は圧倒的多数の数から成る。

我々は古典統計力学の小正準集団で、古典的理想気体のエントロピーを節(§)15 で計算した。このとき、我々は(q,p)の$6N$次元位相空間（Γ空間）中で、エネルギーEのエネルギー表面によって囲まれたΓ空間中の体積$\int_{H(q,p)<E} d^{3N}qd^{3N}p$を量子論的微小体積$h^{3N}$で割った値$\Sigma(E)$［(688)式］を正直に、明瞭に計算した。そして、エントロピーSに就いての３個の定義式(752)式乃至(754)式の内から、(754)式

$$S=k\log_e\Sigma(E)$$ ［(754)式］ (1664)

を使ってエントロピーを求めた。結果は(874)式であった。

$$S(E,V)=Nk\log_e\left[V\left(\frac{4\pi mE}{3Nh^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]+\frac{3}{2}Nk$$

［(874)式］ (1665)

(874)式［(1665)式］は純古典的に求めた古典的理想気体のエントロピーである。故に、その結果はこれから計算する量子統計力学の小正準集団の理論の結果と比較できない。節(§)16 ギブスのパラドックスで述べたパラドックスを解消したエントロピーは$\Sigma(E)$を$N!$で割った式（正しいボルツマン計数法を用いた式）

$$S=k\log_e\frac{\Sigma(E)}{N!}$$ ［(896)式］ (1666)

より求まる。但し、ここで、我々は計算に当たり、大

数Nに対して成立するスターリングの公式

$$\log_e N! \approx N\log_e N - N \qquad [(899)式] \quad (1667)$$

を使用する。結果は(904)式であった。

$$S(E,V) = Nk\log_e\left(Vu^{\frac{3}{2}}\right) + \frac{3}{2}Nk\left(\frac{5}{3} + \log_e\frac{4\pi m}{3h^2}\right) \qquad [(904)式] \quad (1668)$$

ここで、uは１粒子の平均エネルギー

$$u = \frac{3}{2}kT \qquad [(883)式] \quad (1669)$$

である。

我々は今のこの節(§29)で、量子統計力学の小正準集団の方法で理想気体を議論している。

(1662)式の$\Gamma(E)$を求める為の、整数の組$\{n_i\}$に渡っての$W\{n_i\}$の和を取る仕事は圧倒的多量の仕事である。しかし、節(§)12 小正準集団の(717)式の下辺りで述べた様に、$N \approx 10^{23}$分子数を持つところの巨視的実在の系では、現実の巨視的系は熱平衡状態では、或る１つの状態を実現している。即ち、最も現実に在りそうな整数共の１組$\{\overline{n_i}\}$の１項のみが(1662)式の和を支配している。故に、

$$\Gamma(E) = \sum_{\{n_i\}} W\{n_i\} = W\{\overline{n_i}\} \qquad (1670)$$

によって、$\Gamma(E)$は全くうまく近似される。$\{\overline{n_i}\}$は(1644)式と(1645)式の条件の下で$W\{\overline{n_i}\}$を最大にする様な占有数の組である。我々は(1670)式の近似を採用する。このとき、(1661)式と(1670)式より量子統計力学の小正準集団のエントロピーは、次の様に書ける。

$$S = k_B\log_e W\{\overline{n_i}\} \qquad (1671)$$

$\{\overline{n_i}\}$を見出す為に、我々は(1644)式と(1645)式の条件の下でn_i共を変化させて$W\{n_i\}$を最大にする。これは$\log_e W\{n_i\}$を最大にする事と同じ事である。

ラグランジュの未定係数法を使おう。$n_1, n_2, \cdots, n_i, \cdots$共の任意の小さな変化$\delta n_1, \delta n_2, \cdots, \delta n_i, \cdots$等に対して、$\log_e W\{n_i\}$が最大であれば、このとき、変化$\delta\log_e W\{n_i\}$が０でなければならない。故に、

$$\delta\log_e W\{n_i\} = \frac{\partial\log_e W}{\partial n_1}\delta n_1 + \frac{\partial\log_e W}{\partial n_2}\delta n_2 + \cdots + \frac{\partial\log_e W}{\partial n_i}\delta n_i + \cdots = 0 \qquad (1672)$$

である。(1644)式のEと(1645)式のNは共に定数であるので、n_i共の変化δn_i共に対して、

$$\sum_i \varepsilon_i\delta n_i = 0 \qquad (1673)$$

$$\sum_i \delta n_i = 0 \qquad (1674)$$

である。こうして、変数δn_i共に対して、束縛条件の式が２個ある事となる。故に、独立変数の数は変数δn_i共の全個数引く（マイナス）２である。(1673)式と(1674)式へ、それぞれ未定係数$-\beta$とαを乗じて、それ等を(1672)式へ加える。このとき、状態数の最大の数$W\{\overline{n_i}\}$に対する条件として、次の式を得る。

$$\sum_i\left(\frac{\partial\log_e W}{\partial n_i} - \beta\varepsilon_i + \alpha\right)\delta n_i = 0 \qquad (1675)$$

変数の内２個が他の独立変数共の従属変数であるので、我々はそれ等をδn_1とδn_2であるとしよう。こうして、δn_1とδn_2は、その他の独立変数共$\delta n_3, \delta n_4, \cdots$等を用いて与えられる。我々が、今、(1675)式で

$$\frac{\partial\log_e W}{\partial n_1} - \beta\varepsilon_1 + \alpha = 0 \qquad (1676)$$

$$\frac{\partial\log_e W}{\partial n_2} - \beta\varepsilon_2 + \alpha = 0 \qquad (1677)$$

を満たす様に$-\beta$とαの値を選ぶならば、(1675)式は次の様になる。

$$\sum_{i>2}\left(\frac{\partial\log_e W}{\partial n_i} - \beta\varepsilon_i + \alpha\right)\delta n_i = 0 \qquad (1678)$$

そして、このとき、$\delta n_3, \delta n_4, \delta n_5, \cdots$等は総て独立変数なので、$i>2$に対して

$$\frac{\partial\log_e W}{\partial n_i} - \beta\varepsilon_i + \alpha = 0 \qquad (i>2) \qquad (1679)$$

となる。こうして、我々は(1676)式と(1677)式をも合わせて、状態数の数を最大$W\{\overline{n_i}\}$にする条件として、総てのiに就いて、

$$\frac{\partial\log_e W}{\partial n_i} - \beta\varepsilon_i + \alpha = 0 \qquad (全ての\,i) \qquad (1680)$$

を持つ。未知係数$-\beta$とαは後に決定される。

我々の論じている統計力学では、系の全粒子数Nとi番目のエネルギー群（セル、細胞）を占有している粒子数n_iは共に非常に大きい。そして、その様な大きな数に対しては、我々はスターリングの公式を使用する事が出来る。それは次の様に書く事が出来る。

$$\log_e N! = N\log_e N - N \qquad (1681)$$

$$\log_e n_i! = n_i\log_e n_i - n_i \quad (全ての\,i) \qquad (1682)$$

ボース気体の $\log_e W\{n_i\}$ と $\{\overline{n_i}\}$ の計算

(1651)式にスターリングの公式を適用する。次の様になる。

$$\log_e W\{n_i\} = \log_e \prod_i \frac{(n_i+g_i)!}{n_i!g_i!}$$
$$= \sum_i \{\log_e (n_i+g_i)! - \log_e n_i! - \log_e g_i!\}$$
$$= \sum_i \{(n_i+g_i)\log_e (n_i+g_i) - (n_i+g_i) - n_i \log_e n_i + n_i - g_i \log_e g_i + g_i\}$$
$$= \sum_i \{(n_i+g_i)\log_e (n_i+g_i) - n_i \log_e n_i - g_i \log_e g_i\} \tag{1683}$$

故に、

$$\frac{\partial \log_e W\{n_i\}}{\partial n_i} = \log_e (n_i+g_i) + \frac{n_i+g_i}{n_i+g_i} - \log_e n_i - \frac{n_i}{n_i}$$
$$= \log_e \frac{n_i+g_i}{n_i} \tag{1684}$$

である。(1684)式を(1680)式へ代入して、次式を得る。

$$\log_e \frac{n_i+g_i}{n_i} - \beta\varepsilon_i + \alpha = 0 \qquad (\text{all } i) \tag{1685}$$

故に、

$$\log_e \frac{n_i+g_i}{n_i} = \beta\varepsilon_i - \alpha \tag{1686}$$

故に、

$$\frac{n_i+g_i}{n_i} = e^{\beta\varepsilon_i - \alpha} \tag{1687}$$

故に、

$$n_i + g_i = n_i e^{\beta\varepsilon_i - \alpha} \tag{1688}$$

故に、

$$n_i\left(e^{\beta\varepsilon_i - \alpha} - 1\right) = g_i \tag{1689}$$

故に、

$$n_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1} \tag{1690}$$

を得る。こうして、我々はボース粒子に対して、最も現実にありそうな整数の組 $\{\overline{n_i}\}$ の値 $\overline{n_i}$ として、

$$\overline{n_i} = \frac{g_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1} \qquad (\text{ボース}) \tag{1691}$$

を得る。又、ボース・アインシュタイン統計(ボース統計)の分布関数 f_i は、

$$f_i = \frac{\overline{n_i}}{g_i} = \frac{1}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} - 1} \qquad (\text{ボース}) \tag{1692}$$

である。(1692)式は

$$\overline{n_p} = \frac{1}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_p} - 1} \qquad (\text{ボース}) \tag{1693}$$

とも書ける。

フェルミ気体の $\log_e W\{n_i\}$ と $\{\overline{n_i}\}$ の計算

(1653)式にスターリングの公式を適用する。次の様になる。

$$\log_e W\{n_i\} = \log_e \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i-n_i)!}$$
$$= \sum_i \{\log_e g_i! - \log_e n_i! - \log_e (g_i-n_i)!\}$$
$$= \sum_i \{g_i \log_e g_i - g_i - n_i \log_e n_i + n_i - (g_i-n_i)\log_e (g_i-n_i) + (g_i-n_i)\}$$
$$= \sum_i \{g_i \log_e g_i - n_i \log_e n_i - (g_i-n_i)\log_e (g_i-n_i)\} \tag{1694}$$

故に、

$$\frac{\partial \log_e W\{n_i\}}{\partial n_i} = -\log_e n_i - \frac{n_i}{n_i} + \log_e (g_i-n_i) + \frac{g_i-n_i}{g_i-n_i}$$
$$= \log_e \frac{g_i-n_i}{n_i} \tag{1695}$$

である。(1695)式を(1680)式へ代入して、次式を得る。

$$\log_e \frac{g_i-n_i}{n_i} - \beta\varepsilon_i + \alpha = 0 \qquad (\text{all } i) \tag{1696}$$

故に、

$$\log_e \frac{g_i-n_i}{n_i} = \beta\varepsilon_i - \alpha \tag{1697}$$

故に、

$$\frac{g_i-n_i}{n_i} = e^{\beta\varepsilon_i - \alpha} \tag{1698}$$

故に、

$$g_i - n_i = n_i e^{\beta\varepsilon_i - \alpha} \tag{1699}$$

故に、

$$n_i\left(e^{\beta\varepsilon_i - \alpha} + 1\right) = g_i \tag{1700}$$

故に、

$$n_i = \frac{g_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} + 1} \tag{1701}$$

を得る。こうして、我々はフェルミ粒子に対して、最も現実にありそうな整数の組 $\{\overline{n_i}\}$ の値 $\overline{n_i}$ として、

$$\overline{n_i} = \frac{g_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} + 1} \qquad (\text{フェルミ}) \tag{1702}$$

を得る。又、フェルミ・ディラック統計（フェルミ統計）の分布関数 f_i は、

$$f_i=\frac{\overline{n_i}}{g_i}=\frac{1}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i}+1} \qquad (\text{フェルミ}) \qquad (1703)$$

である。(1703)式は

$$\overline{n_{\mathrm{p}}}=\frac{1}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_{\mathrm{p}}}+1} \qquad (\text{フェルミ}) \qquad (1704)$$

とも書ける。

ボルツマン気体の $\log_e W\{n_i\}$ と $\{\overline{n_i}\}$ の計算

(1657)式にスターリングの公式を適用する。次の様になる。

$$\log_e W\{n_i\}=\log_e \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$$

$$=\sum_i\left(\log_e g_i^{n_i}-\log_e n_i!\right)$$

$$=\sum_i\left(n_i\log_e g_i-n_i\log_e n_i+n_i\right) \qquad (1705)$$

故に、

$$\frac{\partial\log_e W\{n_i\}}{\partial n_i}=\log_e g_i-\log_e n_i-\frac{n_i}{n_i}+1$$

$$=\log_e\frac{g_i}{n_i} \qquad (1706)$$

である。(1706)式を(1680)式へ代入して、次式を得る。

$$\log_e\frac{g_i}{n_i}-\beta\varepsilon_i+\alpha=0 \qquad (\text{all } i) \qquad (1707)$$

故に、

$$\log_e\frac{g_i}{n_i}=\beta\varepsilon_i-\alpha \qquad (1708)$$

故に、

$$\frac{g_i}{n_i}=e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i} \qquad (1709)$$

故に、

$$n_i=\frac{g_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i}}=g_ie^{\alpha-\beta\varepsilon_i} \qquad (1710)$$

を得る。こうして、我々はボルツマン粒子に対して、最も現実にありそうな整数の組 $\{\overline{n_i}\}$ の値 $\overline{n_i}$ として、

$$\overline{n_i}=\frac{g_i}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i}}=g_ie^{\alpha-\beta\varepsilon_i} \qquad (\text{ボルツマン}) \qquad (1711)$$

を得る。又、マクスウェル・ボルツマン統計（ボルツマン統計）の分布関数 f_i は、

$$f_i=\frac{\overline{n_i}}{g_i}=\frac{1}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_i}}=e^{\alpha-\beta\varepsilon_i} \qquad (\text{ボルツマン}) \qquad (1712)$$

である。(1712)式は、

$$\overline{n_{\mathrm{p}}}=\frac{1}{e^{-\alpha+\beta\varepsilon_{\mathrm{p}}}}=e^{\alpha-\beta\varepsilon_{\mathrm{p}}} \qquad (\text{ボルツマン}) \qquad (1713)$$

とも書ける。

ラグランジュ未定係数 α と β の決定

ラグランジュの未定係数 α と β は(1675)式で初めて導入された。それは次の条件から決定される値である。

$$\sum_{\mathrm{p}}\varepsilon_{\mathrm{p}}\overline{n_{\mathrm{p}}}=E \qquad (\text{又は、}\sum_i\varepsilon_i\overline{n_i}=E) \qquad (1714)$$

$$\sum_{\mathrm{p}}\overline{n_{\mathrm{p}}}=N \qquad (\text{又は、}\sum_i\overline{n_i}=N) \qquad (1715)$$

系の体積 V と粒子数 N が共に定数であるならば、系の内部エネルギー $U=E$ の変化 $\delta U=\delta E$ は系へ入った熱エネルギー δQ に等しい。故に、(1714)式より、

$$\delta Q=\delta U=\delta E=\delta\sum_i\varepsilon_i\overline{n_i}=\sum_i\varepsilon_i\delta\overline{n_i} \qquad (1716)$$

である。系へ熱エネルギー δQ が入った事による $\log_e W\{\overline{n_i}\}$ の変化は、

$$\delta\log_e W\{\overline{n_i}\}=\sum_i\frac{\partial\log_e W\{\overline{n_i}\}}{\partial\overline{n_i}}\bullet\delta\overline{n_i}$$

$$=\sum_i\log_e\frac{g_i}{n_i}\bullet\delta\overline{n_i}$$

[(1706)式の n_i へ $\overline{n_i}$ を使用した。]

$$=\sum_i\left(-\alpha+\beta\varepsilon_i\right)\delta\overline{n_i}$$

[(1711)式を利用した。]

$$=-\alpha\sum_i\delta\overline{n_i}+\beta\sum_i\varepsilon_i\delta\overline{n_i} \qquad (1717)$$

他方、(1715)式より、

$$\sum_i\delta\overline{n_i}=0 \qquad (1718)$$

であるので、(1717)式は、次の様になる。

$$\delta\log_e W\{\overline{n_i}\}=\beta\sum_i\varepsilon_i\delta\overline{n_i}=\beta\delta Q \qquad (1719)$$

[最後の等号は(1716)式を使用した。]

故に、

$$\beta=\frac{d\log_e W\{\overline{n_i}\}}{dQ} \qquad (1720)$$

を得る。他方、

$$dQ=TdS=Td\left(k_B\log_e W\{\overline{n_i}\}\right)$$

$$=k_BTd\log_e W\{\overline{n_i}\} \qquad (1721)$$

故に、(1720)式と(1721)式を比較して、

$$\beta=\frac{1}{k_BT} \tag{1722}$$

を得る。

我々は今しばらくは、ボルツマン粒子を考察する。(1713)式へ(1722)式を代入すると、(1715)式から次式を得る。

$$\sum_{\mathbf{p}}\overline{n_{\mathbf{p}}}=\sum_{\mathbf{p}}e^{\alpha}\bullet e^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}=N \tag{1723}$$

故に、

$$e^{\alpha}\sum_{\mathbf{p}}e^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}=N \tag{1724}$$

となり、

$$e^{\alpha}=\frac{N}{\sum_{\mathbf{p}}e^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}} \tag{1725}$$

を得る。(1725)式の分母 $\sum_{\mathbf{p}}e^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}$ は系を量子統計力学の正準集団（カノニカル　アンサンブル）と看做したときの、N 粒子系の1粒子分配関数 $Z(T,N,V)$ ［(613)式］である。

$$Z(T,N,V)\equiv\sum_{\mathbf{p}}e^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}} \qquad [(613)式] \tag{1726}$$

故に、

$$e^{\alpha}=\frac{N}{Z(T,N,V)} \tag{1727}$$

となる。或いは、

$$\alpha=\log_e N-\log_e Z(T,N,V) \tag{1728}$$

を得る。次に、(1725)式又は(1727)式を(1713)式に代入しよう。我々はボルツマン粒子の最も現実にありそうな分布数 $\overline{n_{\mathbf{p}}}$ として、次式を得る。

$$\overline{n_{\mathbf{p}}}=e^{\alpha}\bullet e^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}} \tag{1729}$$

$$=\frac{Ne^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}{\sum_{\mathbf{p}}e^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}} \tag{1730}$$

$$=\frac{Ne^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}{Z} \tag{1731}$$

これは我々が良く知っているボルツマン分布の式である。

<u>ラグランジュの未定係数 α の意味を探る。</u>

ラグランジュの未定係数 α の持つ物理的意味を考えるために、我々は古典的理想気体(classical ideal gas)の結果を参考にする。古典的理想気体の化学ポテンシャル μ の計算は、以前の節(§)22 化学ポテンシャルと化学平衡の(1261)式乃至(1277)式でなされた。最初にその概要を記す。

古典統計力学の正準集団に対して定義される分配関数(partition function)は次のようである。

$$Q_N(V,T)=\int_{\Gamma}\frac{1}{N!h^{3N}}e^{-\frac{H(q,p)}{k_BT}}d^{3N}qd^{3N}p$$

$$[(940)式、(1260)式] \tag{1732}$$

古典的理想気体のハミルトニアンは、

$$H(q,p)=\sum_{i=1}^{N}\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \qquad [(1263)式] \tag{1733}$$

である。分配関数 Q_N の計算結果は次の様である。

$$Q_N(V,T)=\int_{\mathrm{E}}\frac{1}{N!h^{3N}}e^{-\frac{1}{k_BT}\sum_{i=1}^{N}\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}}d^{3N}qd^{3N}p$$

$$[(1264)式] \tag{1734}$$

$$=\frac{V^N}{N!h^{3N}}\left(\int_0^{\infty}e^{-\frac{p^2}{2mk_BT}}\bullet 4\pi p^2dp\right)^N$$

$$[(1265)式] \tag{1735}$$

$$=\frac{1}{N!}\left\{V\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right\}^N \tag{1736}$$

$$=\frac{1}{N!}\left\{V\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right\}^N \tag{1737}$$

$$=\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \qquad [(1267)式] \tag{1738}$$

$$\equiv\frac{1}{N!}Q_1^N \tag{1739}$$

但し、ここで、

$$\hbar\equiv\frac{h}{2\pi} \qquad [(1268)式] \tag{1740}$$

$$\lambda\equiv\sqrt{\frac{h^2}{2\pi mk_BT}}=\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}} \qquad [(1269)式] \tag{1741}$$

である。尚、λ は長さの次元を持つ量で、熱的ド・ブロイ(de Broglie)波長と呼ばれるものである。

(1739)式で新たに導入された量 Q_1 は、古典的理想気体の系の一粒子分配関数である。

$$Q_1 \equiv V\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} = V\left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{1742}$$

(1742)式はi番目の粒子$(i=1,2,\cdots,N)$に対する計算式

$$Q_{1i} = \int_\Gamma \frac{1}{h^3} e^{-\frac{1}{k_B T}\cdot\frac{p_i^2}{2m}} d^3q_i d^3p_i$$

$$= \frac{V}{h^3}\int_0^\infty e^{-\frac{p_i^2}{2mk_BT}} \bullet 4\pi p_i^2 dp_i$$

$$= V\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} = V\left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} = Q_1 \tag{1743}$$

より求まる値でもある。それはiに依存しない。

古典的理想気体のヘルムホルツの自由エネルギーは、分配関数$Q_N(V,T)$へ上記の(1736)式乃至(1738)式を用いて、更に、スターリングの公式$\log_e N! = N\log_e N - N$を利用する事によって、次式の様に求まる。

$$F(N,V,T) = -k_B T \log_e Q_N(V,T)$$

[(956)式、(1271)式]　(1744)

$$= -k_B TN\left\{\log_e\left(\frac{V}{N\lambda^3}\right)+1\right\}$$

[(1274)式、(1275)式]　(1745)

$$= -k_B TN\left[\log_e\left\{\frac{V}{N}\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right\}+1\right] \tag{1746}$$

$$= -k_B TN\left[\log_e\left\{\frac{V}{N}\left(\frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)\right\}^{\frac{3}{2}}+1\right] \tag{1747}$$

$$= -k_B TN\left\{\log_e\left(\frac{Q_1}{N}\right)+1\right\} \tag{1748}$$

古典的理想気体の化学ポテンシャルμはヘルムホルツの自由エネルギー$F(N,V,T)$へ上記の(1745)式乃至(1748)式を代入して、次式の様に求まる。

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T}$$ [(1091)式、(1248)式]　(1749)

$$= k_B T \log_e\left(\frac{N}{V}\lambda^3\right)$$ [(1276)式]　(1750)

$$= k_B T \log_e\left\{\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}\right\} \tag{1751}$$

$$= k_B T \log_e\left\{\frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}\right\} \tag{1752}$$

$$= k_B T \log_e \frac{N}{Q_1} \tag{1753}$$

故に、

$$\alpha_{classical} \equiv \frac{\mu}{k_B T} = \log_e N - \log_e Q_1 \tag{1754}$$

を得る。Q_1は(1743)式[(1739)式]の一粒子分配関数であった。以前の節(§)20大正準集団の(1098)式で、我々はフューガサティ(fugacity) zを定義した。

$$z \equiv e^{\frac{\mu}{k_B T}}$$ [(1098)式]　(1755)

(1755)式のμは化学ポテンシャルであった。それは(1091)式乃至(1098)式の辺りを眺めれば明らかである。故に、(1754)式が使えて、

$$z \equiv e^{\frac{\mu}{k_B T}} = e^{\alpha_{classical}} \tag{1756}$$

となる。(1728)式αの式と(1754)式の$\alpha_{classical}$の式を較べてみよう。

$$\alpha = \log_e N - \log_e Z(T,N,V)$$ [(1728)式]　(1757)

$$\alpha_{classical} \equiv \frac{\mu}{k_B T} = \log_e N - \log_e Q_1$$

[(1754)式]　(1758)

(1757)式と(1758)式の両式は共に理想気体に対する式であるとは雖も、αは量子力学的粒子共に対するものであり、他方$\alpha_{classical}$は古典力学的粒子共に対するものである。Zは量子統計力学の正準集団の一粒子分配関数である。Q_1は古典統計力学の正準集団の一粒子分配関数である。両式は全く同じ式形をしている。$\alpha_{classical}$は化学ポテンシャル$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,N}$と

$$\alpha_{classical} = \frac{\mu}{k_B T} \tag{1759}$$

又は、

$$z \equiv e^{\frac{\mu}{k_B T}} = e^{\alpha_{classical}} \tag{1760}$$

の関係にある。両式が全く同じ式形をしている事を考えると、我々は量子力学的粒子共の関わるαも又$\alpha_{classical}$と同じ意味を持つと考えて、化学ポテンシャルμを用いて、

$$\alpha = \frac{\mu}{k_B T} \tag{1761}$$

又は、

$$e^\alpha = e^{\frac{\mu}{k_B T}} \equiv z \tag{1762}$$

と置くのが合理的であると思われる。(1762)式を用いる。(1691)式乃至(1693)式は次の様に書ける。

$$\overline{n_i}=\frac{g_i}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}-1}\qquad（ボース）\qquad[(1691)式]\quad(1763)$$

$$f_i=\frac{\overline{n_i}}{g_i}=\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}-1}\qquad（ボース）\qquad[(1692)式]\quad(1764)$$

$$\overline{n_p}=\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p-\mu}{k_BT}}-1}\qquad（ボース）\qquad[(1693)式]\quad(1765)$$

(1702)式乃至(1704)式は次の様に書ける。

$$\overline{n_i}=\frac{g_i}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}+1}\qquad（フェルミ）\qquad[(1702)式]\quad(1766)$$

$$f_i=\frac{\overline{n_i}}{g_i}=\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}+1}\qquad（フェルミ）[(1703)式]\quad(1767)$$

$$\overline{n_p}=\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p-\mu}{k_BT}}+1}\qquad（フェルミ）\qquad[(1704)式]\quad(1768)$$

(1711)式乃至(1713)式は次の様に書ける。

$$\overline{n_i}=\frac{g_i}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}}=g_ie^{-\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}\qquad（ボルツマン）$$

$$[(1711)式]\quad(1769)$$

$$f_i=\frac{\overline{n_i}}{g_i}=\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}}=e^{-\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}\qquad（ボルツマン）$$

$$[(1712)式]\quad(1770)$$

$$\overline{n_p}=\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_p-\mu}{k_BT}}}=e^{-\frac{\varepsilon_p-\mu}{k_BT}}\qquad（ボルツマン）$$

$$[(1713)式]\quad(1771)$$

<u>エントロピーSの計算</u>

量子統計力学の小正準集団（ミクロカノニカル　アンサンブル）のエントロピーSは(1661)式の定義と(1670)式の近似とから(1671)式の様に書けた

$$S=k_B\log_eW\{\overline{n_i}\}\qquad[(1671)式]\quad(1772)$$

ボース気体の場合

(1683)式を(1772)式に代入する。そして、その際n_iを(1691)式[(1763)式]の$\overline{n_i}$で置き換える。そのとき、式は次の様になる。

$$\frac{S}{k_B}=\log_eW\{\overline{n_i}\}$$

$$=\sum_i\left\{\left(\overline{n_i}+g_i\right)\log_e\left(\overline{n_i}+g_i\right)-\overline{n_i}\log_e\overline{n_i}-g_i\log_eg_i\right\}$$

$$=\sum_i\left\{\overline{n_i}\log_e\left(\overline{n_i}+g_i\right)+g_i\log_e\left(\overline{n_i}+g_i\right)\right.$$
$$\left.-\overline{n_i}\log_e\overline{n_i}-g_i\log_eg_i\right\}$$

$$=\left\{\overline{n_i}\log_e\frac{\left(\overline{n_i}+g_i\right)\overline{n_i}}{\overline{n_i}}+g_i\log_e\frac{\left(\overline{n_i}+g_i\right)g_i}{g_i}\right.$$
$$\left.-\overline{n_i}\log_e\overline{n_i}-g_i\log_eg_i\right\}$$

$$=\sum_i\left\{\overline{n_i}\log_e\left(1+\frac{g_i}{\overline{n_i}}\right)+\overline{n_i}\log_e\overline{n_i}+g_i\log_e\left(1+\frac{\overline{n_i}}{g_i}\right)\right.$$
$$\left.+g_i\log_eg_i-\overline{n_i}\log_e\overline{n_i}-g_i\log_eg_i\right\}$$

$$=\sum_i\left\{\overline{n_i}\log_e\left(1+\frac{g_i}{\overline{n_i}}\right)+g_i\log_e\left(1+\frac{\overline{n_i}}{g_i}\right)\right\}\qquad(1773)$$

故に、ボース気体のエントロピーの式、

$$S=k_B\sum_i\left\{\overline{n_i}\log_e\left(1+\frac{g_i}{\overline{n_i}}\right)+g_i\log_e\left(1+\frac{\overline{n_i}}{g_i}\right)\right\}\qquad(1774)$$

（ボース）

を得る。$\overline{n_i}$は(1691)式又は(1763)式であった。

フェルミ気体の場合

(1694)式を(1772)式に代入する。そして、その際n_iを(1702)式[(1766)式]の$\overline{n_i}$で置き換える。そのとき、式は次の様になる。

$$\frac{S}{k_B}=\log_eW\{\overline{n_i}\}$$

$$=\sum_i\left\{g_i\log_eg_i-\overline{n_i}\log_e\overline{n_i}-\left(g_i-\overline{n_i}\right)\log_e\left(g_i-\overline{n_i}\right)\right\}$$

$$=\sum_i\left\{g_i\log_eg_i-\overline{n_i}\log_e\overline{n_i}-g_i\log_e\left(g_i-\overline{n_i}\right)\right.$$
$$\left.+\overline{n_i}\log_e\left(g_i-\overline{n_i}\right)\right\}$$

$$=\sum_i\left\{g_i\log_eg_i-\overline{n_i}\log_e\overline{n_i}-g_i\log_e\frac{\left(g_i-\overline{n_i}\right)g_i}{g_i}\right.$$
$$\left.+\overline{n_i}\log_e\frac{\left(g_i-\overline{n_i}\right)\overline{n_i}}{\overline{n_i}}\right\}$$

$$=\sum_i\left\{g_i\log_e g_i-\overline{n_i}\log_e\overline{n_i}-g_i\log_e\left(1-\frac{\overline{n_i}}{g_i}\right)\right.$$

$$\left.-g_i\log_e g_i+\overline{n_i}\log_e\left(\frac{g_i}{\overline{n_i}}-1\right)+\overline{n_i}\log_e\overline{n_i}\right\}$$

$$=\sum_i\left\{\overline{n_i}\log_e\left(\frac{g_i}{\overline{n_i}}-1\right)-g_i\log_e\left(1-\frac{\overline{n_i}}{g_i}\right)\right\} \qquad (1775)$$

故に、フェルミ気体のエントロピーの式、

$$S=k_B\sum_i\left\{\overline{n_i}\log_e\left(\frac{g_i}{\overline{n_i}}-1\right)-g_i\log_e\left(1-\frac{\overline{n_i}}{g_i}\right)\right\} \qquad (1776)$$

（フェルミ）

を得る。$\overline{n_i}$ は(1702)式又は(1766)式であった。

ボルツマン気体の場合

(1705)式を(1772)式へ代入する。そして、その際 n_i を(1711)式[(1769)式]の $\overline{n_i}$ で置き換える。そのとき、式は次の様になる。

$$\frac{S}{k_B}=\log_e W\{\overline{n_i}\}$$

$$=\sum_i\left(\overline{n_i}\log_e g_i-\overline{n_i}\log_e\overline{n_i}+\overline{n_i}\right)$$

$$=\sum_i\overline{n_i}\left(\log_e\frac{g_i}{\overline{n_i}}+1\right) \qquad (1777)$$

$$=\sum_i\overline{n_i}\log_e\frac{g_i}{\overline{n_i}} \qquad \left(\text{for}\quad \frac{g_i}{\overline{n_i}}>>1\right) \qquad (1778)$$

(1778)式は希薄ボソン気体の条件の式であるが、気体の温度 T が大きいときには、利用できるエネルギー状態の数（i の大きな値まで、）が非常に大きくなる。そして、粒子共はこの大きな数の状態に渡って拡がって分布するので、 $\frac{g_i}{\overline{n_i}}>>1$ となる。故に、ボルツマン気体のエントロピーの式、

$$S=k_B\sum_i\overline{n_i}\log_e\frac{g_i}{\overline{n_i}} \qquad (\text{ボルツマン}) \qquad (1779)$$

を得る。$\overline{n_i}$ は(1711)式又は(1769)式であった。

ボース気体のエントロピー S を表わす式の(1774)式と、フェルミ気体のエントロピー S を表わす式の(1776)式と、ボルツマン気体のエントロピー S を表わす式の(1779)式は、それぞれ、又、次の様により明瞭に書く事が出来る。

ボース気体の場合

ボース気体の場合には、

$$\overline{n}_i=\frac{g_i}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}-1} \qquad [(1763)\text{式}] \quad (1780)$$

であるので、

$$\frac{g_i}{\overline{n}_i}=e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}-1 \qquad (1781)$$

となり、

$$1+\frac{g_i}{\overline{n}_i}=e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}} \qquad (1782)$$

である。故に、

$$\log_e\left(1+\frac{g_i}{\overline{n}_i}\right)=\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT} \qquad (1783)$$

を得る。又、(1780)式より、

$$\frac{\overline{n}_i}{g_i}=\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}-1} \qquad (1784)$$

であるので、

$$1+\frac{\overline{n}_i}{g_i}=\frac{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}-1+1}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}-1}$$

$$=\frac{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}-1}$$

$$=\frac{1}{1-\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}}} \qquad (1785)$$

である。故に、

$$\log_e\left(1+\frac{\overline{n}_i}{g_i}\right)=-\log_e\left(1-e^{\frac{\mu-\varepsilon_i}{k_BT}}\right) \qquad (1786)$$

を得る。(1780)式と(1783)式と(1786)式をボース気体のエントロピーの式の(1774)式へ代入する。結果は次の様になる。

$$S=k_B\sum_i\left[\overline{n}_i\log_e\left(1+\frac{g_i}{\overline{n}_i}\right)+g_i\log_e\left(1+\frac{\overline{n}_i}{g_i}\right)\right]$$

[(1774)式]

$$=k_B\sum_i g_i\left[\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}-1}\bullet\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}-\log_e\left(1-e^{\frac{\mu-\varepsilon_i}{k_BT}}\right)\right]$$

(1787)

ここで、

$$z=e^{\frac{\mu}{k_BT}} \qquad [(1762)式] \quad (1788)$$

$$\beta=\frac{1}{k_BT} \qquad [(1722)式] \quad (1789)$$

を利用すると、式は更に、次の様に書ける。

$$=k_B\sum_i g_i\left[\frac{\beta\varepsilon_i-\log_e z}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon_i}-1}-\log_e\left(1-ze^{-\beta\varepsilon_i}\right)\right] \qquad (1790)$$

フェルミ気体の場合

フェルミ気体の場合には、

$$\bar{n}_i=\frac{g_i}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}+1} \qquad [(1766)式] \quad (1791)$$

であるので、

$$\frac{g_i}{\bar{n}_i}=e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}+1 \qquad (1792)$$

となり、

$$\frac{g_i}{\bar{n}_i}-1=e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}} \qquad (1793)$$

である。故に、

$$\log_e\left(\frac{g_i}{\bar{n}_i}-1\right)=\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT} \qquad (1794)$$

を得る。 又、

$$\frac{\bar{n}_i}{g_i}=\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}+1} \qquad (1795)$$

であるので、

$$1-\frac{\bar{n}_i}{g_i}=\frac{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}+1-1}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}+1}$$

$$=\frac{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}+1}$$

$$=\frac{1}{1+\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}}} \qquad (1796)$$

である。故に、

$$\log_e\left(1-\frac{\bar{n}_i}{g_i}\right)=-\log_e\left(1+e^{\frac{\mu-\varepsilon_i}{k_BT}}\right) \qquad (1797)$$

を得る。(1791)式と(1795)式と(1797)式を、フェルミ気体のエントロピーの式の(1776)式へ代入する。結果は次の様になる。

$$S=k_B\sum_i\left[\bar{n}_i\log_e\left(\frac{g_i}{\bar{n}_i}-1\right)-g_i\log_e\left(1-\frac{\bar{n}_i}{g_i}\right)\right]$$

[(1776)式]

$$=k_B\sum_i g_i\left[\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}+1}\bullet\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}+\log_e\left(1+e^{\frac{\mu-\varepsilon_i}{k_BT}}\right)\right] \qquad (1798)$$

そして、ここで、再び

$$z=e^{\frac{\mu}{k_BT}} \qquad [(1762)式] \quad (1799)$$

$$\beta=\frac{1}{k_BT} \qquad [(1722)式] \quad (1800)$$

を利用すると、式は更に、次の様に書ける。

$$=\sum_i g_i\left[\frac{\beta\varepsilon_i-\log_e z}{z^{-1}e^{\beta\varepsilon_i}+1}+\log_e\left(1+ze^{-\beta\varepsilon_i}\right)\right] \qquad (1801)$$

ボルツマン気体の場合

ボルツマン気体の場合は、

$$\bar{n}_i=g_ie^{-\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}} \qquad [(1769)式] \quad (1802)$$

であるので、

$$\frac{g_i}{\bar{n}_i}=e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}} \qquad (1803)$$

である。故に、

$$\log_e\frac{g_i}{\bar{n}_i}=\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT} \qquad (1804)$$

を得る。(1802)式と(1804)式を、ボルツマン気体のエントロピーの式の(1779)式へ代入する。結果は次の様になる。

$$S=k_B\sum_i\bar{n}_i\log_e\frac{g_i}{\bar{n}_i} \qquad [(1779)式]$$

$$=k_B\sum_i g_ie^{-\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}\bullet\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}$$

$$=k_Be^{\frac{\mu}{k_BT}}\sum_i g_ie^{-\frac{\varepsilon_i}{k_BT}}\bullet\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT} \qquad (1805)$$

ここで、再び、

$$z=e^{\frac{\mu}{k_BT}} \qquad [(1762)式] \quad (1806)$$

$$\beta=\frac{1}{k_BT} \qquad [(1722)式] \quad (1807)$$

を利用すると、式は更に、次の様に書ける。

$$=k_B z\sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}\left(\beta\varepsilon_i-\log_e z\right) \tag{1808}$$

系のエントロピーSを表わす式であるところの、ボース気体の(1774)式[(1773)式]、フェルミ気体の(1776)式[(1775)式]、ボルツマン気体の(1779)式[(1778)式]、又は、同じ事であるが、表現が違うところの、ボース気体の(1790)式[(1787)式]、フェルミ気体の(1801)式[(1798)式]、ボルツマン気体の(1808)式[(1805)式]、これ等の方程式共の有効性は、次式の仮定に依存する。

$$\overline{n_i^2}-\overline{n}_i^2 \ll \overline{n}_i^2 \tag{1809}$$

この式は図１に示した様に、１粒子エネルギー準位スペクトルを準位群（セル、細胞）$i=1,2,\cdots$ 共へ分割したときの各セル中の粒子共の占有数の平均二乗揺らぎが小さい事を仮定するものである。この式の証明には大正準集団（グランドカノニカル　アンサンブル）の理論が有効である。しかし、ここでは証明はしない。

ボース気体に対する(1691)式[(1693)式]、フェルミ気体に対する(1702)式[(1704)式]、ボルツマン気体に対する(1711)式[(1713)式]とエネルギーEと全粒子数Nとに対する束縛条件の(1714)式と(1715)式とから、それぞれの統計に対するz

$$z=e^{\alpha}=e^{\frac{\mu}{k_BT}} \qquad [(1762)式] \tag{1810}$$

の値をNを用いて表わす事が出来る。そして、このNで表わされたzをボース気体の(1790)式、フェルミ気体の(1801)式、ボルツマン気体の(1808)式へ代入する。すると、それぞれの統計に対する理想気体のエントロピーSの値が求まる。そして、我々はこれより、それぞれの統計に対する理想気体の総てのその他の熱力学的関数共を決定する事が出来る。

次に、我々は今上で言葉で述べて来た事をボルツマン気体に就いて明瞭に計算してみる。ボルツマン気体の場合、

$$\overline{n_i}=g_i e^{\alpha-\beta\varepsilon_i} \qquad [(1711)式] \tag{1811}$$

$$=g_i e^{-\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}} \qquad [(1769)式] \tag{1812}$$

$$=g_i z e^{-\beta\varepsilon_i}$$

$$[(1762)式、(1810)式参照] \tag{1813}$$

である。これを束縛条件(1645)式[(1715)式]

$$\sum_i \overline{n_i}=N \qquad [(1645)式、(1715)式] \tag{1814}$$

へ代入する。次の様に計算される。

$$N=z\sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \tag{1815}$$

$$=z\sum_{\mathbf{p}} e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}} \tag{1816}$$

$$=z\sum_{\mathbf{p}} e^{-\beta\cdot\frac{\mathbf{p}^2}{2m}} \tag{1817}$$

(1817)式の、$\mathbf{p}$に渡る和は積分によって置き換えられる事が出来る。

$$\sum_{\mathbf{p}}\to\frac{V}{h^3}\int d^3p \qquad [(1632)式] \tag{1818}$$

その詳しい説明は(1628)式乃至(1632)式の辺りでなされている。故に、(1817)式は次の様に続く。

$$N=\frac{zV}{h^3}\int e^{-\frac{\beta}{2m}p^2}d^3p$$

$$=\frac{zV}{h^3}\int_0^\infty 4\pi p^2 e^{-\frac{\beta}{2m}p^2}dp \tag{1819}$$

ここで、数学の積分公式の

$$\int_0^\infty p^2 e^{-\alpha p^2}dp=\frac{\sqrt{\pi}}{4\alpha^{3/2}} \tag{1820}$$

を利用する。(1819)式[(1817)式]は、次の様に続く。

$$N=\frac{4\pi zV}{h^3}\bullet\frac{\sqrt{\pi}}{4\left(\frac{\beta}{2m}\right)^{3/2}}$$

$$=\frac{zV}{\hbar^3}\bullet\frac{1}{(2\pi)^3}\bullet\sqrt{\pi^3}\bullet\left(2mk_BT\right)^{3/2}$$

$$=zV\bullet\left(\frac{\sqrt{\pi 2mk_BT}}{\hbar 2\pi}\right)^3$$

$$=zV\bullet\left(\sqrt{\frac{2\pi mk_BT}{4\pi^2\hbar^2}}\right)^3$$

$$=zV\bullet\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$$=\frac{zV}{\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}\right)^{\frac{3}{2}}}=\frac{zV}{\lambda^3} \tag{1821}$$

但し、ここで、

$$\lambda=\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}} \tag{1822}$$

と置いている。λは長さの次元を持つ量である。

ド・ブロイ(de Broglie)の物質波の波長λは、粒子の運動量をp、質量をm、粒子の速さをvとすると、

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{2\pi\hbar}{mv} \tag{1823}$$

で与えられる。粒子のエネルギー（熱エネルギー）が $k_B T$ 程度のとき、

$$\frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2}mv^2 = k_B T \tag{1824}$$

である。故に、

$$v = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \tag{1825}$$

であり、

$$mv = \sqrt{2mk_B T} \tag{1826}$$

である。これを(1823)式へ代入すると、ド・ブロイ波長は

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2mk_B T}} = \sqrt{\frac{2\pi^2\hbar^2}{mk_B T}} = \sqrt{\pi} \bullet \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}} \tag{1827}$$

となり、係数 $\sqrt{\pi}$ 程度の違いで、(1822)式と一致する。

故に、(1822)式の λ は、エネルギー $k_B T$ を持つ、質量 m の一粒子のド・ブロイ波長程度の長さである。我々はこれを熱波長(thermal wavelength)と呼ぶ。

(1821)式より、

$$z = \frac{N}{V}\lambda^3 = \frac{\lambda^3}{\left(\frac{V}{N}\right)} \equiv \frac{\lambda^3}{v} \tag{1828}$$

を得る。但し、ここでの v は比体積 $v = V/N$ である。(1822)式より、

$$z = \frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{1829}$$

でもある。こうして、我々は今、ボルツマン気体に対して z の値を N を用いて表わす事が出来た。(1810)式の直ぐ下で説明した様に、N で表わした z をボルツマン気体の(1808)式へ代入すると、理想ボルツマン気体のエントロピー S の値が求まる事となる。それには次の式を使う。

$$S = k_B z \sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}\left(\beta\varepsilon_i - \log_e z\right) \quad [(1808)式] \tag{1830}$$

$$= k_B z \sum_{\mathbf{p}} e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}}\left(\beta\varepsilon_{\mathbf{p}} - \log_e z\right) \tag{1831}$$

(1831)式の計算を進める為には、その前に、我々はもう 1 つの束縛条件(1644)式[(1714)式]の計算をして置く必要がある。

$$\sum_i \varepsilon_i \overline{n_i} = E \quad [(1714)式] \tag{1832}$$

ボルツマン気体の場合

$$\overline{n_i} = g_i z e^{-\beta\varepsilon_i} \quad [(1813)式] \tag{1833}$$

であったので、これを(1832)式へ代入する。次の様に計算される。

$$E = z\sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \tag{1834}$$

$$= z\sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}} \tag{1835}$$

$$= z\sum_{\mathbf{p}} \frac{\mathbf{p}^2}{2m} e^{-\beta\bullet\frac{\mathbf{p}^2}{2m}} \tag{1836}$$

$$= \frac{zV}{h^3}\int \frac{p^2}{2m} e^{-\frac{\beta}{2m}p^2} d^3p \tag{1837}$$

$$= \frac{zV}{h^3}\int_0^\infty 4\pi p^2 \left(\frac{p^2}{2m}\right) e^{-\frac{\beta}{2m}p^2} dp \tag{1838}$$

但し、ここで、(1836)式の $\mathbf{p}$ に渡る和は、次の積分で置き換えた。

$$\sum_{\mathbf{p}} \to \frac{V}{h^3}\int d^3p \quad [(1632)式、(1818)式] \tag{1839}$$

次に、ここで、数学の積分の公式の

$$\int_0^\infty p^4 e^{-\alpha p^4} dp = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\alpha^{5/2}} \tag{1840}$$

を利用する。(1838)式は、次の様に続く。

$$E = \frac{zV}{h^3} \bullet \frac{2\pi}{m} \bullet \frac{3\sqrt{\pi}}{8\left(\frac{\beta}{2m}\right)^{5/2}}$$

$$= \frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{\hbar^3} \bullet \frac{1}{(2\pi)^3} \bullet \frac{2\pi}{m} \bullet \frac{3}{8}\pi^{\frac{1}{2}} \bullet \left(2mk_B T\right)^{\frac{5}{2}}$$

[(1829)式を代入した。]

$$= N\left(4\pi\hbar^2\right)^{\frac{3}{2}} \bullet \frac{1}{\hbar^3} \bullet \frac{1}{(2\pi)^2} \bullet \frac{1}{m} \bullet \frac{3}{8}\pi^{\frac{1}{2}} \bullet \left(2mk_B T\right)$$

$$= \frac{3}{2}Nk_B T \bullet \pi^{\left(\frac{3}{2}-2+\frac{1}{2}\right)} \bullet \hbar^{(3-3)}$$

$$= \frac{3}{2}Nk_B T \tag{1841}$$

これは古典理想気体の場合に良く知られた式である。ボルツマン気体は実在しない物理系であって、ボース気体とフェルミ気体が高温において示す性質を表わしている事に留意すべきである。

(1834)式と(1835)式と(1841)式から、結局、

$$E = z\sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \quad [(1834)式] \tag{1842}$$

$$= z\sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}} \qquad [(1835)\text{式}] \quad (1843)$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T \qquad [(1841)\text{式}] \quad (1844)$$

を得た。又、(1815)式と(1816)式から、

$$N = z\sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i} \qquad [(1815)\text{式}] \quad (1845)$$

$$= z\sum_{\mathbf{p}} e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}} \qquad [(1816)\text{式}] \quad (1846)$$

であった。故に、(1830)式[(1831)式]の理想ボルツマン気体のエントロピーは、

$$S = k_B z\sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}\left(\beta\varepsilon_i - \log_e z\right) \qquad [(1830)\text{式}] \quad (1847)$$

$$= k_B\beta\left(z\sum_i \varepsilon_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}\right) - k_B\left(z\sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}\right)\log_e z \qquad (1848)$$

$$= k_B z\sum_{\mathbf{p}} e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}}\left(\beta\varepsilon_{\mathbf{p}} - \log_e z\right) \qquad [(1831)\text{式}] \quad (1849)$$

$$= k_B\beta\left(z\sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}}\right) - k_B\left(z\sum_{\mathbf{p}} e^{-\beta\varepsilon_{\mathbf{p}}}\right)\log_e z \qquad (1850)$$

$$= k_B\beta E - k_B N\log_e z \qquad (1851)$$

$$= k_B \bullet \frac{1}{k_B T} \bullet \frac{3}{2} N k_B T - k_B N \log_e\left[\frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

$$= \frac{3}{2} N k_B - k_B N \log_e\left[\frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}\right] \qquad (1852)$$

と成る。但し、ここで、(1829)式を利用した。(1852)式をザクール・テトロード(Sackur－Tetrode)の方程式と言う。

理想ボルツマン気体の状態方程式は次式から求まる。

$$T\left(\frac{\partial S(E,V)}{\partial V}\right)_E = P \qquad [(750)\text{式}] \quad (1853)$$

(1852)式から、

$$\left(\frac{\partial S(E,V)}{\partial V}\right)_E = -k_B N \bullet \frac{1}{\left\{\frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}\right\}} \bullet \left\{-\frac{N}{V^2}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}\right\}$$

$$= \frac{k_B N}{V} \qquad (1854)$$

である。故に、

$$T\left(\frac{\partial S(E,V)}{\partial V}\right)_E = \frac{k_B N T}{V} = P \qquad (1855)$$

となり、状態方程式

$$PV = N k_B T \qquad (1856)$$

を得る。

ボルツマン気体のエントロピーの式(1852)式は、熱力学第３法則を満足しない。しかし、この事は問題ではない。何故ならば、ボルツマン気体は実在する物理系では無いからである。ボルツマン気体はボース気体とフェルミ気体が高温において、収斂するところの方向への唯一のモデルであるからである。熱力学第３法則は量子力学の一般的原理から自動的に出て来る結果ではない。それは系の基底状態付近の性質に依存する。

ボース気体とフェルミ気体のエントロピーや、それぞれの気体の状態方程式共を含めて、理想気体の総てのその他の熱力学的関数共は、今我々が上で、ボルツマン気体に対して明瞭に行ったと類似した仕方によって計算する事が出来る。即ち、我々が(1810)式の直ぐ上５行目から直ぐ下７行目辺りにかけて述べた様に、ボース気体に対する(1691)式[(1693)式]、フェルミ気体に対する(1702)式[(1704)式]とエネルギーEと全粒子数Nとに対する束縛条件の(1714)式と(1715)式とから、それぞれの統計に対するzの値をNを用いて表わし、そして、このNで表わされたzをボース気体の(1790)式、フェルミ気体の(1801)式へ代入する。すると、それぞれの統計に対する理想気体のエントロピーSの値が求まる。そして、我々はこれより、それぞれの統計に対する理想気体の総てのその他の熱力学的関数共を決定する事が出来る。しかし、その仕方は繁雑である。そして、それ等は大正準集団の取り扱いでより都合良く議論する事が出来る。

§30　正準集団で扱かう理想気体

この節(§)の議論は、K.Huang 著“Statistical Mechanics”の第１版（旧版）と第２版（新版）に負う所が多い。

量子統計力学の正準集団（カノニカル　アンサンブル）の一般的議論は、以前の節(§9)でなされている。全世界の中から部分系のみを抜き出して作った閉じた孤立系は純粋状態(pure state)であって、１つの状態ベクトル$|\Phi\rangle$を持つ。この孤立部分系は体積V、粒子数Nの多体系である。この多体系のハミルトニアンをH、この多体系の固有状態ベクトルを$|\psi_\alpha\rangle$、そして、その対応する多体系のエネルギー固有値をE_αとする。

$$H|\psi_\alpha\rangle = E_\alpha|\psi_\alpha\rangle \qquad [(545)\text{式、}(574)\text{式}] \quad (1857)$$

である。αは多体系の固有状態を区別する量子数であ

る。後この量子数αは、N粒子系の注目する１粒子が他の粒子共から受ける相互作用ポテンシャルをその他粒子共による平均場ポテンシャルで置き換え、多粒子系を１粒子近似のハミルトニアンに直して考察するとき、１粒子準位の各エネルギー準位ε_{p}を、それぞれ何個の粒子n_{p}が占有しているかで、多体系の状態を表示するところの粒子数表示を用いて表わす事が出来る。このとき、

$$\alpha=\{n_{\mathrm{p}}\} \tag{1858}$$

である。$\mathbf{p}$は１粒子状態の粒子の運動量である。

次に我々は、その部分系を温度Tの大きな熱浴に接して相互作用させるものとする。このとき、部分系は熱浴とエネルギーの遣り取りをしながら、温度Tの熱平衡状態に至る。このとき部分系は混合状態(mixed state、nonpure state)にある。そして、この様な部分系の微視的状態の集合は正準集団（カノニカル　アンサンブル）を構成する。

正準集団（カノニカル　アンサンブル）の量子統計力学的分配関数(partition function、状態和 sum over states)は次式で定義される。

$$Z(T,N,V)=\sum_{n}e^{-\frac{E_n}{k_BT}} \qquad [(613)式] \tag{1859}$$

量子統計力学の正準集団と熱力学的量との関係は分配関数$Z(T,N,V)$が分かれば全て求まる。

ヘルムホルツの自由エネルギー

$$F(T,N,V)=-k_BT\log_e Z(T,N,V) \qquad [(623)式] \tag{1860}$$

内部エネルギー

$$U(T,N,V)=k_BT^2\left(\frac{\partial \log_e Z(T,N,V)}{\partial T}\right)_{V,N} \qquad [(624)式] \tag{1861}$$

圧力

$$P(T,N,V)=k_BT\left(\frac{\partial \log_e Z(T,N,V)}{\partial V}\right)_{T,N} \qquad [(625)式] \tag{1862}$$

エントロピー

$$S=k_BT\left(\frac{\partial \log_e Z(T,N,V)}{\partial T}\right)_{V,N}+k_B\log_e Z(T,N,V) \qquad [(626)式] \tag{1863}$$

である。

我々は今、N個の相互作用のない、スピンを持たない自由粒子共から成る量子力学的理想気体（ボース系と、フェルミ系と、ボルツマン系）を考察している。初めに、理解の為に、前節(§)の(1622)式乃至(1635)式の辺りをもう一度眺めるべきである。(1859)式と(1858)式に従がえば、理想気体の分配関数(partition function、状態和 sum over states)は次式によって与えられる。

$$Z_N(T,V)\equiv Z(T,N,V)=\sum_{\{n_{\mathrm{p}}\}}g\{n_{\mathrm{p}}\}e^{-\frac{E\{n_{\mathrm{p}}\}}{k_BT}} \tag{1864}$$

占有状態$\{n_{\mathrm{p}}\}$に対応する系の全エネルギー$E\{n_{\mathrm{p}}\}$と、全粒子数（占有数）Nは、それぞれ

$$E\{n_{\mathrm{p}}\}=\sum_{\mathrm{p}}\varepsilon_{\mathrm{p}}n_{\mathrm{p}} \tag{1865}$$

$$N=\sum_{\mathrm{p}}n_{\mathrm{p}} \tag{1866}$$

である。(1858)式又は$\sum_{\{n_{\mathrm{p}}\}}$が示している様に、$\{n_{\mathrm{p}}\}$は$N$粒子多体系の量子数に当たるので、多体系のエネルギー準位に対応して色々な占有状態が在る。$g\{n_{\mathrm{p}}\}$は占有状態$\{n_{\mathrm{p}}\}$に対応している状態共の数である。スピンを持たないボース系粒子共とフェルミ系粒子共とボルツマン系粒子共に対して許されるn_{p}の値は、次の様である。

$$n_{\mathrm{p}}=\begin{cases}0,1,2,3,\cdots & \text{(ボース粒子共とボルツマン粒子共)}\\ 0,1 & \text{(フェルミ粒子共)}\end{cases} \tag{1867}$$

ボース粒子共とフェルミ粒子共はどちらも量子力学的粒子共であるので、それ等は非識別性（非弁別性）である。故に、運動量$\mathbf{p}$の状態に何個の粒子共が占有しているか、だけを問題にすれば良い。故に、$\{n_{\mathrm{p}}\}$に対応している状態の数は

$$g\{n_{\mathrm{p}}\}=1 \quad \text{(ボース粒子共、フェルミ粒子共)} \tag{1868}$$

である。

他方、ボルツマン粒子共は古典力学的粒子共であるので、互いに識別（弁別）可能である。故に、運動量$\mathbf{p}$の状態をn_{p}個の粒子が占有していたとしても、N個の

全粒子共の内、どの粒子が占拠しているかによって、系の状態は異なると看做さなければならない。この様な場合の$\{n_p\}$に対応する状態の数$g\{n_p\}$の数え方は、既に、(1637)式乃至(1639)式辺りの①、②、③で議論している。

N個の異なるものからn_{p_1}個ずつ取った組の数（組合わせの数）は、

$$ {}_N C_{n_{p_1}} = \frac{N!}{\left(N-n_{p_1}\right) n_{p_1}!} \qquad [(1637)式] \quad (1869)$$

である。次に、残りの$N-n_{p_2}$個の異なるものからn_{p_2}個ずつ取った組の数（組合わせの数）は、

$$ {}_{N-n_{p_1}} C_{n_{p_2}} = \frac{\left(N-n_{p_1}\right)}{\left(N-n_{p_1}-n_{p_2}\right) n_{p_2}!} \qquad (1870)$$

である。更に残りの$N-n_{p_1}-n_{p_2}$個の異なるものからn_{p_3}個ずつ取った組の数（組合わせの数）は、

$$ {}_{N-n_{p_1}-n_{p_2}} C_{n_{p_3}} = \frac{\left(N-n_{p_1}-n_{p_2}\right)}{\left(N-n_{p_1}-n_{p_2}-n_{p_3}\right) n_{p_3}!} \qquad (1871)$$

である。更に、云々。故に、ボルツマン粒子共の占有状態$\{n_p\}$のみに注目したときの状態数は

$$\left({}_N C_{n_{p_1}}\right)\bullet\left({}_{N-n_{p_1}} C_{n_{p_2}}\right)\bullet\left({}_{N-n_{p_1}-n_{p_2}} C_{n_{p_3}}\right)\bullet\cdots$$

$$= \frac{N!}{\prod_p \left(n_p!\right)} \qquad [(1639)式] \quad (1872)$$

となる。しかし、我々は(1639)式の直ぐ下で説明した③の説明の「正しいボルツマン計数法」(correct Boltzmann counting)の規則（$N!$で割る）に従がわなければならない。こうして、ボルツマン粒子共に対しては$\{n_p\}$に対応する状態の数は、

$$ g\{n_p\} = \frac{1}{N!}\left(\frac{N!}{\prod_p \left(n_p!\right)}\right) \qquad （ボルツマン粒子共）$$

$$(1873)$$

である。

我々は初めに、ボルツマン気体の分配関数を計算する。(1864)式と(1865)式と(1866)式と(1873)式から、

$$ Z_N(T,V) = \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum_p n_p = N}} g\{n_p\} e^{-\frac{E\{n_p\}}{k_B T}} \qquad [(1864)式]$$

$$ = \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum_p n_p = N}} \frac{1}{N!}\left(\frac{N!}{\prod_p \left(n_p!\right)}\right) e^{-\frac{1}{k_B T}\bullet \sum_p \varepsilon_p n_p}$$

$$ = \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum_p n_p = N}} \left(\frac{1}{n_{p_1}!} e^{-\frac{\varepsilon_{p_1} n_{p_1}}{k_B T}} \bullet \frac{1}{n_{p_2}!} e^{-\frac{\varepsilon_{p_2} n_{p_2}}{k_B T}} \bullet \frac{1}{n_{p_3}!} e^{-\frac{\varepsilon_{p_3} n_{p_3}}{k_B T}} \bullet\cdots\right)$$

$$ = \sum_{\substack{(n_0,n_1,n_2,\cdots) \\ \sum_i n_i = N}} \left(\frac{e^{-\frac{\varepsilon_0 n_0}{k_B T}}}{n_0!} \bullet \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1 n_1}{k_B T}}}{n_1!} \bullet \frac{e^{-\frac{\varepsilon_2 n_2}{k_B T}}}{n_2!} \bullet\cdots\right) \qquad (1874)$$

但し、$n_0,n_1,n_2,\cdots$の各々は、組$\left(n_0,n_1,n_2,\cdots\right)$に対して、$\sum_i n_i = N$の条件の下で、それぞれが$0,1,2,3,\cdots$を取る。

$\sum_{(n_0,n_1,n_2,\cdots)}$は$\left(n_0,n_1,n_2,\cdots\right)$の組の組合わせに就いて上の条件下の和を取る。

数学の多項定理(multinomial theorem)によると、Nが正の整数であるとき、

$$ (a+b+c+\cdots+f)^N = \sum_{\substack{(p,q,r,\cdots,t) \\ p+q+r+\cdots+t=N}} \frac{N!}{p!q!r!\cdots t!} a^p b^q c^r \cdots f^t$$

$$(1875)$$

である。ここで、$\sum_{\substack{(p,q,r,\cdots,t) \\ p+q+r+\cdots+t=N}}$は

$$ p+q+r+\cdots+t=N \qquad (1876)$$

の条件下で総ての$(p,q,r,\cdots,t)$の組についての和を取る事を表わす。今、ここで、

$$ a \equiv e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}}, b \equiv e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}}, c \equiv e^{-\frac{\varepsilon_2}{k_B T}}, \cdots \qquad (1877)$$

$$ p \equiv n_0, q \equiv n_1, r \equiv n_2, \cdots \qquad (1878)$$

と置き、(1874)式の計算を続ける。結果は次の様になる。

$$ Z_N(T,V) = \frac{1}{N!}\left(e^{-\frac{\varepsilon_0}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}} + \cdots\right)^N$$

$$[(1864)式、(1874)式] \quad (1879)$$

$$ = \frac{1}{N!}\left(\sum_p e^{-\frac{1}{k_B T}\bullet \frac{p^2}{2m}}\right)^N \qquad (1880)$$

$$=\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{h^3}\int_0^\infty 4\pi p^2 e^{-\frac{1}{k_BT}\cdot\frac{p^2}{2m}}dp\right)^N \tag{1881}$$

ここでは、(1632)式に従がって、pに渡る和を積分に置き換えた。

$$\sum_{\mathbf{p}}\to\frac{V}{h^3}\int d^3p \qquad [(1632)式] \tag{1882}$$

次に、数学の積分の公式

$$\int_0^\infty p^2 e^{-\alpha p^2}dp=\frac{\sqrt{\pi}}{4\alpha^{3/2}} \qquad [(1820)式] \tag{1883}$$

を利用する。(1881)式は次の様に続く。

$$Z_N(T,V)=\frac{1}{N!}\left(\frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty p^2 e^{-\frac{1}{2mk_BT}p^2}dp\right)^N$$

$$=\frac{1}{N!}\left(\frac{4\pi V}{h^3}\bullet\frac{\sqrt{\pi}}{4\left(\frac{1}{2mk_BT}\right)^{3/2}}\right)^N$$

$$=\frac{1}{N!}\left(\frac{4\pi V}{h^3}\bullet\frac{\sqrt{\pi}}{4}\bullet(2mk_BT)^{3/2}\right)^N$$

$$=\frac{1}{N!}\left(\frac{V}{\hbar^3}\bullet\frac{\pi^{3/2}}{(2\pi)^3}\bullet(2mk_BT)^{3/2}\right)^N$$

$$=\frac{1}{N!}\left(V\bullet\left(\frac{2\pi mk_BT}{4\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right)^N$$

$$=\frac{1}{N!}\left(V\bullet\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right)^N \tag{1884}$$

(1860)式乃至(1863)式を眺めよう。熱力学的関数共を得る為には、対数$\log_e Z(T,V)$を取る事が肝要である事が分かる。

$$\log_e Z_N(T,V)=-\log_e N!+N\log_e\left\{V\bullet\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right\} \tag{1885}$$

$$=-N\log_e N+N+N\log_e\left\{V\bullet\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right\} \tag{1886}$$

ここでは、スターリングの公式を使用した。(1886)式は次の様になる。

$$\log_e Z_N(T,V)=N\log_e\left\{\frac{V}{N}\bullet\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right\}+N \tag{1887}$$

ここで、(1822)式を眺めよう。

$$\lambda=\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}} \qquad [(1822)式] \tag{1888}$$

は長さの次元を持つ量であり、熱波長と呼ばれる量である。そして、それは質量mの粒子がエネルギーk_BT程度の熱エネルギーを持つときのド・ブロイ波長[(1827)式]程度の大きさの量である。我々は、次式を持つ。

$$\log_e Z_N(T,V)=N\log_e\left(\frac{V}{N}\bullet\frac{1}{\lambda^3}\right)+N \tag{1889}$$

既に、何回も記述して来た様に、ボルツマン系は自然界には存在しない粒子系であるが、高温においてボース系とフェルミ系の両方共の、その熱力学的振る舞いがそれに近付くと言う意味で考察する必要のある人工的に定義された系である。そして、その定義は(1636)式乃至(1639)式辺りの①、②, ③でなされている。

故に、(1883)式や(1884)式中のTは十分に大きいものと考えて良い。故に、それ等の式の第1項に比べて第2項のNを無視する事が出来る。こうして、次式を得る。

$$\log_e Z_N(T,V)=N\log_e\left\{\frac{V}{N}\bullet\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right\} \tag{1890}$$

$$=N\log_e\left(\frac{V}{N}\bullet\frac{1}{\lambda^3}\right) \tag{1891}$$

次に、ここで、(1890)式をTで偏微分しょう。次式を得る。

$$\frac{\partial\log_e Z_N(T,V)}{\partial T}=N\bullet\frac{1}{\frac{V}{N}\bullet\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}}\bullet\frac{V}{N}\bullet\frac{3}{2}\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{1/2}\bullet\frac{mk_B}{2\pi\hbar^2}$$

$$=\frac{3}{2}\bullet\frac{N}{T} \tag{1892}$$

次に、(1890)式をVで偏微分しょう。次式を得る。

$$\frac{\partial\log_e Z_N(T,V)}{\partial V}=N\bullet\frac{1}{\frac{V}{N}\bullet\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}}\bullet\frac{1}{N}\bullet\left(\frac{mk_BT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

$$=\frac{N}{V} \tag{1893}$$

もう一度、(1860)式乃至(1863)式を眺めよう。考察しているボルツマン系のヘルムホルツの自由エネルギーは、(1860)式と(1890)式より、

$$F(T,N,V) = -k_B TN \log_e \left\{ \frac{V}{N} \bullet \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right\} \qquad (1894)$$

である。内部エネルギーは(1861)式と(1892)式より、

$$U(T,N,V) = k_B T^2 \bullet \frac{3}{2} \bullet \frac{N}{T}$$

$$= \frac{3}{2} k_B NT \qquad (1895)$$

である。系の圧力は(1862)式と(1893)式より、

$$P(T,N,V) = k_B T \bullet \frac{N}{V} \qquad (1896)$$

故に、これは

$$PV = Nk_B T \qquad (1897)$$

である。エントロピーは(1863)式と(1892)式と(1890)式とより、

$$S(T,N,V) = k_B T \bullet \frac{3}{2} \bullet \frac{N}{T} + k_B N \log_e \left\{ \frac{V}{N} \bullet \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right\}$$

$$= \frac{3}{2} Nk_B - k_B N \log_e \left\{ \frac{N}{V} \bullet \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \right\} \qquad (1898)$$

である。この式は小正準集団で求めた(1852)式と同じであり、ザクール・テトロード(Sackur-Tetrode)の方程式である。

我々は、量子統計力学の正準集団（カノニカル　アンサンブル）の方法で、ボルツマン気体の熱力学的関数を計算した。しかし、ボース気体とフェルミ気体に対しては、(1866)式の条件が分配関数 $Z_N(T,V)$ の計算をむずかしくしている。ボース気体とフェルミ気体とに就いては、我々は次節(§)で、量子統計力学の大正準集団（グランドカノニカル　アンサンブル）の方法で扱う。

§31　大正準集団で扱う理想気体

この節(§)の議論は、K.Huang 著“Statistical Mechanics”の第１版（旧版）と第２版（新版）に負う所が多い。

古典統計力学の大分配関数(grand partition function) $Q(z,T,V)$ は、次式で定義された。

$$Q(z,T,V) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(T,V) \qquad [(1105)式] \quad (1899)$$

ここで、N は系中の粒子数であって、$0 \le N \le \infty$ の値を考える。

$$z = e^{\frac{\mu}{k_B T}} \qquad (1900)$$

はフューガサティ(fugacity,「逃散能」、「逃げ去る傾向能」、「揮発性能」を意味する。)である。μ はこの系で粒子が持つ化学ポテンシャルである。$Q_N(T,V)$ は体積 V、粒子数 N、温度 T の正準集団（正準系）の分配関数(partition function)である。

量子統計力学の大正準集団（グランドカノニカル　アンサンブル）の議論は、以前の節(§)10 でなされている。そして、量子統計力学の大分配関数(grand partition function) $\Xi(z,T,V)$ は(692)式で定義された。

$$\Xi(z,T,V) = \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N_2=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_j=0}^{\infty} \cdots \sum_{n} e^{-\frac{1}{k_B T} \bullet \left(E_{\{N_j\},n} - \sum_j \mu_j N_j \right)}$$

[(629)式]　(1901)

ここで考察している大正準系は、多種類の粒子共から構成されており、j 種の粒子の化学ポテンシャルが μ_j であり、j 種粒子の粒子数が N_j 個である。$E_{\{N_j\},n}$ は粒子種の組が $\{N_j\}$ で、その固有状態が $\left| \psi_{\{N_j\},n} \right\rangle$ の系の固有エネルギーである。n はその量子数である。

次に、節(§)27 の（５）大正準集団のおさらいの所の、(1565)式乃至(1573)式をもう一度眺めよう。粒子種が一種類のときには、(1901)式[(629)式、(1566)式]の大分配関数(grand partition function)は、次の様になる。

$$\Xi(z,T,V) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{n} e^{-\frac{E_{N,n} - \mu N}{k_B T}} \qquad [(1901)式] \quad (1902)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu}{k_B T}} \right)^N \sum_{n} e^{-\frac{E_{N,n}}{k_B T}}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{n} e^{-\frac{E_{N,n}}{k_B T}}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(T,V) \qquad [(1573)式] \quad (1903)$$

ここで、

$$z = e^{\frac{\mu}{k_B T}} \qquad [(1098)式、(1900)式] \quad (1904)$$

はフューガサティ(fugacity)である。又、

$$Z_N(T,V) = \sum_{n} e^{-\frac{E_{N,n}}{k_B T}} \qquad [(613)式、(1859)式] \quad (1905)$$

は正準集団の量子統計力学的分配関数(partition function)である。故に、

$$\Xi(z,T,V)=\sum_{N=0}^{\infty}z^N Z_N(T,V) \qquad [(1903)式] \quad (1906)$$

を得る。(1906)[(1903)式]式は、(1899)式の古典統計力学の大分配関数$Q(z,T,V)$と同じ式形をしている事が分かる。

(1864)式乃至(1868)式を眺めよう。ボース気体とフェルミ気体に対しては、$g\{n_{\mathbf{p}}\}=1$であるので、それ等に対する分配関数は、

$$Z_N(T,V)=\sum_{\substack{\{n_{\mathbf{p}}\}\\ \sum_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}}=N}}e^{-\frac{E\{n_{\mathbf{p}}\}}{k_BT}} \qquad [(1864)式と(1868)式]$$

$$=\sum_{\substack{\{n_{\mathbf{p}}\}\\ \sum_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}}=N}}e^{-\frac{1}{k_BT}\sum_{\mathbf{p}}\varepsilon_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}}} \qquad [(1865)式参照] \quad (1907)$$

である。故に、(1906)式からボース気体とフェルミ気体に対する量子統計力学の大分配関数は、次の様になる。

$$\Xi(z,T,V)=\sum_{N=0}^{\infty}z^N Z_N(T,V) \qquad (1908)$$

$$=\sum_{N=0}^{\infty}z^N\sum_{\substack{\{n_{\mathbf{p}}\}\\ \sum_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}}=N}}e^{-\frac{1}{k_BT}\sum_{\mathbf{p}}\varepsilon_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}}} \qquad (1909)$$

$$=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\substack{\{n_{\mathbf{p}}\}\\ \sum_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}}=N}}z^N e^{-\frac{1}{k_BT}\sum_{\mathbf{p}}\varepsilon_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}}}$$

$$=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\substack{\{n_{\mathbf{p}}\}\\ \sum_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}}=N}}z^{\sum_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}}}e^{-\frac{1}{k_BT}\sum_{\mathbf{p}}\varepsilon_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}}}$$

$$=\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\substack{\{n_{\mathbf{p}}\}\\ \sum_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}}=N}}\left(ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}\right)^{n_{\mathbf{p}}} \qquad (1910)$$

(1910)式の二重和は、各々の$n_{\mathbf{p}}$の和を、互いに無関係（独立に）に取る事と等価である。

$$\sum_{N=0}^{\infty}\sum_{\substack{\{n_{\mathbf{p}}\}\\ \sum_{\mathbf{p}}n=N_{\mathbf{p}}}}\to\sum_{n_0}\sum_{n_1}\sum_{n_2}\cdots \qquad (1911)$$

ここで、n_iの添字iは運動量$\mathbf{p}$を区別している。
(1910)式の計算は、次の様に続く。

$$\Xi(z,T,V)=\sum_{n_0}\sum_{n_1}\sum_{n_2}\cdots\left\{\left(ze^{-\frac{\varepsilon_0}{k_BT}}\right)^{n_0}\left(ze^{-\frac{\varepsilon_1}{k_BT}}\right)^{n_1}\left(ze^{-\frac{\varepsilon_2}{k_BT}}\right)^{n_2}\cdots\right\}$$

$$=\left\{\sum_{n_0}\left(ze^{-\frac{\varepsilon_0}{k_BT}}\right)^{n_0}\right\}\left\{\sum_{n_1}\left(ze^{-\frac{\varepsilon_1}{k_BT}}\right)^{n_1}\right\}\left\{\sum_{n_2}\left(ze^{-\frac{\varepsilon_2}{k_BT}}\right)^{n_2}\right\}\cdots$$

$$=\prod_{\mathbf{p}}\left\{\sum_{n_{\mathbf{p}}}\left(ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}\right)^{n_{\mathbf{p}}}\right\} \qquad (1912)$$

(1635)式によって、

$$n_{\mathbf{p}}=\begin{cases}0,1,2,3,\cdots & (ボース粒子共)\\ & [(1635)式] \quad (1913)\\ 0,1 & (フェルミ粒子共)\end{cases}$$

である。

ボース粒子共の場合、(1910)式中の和の項は、初項が１、等比が$ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}$の無限等比級数である。故に、無限等比級数の公式

$$a+ar+ar^2+ar^3+\cdots=\frac{a}{1-r} \qquad (1914)$$

が利用できる。次式を得る。

$$\Xi(z,T,V)=\prod_{\mathbf{p}}\frac{1}{1-ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}} \qquad (ボース粒子) \quad (1915)$$

次に、フェルミ粒子共の場合は、和の項は真っ正直に計算する。次式を得る。

$$\Xi(z,T,V)=\prod_{\mathbf{p}}\left(1+ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}\right) \qquad (フェルミ粒子) \quad (1916)$$

古典統計力学の大正準集団の理論では、系の状態方程式は、大分配関数$Q(z,T,V)$を用いて、

$$\frac{PV}{k_BT}=\log_e Q(z,T,V) \qquad [(1114)式] \quad (1917)$$

で与えられる。そして、量子統計力学の大正準集団でも、大分配関数$\Xi(z,T,V)$を用いて、同じ形式の式が成立する。故に、系の状態方程式は、

$$\frac{PV}{k_BT}=\log_e\Xi(z,T,V) \qquad (1918)$$

である。(1915)式と(1916)式より、ボース気体とフェルミ気体の$\log_e\Xi(z,T,V)$は、それぞれ、

$$\log_e\Xi(z,T,V)=-\sum_{\mathbf{p}}\log_e\left(1-ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}\right) \qquad (ボース気体)$$

(1919)

$$\log_e \Xi(z,T,V)=\sum_{\mathbf{p}}\log_e\left(1+ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}\right)\quad（フェルミ気体）\tag{1920}$$

である。故に、(1918)式より、ボース気体とフェルミ気体の状態方程式は、それぞれ、次の様になる。

$$\frac{PV}{k_BT}=-\sum_{\mathbf{p}}\log_e\left(1-ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}\right)\quad（ボース気体）\tag{1921}$$

$$\frac{PV}{k_BT}=\sum_{\mathbf{p}}\log_e\left(1+ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}\right)\quad（フェルミ気体）\tag{1922}$$

大正準系では、考察している系は、熱源であり、且つ粒子源であるところの外系と熱平衡にある。故に、系中の粒子数は或る平均粒子数 $\overline{N}$ の周りで揺らいでいる。古典統計力学の大正準集団の理論では、体積 V 中の粒子共の平均数 $\overline{N}$ は、大分配関数 $Q(z,T,V)$ を用いて、次式で与えられる。

$$\overline{N}=\langle N\rangle$$

$$=z\frac{\partial}{\partial z}\log_e Q(z,T,V)\quad[(1137)式]\tag{1923}$$

そして、量子統計力学の大正準集団でも、同じ形式の式が成立する。故に、大分配関数 $\Xi(z,T,V)$ を用いて、

$$\overline{N}=z\frac{\partial}{\partial z}\log_e \Xi(z,T,V)\tag{1924}$$

である。

(1919)式より、ボース気体に対しては、

$$\frac{\partial}{\partial z}\log_e \Xi(z,T,V)=-\sum_{\mathbf{p}}\frac{-e^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}{1-ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}\quad（ボース気体）\tag{1925}$$

又、(1920)式より、フェルミ気体に対しては、

$$\frac{\partial}{\partial z}\log_e \Xi(z,T,V)=\sum_{\mathbf{p}}\frac{e^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}{1+ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}\quad（フェルミ気体）\tag{1926}$$

であるので、(1924)式へそれ等を代入して、それぞれ、

$$\overline{N}=\sum_{\mathbf{p}}\frac{ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}{1-ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}\quad（ボース気体）\tag{1927}$$

と

$$\overline{N}=\sum_{\mathbf{p}}\frac{ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}{1+ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}\quad（フェルミ気体）\tag{1928}$$

を得る。

(1921)式と(1927)式とから、又、(1922)式と(1928)式とから、それぞれ、z を消去すれば、それぞれの気体の完全な状態方程式が得られる。

運動量 $\mathbf{p}$ の１粒子量子状態を占拠する平均の占有数 $\langle n_{\mathbf{p}}\rangle$ は(1909)式を参考にして、次式で与えられる。

$$\langle n_{\mathbf{p}}\rangle=\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}z^N\sum_{\substack{\{n_{\mathbf{p}}\}\\ \sum_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}}=N}}n_{\mathbf{p}}e^{-\frac{1}{k_BT}\sum_{\mathbf{p}}\varepsilon_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}}}\tag{1929}$$

ところで、(1909)式の $\Xi(z,T,V)$ の表現を参考にして、次の式を計算してみよう。

$$-k_BT\frac{\partial}{\partial\varepsilon_{\mathbf{p}}}\log_e\Xi=-k_BT\bullet\frac{1}{\Xi}\bullet\frac{\partial\Xi}{\partial\varepsilon_{\mathbf{p}}}$$

$$=-k_BT\bullet\frac{1}{\Xi}\bullet\sum_{N=0}^{\infty}z^N\sum_{\substack{\{n_{\mathbf{p}}\}\\ \sum_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}}=N}}\left(-\frac{1}{k_BT}\bullet n_{\mathbf{p}}\bullet e^{-\frac{1}{k_BT}\sum_{\mathbf{p}}\varepsilon_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}}}\right)$$

$$=\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty}z^N\sum_{\substack{\{n_{\mathbf{p}}\}\\ \sum_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}}=N}}n_{\mathbf{p}}e^{-\frac{1}{k_BT}\sum_{\mathbf{p}}\varepsilon_{\mathbf{p}}n_{\mathbf{p}}}\tag{1930}$$

(1930)式のこの結果は、(1929)式と同一である。故に、

$$\langle n_{\mathbf{p}}\rangle=-k_BT\frac{\partial}{\partial\varepsilon_{\mathbf{p}}}\log_e\Xi(z,T,V)\tag{1931}$$

である。

ボース気体に対する(1919)式と、フェルミ気体に対する(1920)式を用いて計算する。

ボース気体に対しては、(1919)式より、

$$\frac{\partial}{\partial\varepsilon_{\mathbf{p}}}\log_e\Xi=\frac{\partial}{\partial\varepsilon_{\mathbf{p}}}\left\{-\sum_{\mathbf{p}}\log_e\left(1-ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}\right)\right\}$$

$$=-\frac{-ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}\bullet\left(-\frac{1}{k_BT}\right)}{1-ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}$$

$$=-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}{1-ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}\quad（ボース気体）\tag{1932}$$

である。故に、(1931)式から、ボース気体に対して、

$$\langle n_{\mathbf{p}}\rangle=\frac{ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}{1-ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}\quad（ボース気体）\tag{1933}$$

を得る。

フェルミ気体に対しては、(1920)式より、

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\mathrm{p}}}\log_e \Xi = \frac{\partial}{\partial \varepsilon_{\mathrm{p}}}\left\{\sum_{\mathrm{p}} \log_e\left(1+ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}}{k_B T}}\right)\right\}$$

$$= \frac{ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}}{k_B T}} \bullet \left(-\frac{1}{k_B T}\right)}{1+ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}}{k_B T}}}$$

$$= -\frac{1}{k_B T} \bullet \frac{ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}}{k_B T}}}{1+ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}}{k_B T}}} \qquad (\text{フェルミ気体}) \qquad (1934)$$

である。故に、(1931)式から、フェルミ気体に対して、

$$\langle n_{\mathrm{p}} \rangle = \frac{ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}}{k_B T}}}{1+ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}}{k_B T}}} \qquad (\text{フェルミ気体}) \qquad (1935)$$

を得る。

(1933)式を(1927)式へ代入する。又、(1935)式を(1928)式へ代入する。すると、ボース気体とフェルミ気体共に、

$$\overline{N} = \sum_{\mathrm{p}} \langle n_{\mathrm{p}} \rangle \qquad (1936)$$

を得る。

(1622)式乃至(1632)式の辺りをもう一度振り返って眺めてみよう。$V \to \infty$ のときには、(1628)式の作る運動量空間中の、$\mathbf{p}$ の作る格子点の格子目は無限に小さくなり、ほとんど連続となる。そして、このとき、運動量空間中の体積素片 $dp_x dp_y dp_z \equiv d^3 p$ 中の格子点の数は、

$$\frac{V}{h^3}\int d^3 p \qquad [(1631)\text{式}] \quad (1937)$$

である。故に、我々は必要が有るときには何時でも、$\mathbf{p}$ に渡る和を、次の様な $\mathbf{p}$ に渡る積分によって置き換える事が出来る。

$$\sum_{\mathrm{p}} \to \frac{V}{h^3}\int d^3 p \qquad [(1632)\text{式}] \quad (1938)$$

初めに、(1921)式と(1922)式、又(1927)式と(1928)式において、フユーガサティ(fugacity) z は理想ボース気体と理想フェルミ気体の両方共に対して、負ではない事を述べて置く。何故ならば、$z<0$ ならば $\overline{N}$ が正になり得ないからである。$z>0$ である。

理想フェルミ気体について計算する。

理想フェルミ気体の(1922)式は次の様に計算される。

$$\frac{PV}{k_B T} = \sum_{\mathrm{p}} \log_e\left(1+ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}}{k_B T}}\right) \qquad [(1922)\text{式}] \quad (1939)$$

$$= \frac{V}{h^3}\int_0^\infty 4\pi p^2 \log_e\left(1+ze^{-\frac{1}{k_B T}\bullet\frac{1}{2m}p^2}\right)dp \qquad (1940)$$

理想フェルミ気体の(1928)式は次の様に計算される。

$$\overline{N} = \sum_{\mathrm{p}} \frac{ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}}{k_B T}}}{1+ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}}{k_B T}}} \qquad [(1928)\text{式}] \quad (1941)$$

$$= \sum_{\mathrm{p}} \frac{1}{z^{-1}e^{\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}}{k_B T}}+1}$$

$$= \frac{V}{h^3}\int_0^\infty 4\pi p^2 \bullet \frac{1}{z^{-1}e^{\frac{1}{k_B T}\bullet\frac{1}{2m}p^2}+1}dp \qquad (1942)$$

故に、(1940)式と(1942)式から、理想フェルミ気体に対して、次の状態方程式を得る。厳密には z を消去して状態方程式が得られる。

$$\begin{cases} \dfrac{P}{k_B T} = \dfrac{4\pi}{h^3}\displaystyle\int_0^\infty p^2 \log_e\left(1+ze^{-\frac{1}{k_B T}\bullet\frac{1}{2m}p^2}\right)dp & (1943) \\ \dfrac{1}{v} = \dfrac{4\pi}{h^3}\displaystyle\int_0^\infty p^2 \bullet \dfrac{1}{z^{-1}e^{\frac{1}{k_B T}\bullet\frac{1}{2m}p^2}+1}dp & (1944) \end{cases}$$

但し、v は比体積（分子１個当りの体積）

$$v = \frac{V}{N} \qquad (1945)$$

である。

初めに、部分積分の公式を書く。

$$\int_a^b f(x)g'(x)dx = [f(x)g(x)]_a^b - \int_a^b f'(x)g(x)dx \qquad (1946)$$

(1943)式の積分へ上の部分積分の公式を利用しよう。その為には、

$$f(p) \equiv \log_e\left(1+ze^{-\frac{1}{k_B T}\bullet\frac{1}{2m}p^2}\right) \qquad (1947)$$

$$g'(p) \equiv p^2 \qquad (1948)$$

と言うように対応付けて考える。

$$\int_0^\infty g'(p)f(p)dp \equiv \int_0^\infty p^2 \log_e\left(1+ze^{-\frac{1}{k_B T}\bullet\frac{1}{2m}p^2}\right)dp$$

$$= \left[\frac{1}{3}p^3 \log_e\left(1+ze^{-\frac{1}{k_B T}\bullet\frac{1}{2m}p^2}\right)\right]_0^\infty$$

$$-\int_0^\infty \frac{1}{3}p^3 \bullet \frac{1}{1+ze^{-\frac{1}{k_B T}\bullet\frac{1}{2m}p^2}} \bullet ze^{-\frac{1}{k_B T}\bullet\frac{1}{2m}p^2} \bullet \left(-\frac{1}{k_B T}\bullet\frac{1}{m}p\right)dp$$

(1949)

ところで、上式の右辺の第一項は０となる。それは次の様にして証明する事が出来る。その為には、我々は不定形の極限を求めるド・ロピタル(L'Hospital)の定理を利用する。ド・ロピタルの定理は次の様である。

定理１．　関数 $f(x)$ と $g(x)$ が共に開区間 (a,b) で微分可能であり、且つ、$\lim_{x\to a+0} f(x)=0$，$\lim_{x\to a+0} g(x)=0$ とし、又、$g'(x)\neq 0$ とする。このとき、極限

$$\lim_{x\to a+0}\frac{f'(x)}{g'(x)}=A \tag{1950}$$

が存在するか、或いは $A=+\infty$ か $A=-\infty$ であるときには、

$$\lim_{x\to a+0}\frac{f(x)}{g(x)}=A \tag{1951}$$

である。ここに、a は実数または $-\infty$ を表わす。

系　上の定理１の $\lim_{x\to a+0}$ を $\lim_{x\to b-0}$，$a=-\infty$ を $b=+\infty$ に書き換えた結果が成り立つ。

定理２．　上のド・ロピタルの定理において、

$\lim_{x\to a+0} f(x)=0$　，　$\lim_{x\to a+0} g(x)=0$　を　$\lim_{x\to a+0} f(x)=\pm\infty$　，

$\lim_{x\to a+0} g(x)=\pm\infty$ に換えても定理の結論は成り立つ。

系　上の定理２の $\lim_{x\to a+0}$ を $\lim_{x\to b-0}$，$a=-\infty$ を $b=+\infty$ に書き換えた結果が成り立つ。

故に、(1949)式の右辺の第一項は、

$$\left[\frac{1}{3}p_3\log_e\left(1+ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{1}{2m}p^2}\right)\right]_0^\infty$$

$$=\lim_{p\to\infty}\frac{1}{3}p^3\log_e\left(1+ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{1}{2m}p^2}\right)$$

$$=\lim_{x\to a}\frac{\log_e\left(1+ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{1}{2m}p^2}\right)}{3p^{-3}}$$

［分子、分母を微分する。］

$$=\lim_{p\to\infty}\frac{1}{-9p^{-4}}\bullet\frac{ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{1}{2m}p^2}\bullet\left(-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{1}{m}p\right)}{\left(1+ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{1}{2m}p^2}\right)}$$

$$=\frac{z}{9(1+z)k_BTm}\bullet\lim_{p\to\infty}\frac{p^5}{e^{\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{1}{2m}p^2}}$$

［定理２を使用する。］

$$=\frac{z}{9(1+z)k_BTm}\bullet\lim_{p\to\infty}\frac{5p^4}{\frac{1}{k_BTm}pe^{\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{1}{2m}p^2}}$$

$$=\frac{5z}{9(1+z)}\bullet\lim_{p\to\infty}\frac{p^3}{e^{\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{1}{2m}p^2}}$$

［定理２を使用する。］

$$=\frac{5z}{9(1+z)}\bullet\lim_{p\to\infty}\frac{3p^2}{\frac{1}{k_BTm}pe^{\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{1}{2m}p^2}}$$

$$=\frac{5zk_BTm}{3(1+z)}\bullet\lim_{p\to\infty}\frac{p}{e^{\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{1}{2m}p^2}}$$

［定理２を使用する。］

$$=\frac{5z(k_BTm)^2}{3(1+z)}\bullet\lim_{p\to\infty}\frac{1}{pe^{\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{1}{2m}p^2}}$$

$$=0 \tag{1952}$$

こうして、(1943)式中の積分部分である(1949)式は次の様になる。

$$\int_0^\infty p^2\log_e\left(1+ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{1}{2m}p^2}\right)dp$$

$$=-\int_0^\infty\frac{1}{3}p^3\bullet\frac{1}{1+ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{1}{2m}p^2}}\bullet ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{1}{2m}p^2}\bullet\left(-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{1}{m}p\right)dp$$

［(1943)式参照］　［(1949)式］　(1953)

計算を続ける。

$$=\frac{1}{3mk_BT}\int_0^\infty p^4\bullet\frac{1}{\frac{1}{z}e^{\frac{1}{2mk_BT}p^2}+1}dp \tag{1954}$$

ここで、変数変換を行う為に、

$$x\equiv\frac{1}{2mk_BT}p^2 \tag{1955}$$

と置く。このとき、

$$p=\sqrt{2mk_BT}\,x^{\frac{1}{2}} \tag{1956}$$

$$p^2=2mk_BTx \tag{1957}$$

$$p^4=4m^2(k_BT)^2x^2 \tag{1958}$$

である。又、

$$dx=\frac{1}{mk_BT}pdp=\frac{1}{mk_BT}\sqrt{2mk_BT}x^{\frac{1}{2}}dp$$

$$=\sqrt{\frac{2}{mk_BT}}x^{\frac{1}{2}}dp \qquad (1959)$$

であるので、

$$dp=\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}x^{-\frac{1}{2}}dx \qquad (1960)$$

である。

(1954)式［(1953)式、(1949)式］の計算を続ける。

$$=\frac{1}{3mk_BT}\int_0^\infty 4m^2(k_BT)^2x^2\bullet\frac{1}{\frac{1}{z}e^x+1}\bullet\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}x^{-\frac{1}{2}}dx$$

$$=\frac{4}{3}mk_BT\bullet\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}\int_0^\infty\frac{x^{\frac{3}{2}}}{\frac{1}{z}e^x+1}dx \qquad (1961)$$

(1961)式は(1943)式中の積分部分の計算であった。故に、我々は(1943)式に相当する式として、

$$\frac{P}{k_BT}=\frac{4\pi}{h^3}\bullet\frac{4}{3}mk_BT\bullet\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}\int_0^\infty\frac{x^{\frac{3}{2}}}{\frac{1}{z}e^x+1}dx \qquad (1962)$$

を得る。

次に、我々は(1944)式中の積分部分を考察する。そして、このとき(1955)式と(1957)式と(1960)式とを利用する。

$$\int_0^\infty p^2\bullet\frac{1}{\frac{1}{z}e^{\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{1}{2m}p^2}+1}dp$$

$$=\int_0^\infty 2mk_BTx\bullet\frac{1}{\frac{1}{z}e^x+1}\bullet\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}x^{-\frac{1}{2}}dx$$

$$=2mk_BT\bullet\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}\int_0^\infty\frac{x^{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{z}e^x+1}dx \qquad (1963)$$

(1963)式は(1944)式中の積分部分の計算であった。故に、我々は(1944)式に相当する式として、

$$\frac{1}{v}=\frac{4\pi}{h^3}\bullet 2mk_BT\bullet\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}\int_0^\infty\frac{x^{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{z}e^x+1}dx \qquad (1964)$$

を得る。(1962)式と(1964)式は対で理想フェルミ気体の状態方程式を表わしている。より厳密に言えば、両式からzを消去して状態方程式を得る。

我々は、以前、(1822)式でエネルギーk_BTを持つ質量mの一粒子の熱波長λを導入した。これは物質波ド・ブロイ波長の$\frac{1}{\sqrt{\pi}}=0.56$倍の長さである。

$$\lambda=\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}} \qquad [(1822)式] \quad (1965)$$

$$=\frac{h}{\sqrt{2\pi mk_BT}} \qquad (1966)$$

故に、

$$\frac{1}{\lambda^3}=\frac{2\pi mk_BT\sqrt{2\pi mk_BT}}{h^3} \qquad (1967)$$

である。

(1962)式の右辺の積分の前の係数を$\frac{1}{\lambda^3}$で表わそう。

$$\frac{4\pi}{h^3}\bullet\frac{4}{3}mk_BT\bullet\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}=\frac{2\pi mk_BT}{h^3}\bullet\frac{8}{3}\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}$$

$$=\frac{2\pi mk_BT}{h^3}\bullet\frac{4}{3}\sqrt{2mk_BT}$$

$$=\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\bullet\frac{2\pi mk_BT\sqrt{2\pi mk_BT}}{h^3}$$

$$=\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\bullet\frac{1}{\lambda^3} \qquad (1968)$$

次に、(1964)式の右辺の積分の前の係数を$\frac{1}{\lambda^3}$で表わそう。

$$\frac{4\pi}{h^3}\bullet 2mk_BT\bullet\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}=\frac{2\pi mk_BT}{h^3}\bullet 4\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}$$

$$=\frac{2\pi mk_BT}{h^3}\bullet\frac{2}{\sqrt{\pi}}\bullet\sqrt{2\pi mk_BT}$$

$$=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\bullet\frac{2\pi mk_BT\sqrt{2\pi mk_BT}}{h^3}$$

$$=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\bullet\frac{1}{\lambda^3} \qquad (1969)$$

故に、(1962)式と(1964)式、即ち、理想フェルミ気体の状態方程式は、次の様になる。

$$\begin{cases}\dfrac{P}{k_BT}=\dfrac{4}{3\sqrt{\pi}}\bullet\dfrac{1}{\lambda^3}\bullet\displaystyle\int_0^\infty\frac{x^{\frac{3}{2}}}{\frac{1}{z}e^x+1}dx & (1970)\\[2ex] \dfrac{1}{v}=\dfrac{2}{\sqrt{\pi}}\bullet\dfrac{1}{\lambda^3}\bullet\displaystyle\int_0^\infty\frac{x^{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{z}e^x+1}dx & (1971)\end{cases}$$

ところで、$z>0$としたときの積分

$$f_n(z)\equiv\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty\frac{x^{n-1}}{\frac{1}{z}e^x+1}dx \qquad (1972)$$

を、フェルミ・ディラック積分と言う。ここで、$\Gamma(n)$はΓ（ガンマ）関数である。Γ関数は整数の階乗を

$\mathrm{Re}\,z>0$ を満たす複素数 z （連続変数）に拡張した解析関数であり、

$$\Gamma(z)=\int_0^\infty e^{-t}t^{z-1}dt \tag{1973}$$

によって定義される。

$$\Gamma(z+1)=z\Gamma(z) \tag{1974}$$

の関係式がある。

証明　(1973)式を部分積分する。

$$\Gamma(z)=\left[e^{-t}\bullet\frac{1}{z}t^z\right]_0^\infty-\int_0^\infty\left(-e^{-t}\right)\bullet\frac{1}{z}t^z dt$$

$$=\lim_{t\to\infty}\frac{t^z}{e^t}+\frac{1}{z}\int_0^\infty e^{-t}t^z dt$$

$$=0+\frac{1}{z}\Gamma(z+1) \tag{1975}$$

故に、(1974)式を得る。　証明終わり。

(1973)式から直接

$$\Gamma(1)=\int_0^\infty e^{-t}dt=\left[-e^{-t}\right]_0^\infty=1 \tag{1976}$$

を得る。故に、

$$\Gamma(n+1)=n\Gamma(n)=n! \tag{1977}$$

である。又、

$$\Gamma(1)=1,\qquad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)=\sqrt{\pi}, \tag{1978}$$

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)=\frac{\sqrt{\pi}}{2},\qquad \Gamma\left(\frac{5}{2}\right)=\frac{3\sqrt{\pi}}{4} \tag{1979}$$

等である。

フェルミ・ディラック積分(1972)式は、次の漸化式を持っている。

$$z\frac{df_n(z)}{dz}=f_{n-1}(z) \tag{1980}$$

証明　(1972)式を部分積分する。

$$f_n(z)=\frac{1}{\Gamma(n)}\left[\frac{1}{\frac{1}{z}e^x+1}\bullet\frac{1}{n}x^n\right]_0^\infty$$

$$-\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty\frac{(-1)\frac{1}{z}e^x}{\left(\frac{1}{z}e^x+1\right)^2}\bullet\frac{1}{n}x^n dx$$

$$=\lim_{x\to\infty}\frac{1}{\Gamma(n)}\bullet\frac{x^n}{n\left(\frac{1}{z}e^x+1\right)}$$

$$-\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty\frac{(-1)\frac{1}{z}e^x}{\left(\frac{1}{z}e^x+1\right)^2}\bullet\frac{1}{n}x^n dx$$

$$=0+\frac{1}{n\Gamma(n)}\int_0^\infty\frac{1}{\left(\frac{1}{z}e^x+1\right)^2}\bullet\frac{x^n e^x}{z}dx \tag{1981}$$

故に、

$$f_{n-1}(z)=\frac{1}{(n-1)\Gamma(n-1)}\int_0^\infty\frac{1}{\left(\frac{1}{z}e^x+1\right)^2}\bullet\frac{x^{n-1}e^x}{z}dx$$

$$=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty\frac{1}{\left(\frac{1}{z}e^x+1\right)^2}\bullet\frac{x^{n-1}e^x}{z}dx \tag{1982}$$

次に、(1972)式を直接微分する。

$$\frac{df_n(z)}{dz}=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty\frac{x^{n-1}(-1)}{\left(\frac{1}{z}e^x+1\right)^2}\bullet\frac{(-1)e^x}{z^2}dx \tag{1983}$$

故に、

$$z\frac{df_n(z)}{dz}=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty\frac{1}{\left(\frac{1}{z}e^x+1\right)^2}\bullet\frac{x^{n-1}e^x}{z}dx \tag{1984}$$

(1982)式と(1984)式を比較して、(1980)式の漸化式を得る。　証明終わり。

フェルミ・ディラック積分(1972)式と(1979)式とから、次式を得る。

$$f_{\frac{5}{2}}(z)=\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{x^{\frac{3}{2}}}{\frac{1}{z}e^x+1}dx \tag{1985}$$

$$f_{\frac{3}{2}}(z)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{x^{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{z}e^x+1}dx \tag{1986}$$

故に、(1970)式と(1971)式の、理想フェルミ気体の状態方程式は、次の様にも書ける。

$$\left\{\begin{aligned}&\frac{P}{k_BT}=\frac{1}{\lambda^3}f_{\frac{5}{2}}(z) && (1987)\\ &\frac{1}{v}=\frac{1}{\lambda^3}f_{\frac{3}{2}}(z) && (1988)\end{aligned}\right.$$

もちろん、厳密には両式から z を消去したものが理想フェルミ気体の状態方程式である。

フェルミ・ディラック積分(1972)式は、$z<<1$ のとき、展開式で書く事が出来る。次に、それを求める。$x=0$ の周りでの展開公式

$$(1+x)^{-1}=1-x+x^2-x^3+x^4-x^5+\cdots \tag{1989}$$

と、指数関数の積分公式

$$\int_0^\infty x^{n-1}e^{-qx}dx=\frac{(n-1)!}{q^n} \tag{1990}$$

を利用して、フェルミ・ディラック積分(1972)式中の被積分関数を展開して書く。

$$f_n(z)=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{\frac{1}{z}e^x+1}dx \quad [(1972)式] \tag{1991}$$

$$=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{\frac{e^x}{z}\left(1+\frac{z}{e^x}\right)}dx$$

$$=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty x^{n-1}\left(ze^{-x}\right)\left(1+ze^{-x}\right)^{-1}dx$$

$$=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty x^{n-1}\left(ze^{-x}\right)\left\{1-\left(ze^{-x}\right)+\left(ze^{-x}\right)^2-\left(ze^{-x}\right)^3+\cdots\right\}dx$$

$$=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty x^{n-1}\sum_{l=1}^\infty(-1)^{l+1}\left(ze^{-x}\right)^l dx \tag{1992}$$

$$=\frac{1}{\Gamma(n)}\sum_{l=1}^\infty(-1)^{l+1}z^l\int_0^\infty x^{n-1}e^{-lx}dx \tag{1993}$$

$$=\frac{1}{\Gamma(n)}\sum_{l=1}^\infty(-1)^{l+1}z^l\frac{(n-1)!}{l^n}$$

$$=\frac{1}{n\Gamma(n)}\sum_{l=1}^\infty(-1)^{l+1}z^l\frac{n!}{l^n}$$

$$=\sum_{l=1}^\infty\frac{(-1)^{l+1}z^l}{l^n} \tag{1994}$$

故に、展開式

$$f_n(z)=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty \frac{x^{n-1}}{\frac{1}{z}e^x+1}dx$$

$$=\sum_{l=1}^\infty\frac{(-1)^{l+1}z^l}{l^n} \tag{1995}$$

を得る。

(1972)式から $n=\frac{5}{2}$, $n=\frac{3}{2}$ を代入して、

$$f_{\frac{5}{2}}(z)=\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{x^{\frac{3}{2}}}{\frac{1}{z}e^x+1}dx \tag{1996}$$

$$=\sum_{l=1}^\infty\frac{(-1)^{l+1}z^l}{l^{\frac{5}{2}}} \tag{1997}$$

$$f_{\frac{3}{2}}(z)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{z}e^x+1}dx \tag{1998}$$

$$=z\frac{\partial f_{\frac{5}{2}}(z)}{\partial z} \quad [(1980)式] \tag{1999}$$

$$=\sum_{l=1}^\infty\frac{(-1)^{l+1}z^l}{l^{\frac{3}{2}}} \tag{2000}$$

を得る。

故に、(1970)式と(1971)式の理想フェルミ気体の状態方程式は、$z<<1$ のとき、次の様になる。

$$\left\{\begin{aligned} &\frac{P}{k_BT}=\frac{1}{\lambda^3}f_{\frac{5}{2}}(z)=\frac{1}{\lambda^3}\sum_{l=1}^\infty\frac{(-1)^{l+1}z^l}{l^{\frac{5}{2}}} && (2001)\\ &\frac{1}{v}=\frac{1}{\lambda^3}f_{\frac{3}{2}}(z)=\frac{1}{\lambda^3}\sum_{l=1}^\infty\frac{(-1)^{l+1}z^l}{l^{\frac{3}{2}}} && (2002)\end{aligned}\right.$$

厳密には z を消去したものが理想フェルミ気体の状態方程式である。

次に、理想ボース気体について計算する。

理想ボース気体の(1921)式と(1927)式をもう一度書く。

$$\frac{PV}{k_BT}=-\sum_{\mathbf{p}}\log_e\left(1-ze^{-\frac{\varepsilon_\mathbf{p}}{k_BT}}\right) \quad [(1921)式] \tag{2003}$$

$$\overline{N}=\sum_{\mathbf{p}}\frac{ze^{-\frac{\varepsilon_\mathbf{p}}{k_BT}}}{1-ze^{-\frac{\varepsilon_\mathbf{p}}{k_BT}}} \quad [(1927)式] \tag{2004}$$

ここで、

$$e^\alpha=e^{\frac{\mu}{k_BT}}\equiv z \quad [(1762)式] \tag{2005}$$

はフューガサティ(fugacity)である。そして、μ はその状態でのその系の化学ポテンシャルである。又、

$$\varepsilon_\mathbf{p}=\frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad [(1629)式] \tag{2006}$$

である。

(2003)式と(2004)式の右辺の和は、共に、$z\to1$ のとき発散する事が分かる。何故ならば、和の項共の内 $\mathbf{p}=0$ 即ち、$\varepsilon_{\mathbf{p}(=0)}\equiv\varepsilon_0=0$ に対応する1つの項が発散するからである。故に、我々は(2003)式と(2004)式の和を実行するとき、それを $\mathbf{p}=0$ に対応する項とそれ以外の残りの和の項とに分離して計算しなければならない。

初めに、ボース・アインシュタイン統計（ボース統計）の分布関数を書く事から始める。

$$f_i=\frac{\overline{n}_i}{g_i}=\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i-\mu}{k_BT}}-1} \quad [(1692)式, (1764)式] \tag{2007}$$

$$\overline{n}_\mathbf{p}=\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\mathbf{p}-\mu}{k_BT}}-1} \quad [(1693)式, (1765)式] \tag{2008}$$

f_iは１つのエネルギー状態（エンルギー準位）ε_i中に占めるボース粒子（ボソン）共の平均の数を表わす。又、$\bar{n}_{\mathrm{p}}$は１つの運動量状態p中のボソンの平均の数である。(2005)式より

$$e^{-\alpha} = e^{-\frac{\mu}{k_B T}} = \frac{1}{z} \tag{2009}$$

である。故に、ボース統計の分布関数は

$$f_i = \frac{\bar{n}_i}{g_i} = \frac{1}{\frac{1}{z}e^{\frac{\varepsilon_i}{k_B T}} - 1} \tag{2010}$$

$$\bar{n}_{\mathrm{p}} = \frac{1}{\frac{1}{z}e^{\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}}{k_B T}} - 1} \tag{2011}$$

と書ける。

(2006)式より、基底状態$\mathbf{p}=0$でエネルギーが０である。

$$\varepsilon_{\mathrm{p}(=0)} \equiv \varepsilon_0 = 0 \tag{2012}$$

故に、(2011)式より、系の任意の温度Tにおいて、

$$\bar{n}_{\mathrm{p}(=0)} \equiv \bar{n}_0 = \frac{1}{\frac{1}{z} - 1} \tag{2013}$$

を得る。そして、それが物理的に意味がある為には

$$\bar{n}_{\mathrm{p}(=0)} = \bar{n}_0 > 0 \tag{2014}$$

でなければならない。故に、ボース気体を記述する為には、$\frac{1}{z}$は

$$\frac{1}{z} > 1 \tag{2015}$$

でなければならない。$\mathbf{p}=0$よりも高位のエネルギー状態$\mathbf{p}>0$に対しては、(2006)式より

$$\varepsilon_{\mathrm{p}(>0)} > \varepsilon_0 \tag{2016}$$

であるので、上と同じ様に、$\frac{1}{z} > 1$　として、

$$0 < \bar{n}_{\mathrm{p}(>0)} = \frac{1}{\frac{1}{z}e^{\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}}{k_B T}} - 1} < \bar{n}_0 \tag{2017}$$

である。

$\frac{1}{z} >> 1$　（又は、$z << 1$）のときには、

$$\frac{1}{z}e^{\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}}{k_B T}} >> 1 \tag{2018}$$

であるので、

$$\bar{n}_{\mathrm{p}} = \frac{1}{\frac{1}{z}e^{\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}}{k_B T}} - 1} = ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}}{k_B T}}$$

[(1713)式，(1771)式]　(2019)

となる。これはマクスウェル・ボルツマン分布の式である。ボルツマン気体に対するzの値は、(1811)式乃至(1829)式の辺りで導出されている。zの値は

$$z = \frac{\bar{N}}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right)^{\frac{3}{2}}$$　[(1829)式]　(2020)

$$= \frac{\bar{N}}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mk_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \tag{2021}$$

である。故に、粒子密度$\frac{\bar{N}}{V}$が低いか、或いは、気体の温度Tが高いかするならば、そのとき、$z<<1$であって、マクスウェル・ボルツマン分布が当てはまる。

(2013)式をもう一度眺めよう。任意の温度Tで、基底状態$\mathbf{p}=0$，$\varepsilon_0=0$を占めるボース粒子（ボソン）共の数$\bar{n}_0$は、

$$\bar{n}_0 = \frac{1}{\frac{1}{z} - 1} = \frac{z}{1-z}$$　[(2013)式]　(2022)

である。$T\to 0$になるとき、$\bar{N}$個のボース粒子（ボソン）の総てが基底状態を占有する傾向を持つ。故に、

$$\lim_{T\to 0}\frac{1}{\frac{1}{z}-1} = \lim_{T\to 0}\frac{z}{1-z} = \bar{N} \tag{2023}$$

である。

次に、$z\to 1$に向かって増加するとき、何が起きるかを考察する。

(2011)式によれば、このときには条件$\frac{1}{z}e^{\frac{\varepsilon_{\mathrm{p}}}{k_B T}} >> 1$ [(2018)式も参照]はε_{p}の非常に大きな値に対してのみ成立する。故に、気体はもはやマクスウェル・ボルツマン気体としては振る舞わない。

$T=0$では総てのボース粒子（ボソン）共は基底状態$\varepsilon_0=0$を占有する。Tが０よりも僅かに高い温度$(T>0)$では、これ等のボソン共の内の幾つかがより高いエネルギー状態（励起エネルギー状態）$\varepsilon_{\mathrm{p}(>0)}$を占有する。

(2004)式を考察するのに、pに渡る和を次の積分

$$\sum_{\mathbf{p}} \to \frac{V}{h^3}\int d^3p \qquad [(1632)式、(1818)式] \quad (2024)$$

で置き換える。

$$\overline{N} = \sum_{\mathbf{p}} \frac{ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}{1-ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}} \qquad [(2004)式] \quad (2025)$$

$$= \frac{V}{h^3}\bullet 4\pi\int_0^\infty p^2 \frac{ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}{1-ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}dp$$

$$= \frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty \frac{p^2}{\frac{1}{z}e^{\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}-1}dp \qquad (2026)$$

(2026)式は一見系の全ボソン数を表わしていて良さそうに見えるが、しかし、(2026)式の積分結果は系の全ボソン数を表わしてはいない。そして、全ボソン数$\overline{N}$を表わしている(2004)式と同じではない。何故ならば、最低エネルギー状態（基底状態）$\varepsilon_0 = 0$では、$p = \sqrt{2m\varepsilon_0} = 0$である。そして、そのところで$p^2 = 0$で被積分関数が0である。その結果、$\varepsilon_0 = 0$の所に1個の状態$\mathbf{p} = 0$の状態が在って、そこを、多くのボソン共が占有しているにもかかわらず、(2026)式の積分中にそれ等のボソン共が含まれないからである。故に、(2026)式の結果は励起状態中に在るボソン共の数$\overline{n}_{ex}$のみを与えている事となる。故に、

$$\overline{n}_{ex} = \frac{V}{h^3}\bullet 4\pi\int_0^\infty p^2 \frac{ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}{1-ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}}dp$$

$$= \frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty \frac{p^2}{\frac{1}{z}e^{\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}-1}dp \qquad (2027)$$

である。(2022)式と合わせて、我々はボソン共の全数$\overline{N}$を（$\mathbf{p} = 0$に対応する項$\overline{n}_0$と残りの和の項$\overline{n}_{ex}$とに分離して）次の様に得る。[(2004)式の正しい計算結果]

$$\overline{N} = \overline{n}_0 + \overline{n}_{ex}$$

$$= \frac{z}{1-z} + \frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty \frac{p^2}{\frac{1}{z}e^{\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}-1}dp \quad [(2004)式] \quad (2028)$$

(2028)式で、$z \to 1$へ増加するに連れて、$\overline{n}_0$は全ボソンの内の大きな部分を含む様に増加する。$\overline{n}_0$におけるこの増加をボース・アインシュタイン凝縮と言う。

次に、(2003)式を考察する。そのとき、再び$\mathbf{p}$に渡る和を積分

$$\sum_{\mathbf{p}} \to \frac{V}{h^3}\int d^3p \qquad [(1632)式、(1818)式] \quad (2029)$$

で置き換える。このとき、次の様に計算される。

$$\frac{PV}{k_BT} = -\frac{V}{h^3}\bullet 4\pi\int_0^\infty p^2 \log_e\left(1-ze^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_BT}}\right)dp \qquad (2030)$$

しかし、ここで再び、(2030)式の積分結果は(2003)式と同じではない。何故ならば、最低状態（基底状態）$\mathbf{p} = 0$で$p^2 = 0$なので、被積分関数が0である。故に、$\mathbf{p} = 0$の基底状態が左辺の圧力の式の$\frac{PV}{k_BT}$に与える寄与が勘定に入っていない事となる。故に、(2030)式の右辺は(2003)式の和の内の$\mathbf{p} = 0$の項を除く、残りの和の項（励起状態からの寄与）からの寄与のみを表わしている事となる。こうして、(2030)式の右辺の結果は

$$\left(\frac{PV}{k_BT}\right)_{ex} = -\frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty p^2 \log_e\left(1-ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}\right)dp \qquad (2031)$$

である。そして、基底状態$\mathbf{p} = 0$からの寄与は(2003)式を参考にして、

$$\left(\frac{PV}{k_BT}\right)_0 = -\log_e(1-z) \qquad (2032)$$

となる。こうして、我々は(2003)式に対応する式として、次式を得る。[(2003)式の正しい計算]

$$\frac{PV}{k_BT} = \left(\frac{PV}{k_BT}\right)_0 + \left(\frac{PV}{k_BT}\right)_{ex}$$

$$= -\log_e(1-z) - \frac{4\pi V}{h^3}\int_0^\infty p^2 \log_e\left(1-ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}\right)dp$$

[(2003)式] (2033)

(2028)式と(2033)式は対で理想ボース気体の状態方程式を表わしているが、我々は改めて理想ボース気体の状態方程式を次の様に書く。厳密にはzを消去して状態方程式が得られる。

$$\begin{cases} \dfrac{P}{k_BT} = -\dfrac{1}{V}\log_e(1-z) - \dfrac{4\pi}{h^3}\displaystyle\int_0^\infty p^2 \log_e\left(1-ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}\right)dp & (2034) \\ \dfrac{1}{v} = \dfrac{1}{V}\bullet\dfrac{z}{1-z} + \dfrac{4\pi}{h^3}\displaystyle\int_0^\infty \dfrac{p^2}{\frac{1}{z}e^{\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}-1}dp & (2035) \end{cases}$$

但し、ここで、vは比体積（分子1個当りの体積）

$$v=\frac{V}{N} \qquad [(1945)式] \quad (2036)$$

である。

ここで、部分積分の公式を書く。

$$\int_a^b f(x)g'(x)dx=\left[f(x)g(x)\right]_a^b-\int_a^b f'(x)g(x)dx \qquad [(1946)式] \quad (2037)$$

(2034)式の右辺の積分へ上の部分積分の公式を利用しよう。その為には、

$$f(p)\equiv\log_e\left(1-ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}\right) \qquad (2038)$$

$$g'(p)\equiv p^2 \qquad (2039)$$

と言うように対応付けて考える。

$$\int_0^\infty g'(p)f(p)dp\equiv\int_0^\infty p^2\log_e\left(1-ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}\right)dp$$

$$=\left[\frac{1}{3}p^3\log_e\left(1-ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}\right)\right]_0^\infty$$

$$-\int_0^\infty\frac{1}{3}p^3\bullet\frac{1}{1-ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}}\bullet\left(-ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}\right)\bullet\left(-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p}{m}\right)dp \qquad (2040)$$

$$=\lim_{p\to\infty}\frac{1}{3}p^3\log_e\left(1-ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}\right)$$

$$-\int_0^\infty\frac{1}{3}p^3\bullet\frac{1}{1-ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}}\bullet\left(-ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}\right)\bullet\left(-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p}{m}\right)dp \qquad (2041)$$

ところで、(2041)式の右辺の第一項は数学の不定形の極限を求めるド・ロピタル(L' Hospital)の定理を利用すると0である事が分かる。次に、それを証明しよう。

$$\lim_{p\to\infty}\frac{1}{3}p^3\log_e\left(1-ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}\right)$$

$$=\lim_{p\to\infty}\frac{\log_e\left(1-ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}\right)}{3p^{-3}}$$

[分子、分母を微分する。]

$$=\lim_{p\to\infty}\frac{1}{-9p^{-4}}\bullet\frac{-ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}\bullet\left(-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{1}{m}p\right)}{\left(1-ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}\right)}$$

$$=-\frac{z}{9(1-z)k_BTm}\bullet\lim_{p\to\infty}\frac{p^5}{e^{\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}}$$

[分子、分母を微分する。]

$$=-\frac{z}{9(1-z)k_BTm}\bullet\lim_{p\to\infty}\frac{5p^4}{\frac{1}{k_BTm}pe^{\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}}$$

$$=-\frac{5z}{9(1-z)}\bullet\lim_{p\to\infty}\frac{p^3}{e^{\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}}$$

[分母、分子を微分する。]

$$=-\frac{5z}{9(1-z)}\bullet\lim_{p\to\infty}\frac{3p^2}{\frac{1}{k_BTm}pe^{\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}}$$

$$=-\frac{5zk_BTm}{3(1-z)}\bullet\lim_{p\to\infty}\frac{p}{e^{\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}}$$

[分子、分母を微分する。]

$$=-\frac{5z(k_BTm)^2}{3(1-z)}\bullet\lim_{p\to\infty}\frac{1}{pe^{\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}}$$

$$=0 \qquad (2042)$$

こうして、(2034)式の右辺第二項中の積分部分である(2040)式[(2041)式]は次の様になる。

$$\int_0^\infty p^2\log_e\left(1-ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}\right)dp$$

$$=-\int_0^\infty\frac{1}{3}p^3\bullet\frac{1}{1-ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}}\bullet\left(-ze^{-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}\right)\bullet\left(-\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p}{m}\right)dp$$

[(2034)式参照]　[(2040)式、(2041)式]　(2043)

計算を続ける。

$$=-\frac{1}{3mk_BT}\int_0^\infty p^4\bullet\frac{1}{\frac{1}{z}e^{\frac{1}{2mk_BT}p^2}-1}dp \qquad (2044)$$

ここで、次の変数変換を行う。

$$x\equiv\frac{1}{2mk_BT}p^2 \qquad [(1955)式] \quad (2045)$$

(1955)式乃至(1960)式を参考にして、(2044)式の計算

を続ける。

$$=-\frac{1}{3mk_BT}\int_0^\infty 4m^2(k_BT)^2x^2\bullet\frac{1}{\frac{1}{z}e^x-1}\bullet\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}x^{-\frac{1}{2}}dx$$

$$=-\frac{4}{3}mk_BT\bullet\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}\int_0^\infty\frac{x^{\frac{3}{2}}}{\frac{1}{z}e^x-1}dx \qquad (2046)$$

(2046)式は(2034)式中の右辺第二項の積分部分の計算であった。故に、我々は(2034)式に相当する式として、

$$\frac{P}{k_BT}=-\frac{1}{V}\log_e(1-z)+\frac{4\pi}{h^3}\bullet\frac{4}{3}mk_BT\bullet\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}\int_0^\infty\frac{x^{\frac{3}{2}}}{\frac{1}{z}e^x+1}dx \qquad (2047)$$

を得る。

次に、我々は(2035)式中の右辺第二項の積分部分を考察する。そして、このとき(1955)式の変数変換を行い、(1957)式と(1960)式を利用する。

$$\int_0^\infty\frac{p^2}{\frac{1}{z}e^{\frac{1}{k_BT}\bullet\frac{p^2}{2m}}-1}dp$$

$$=\int_0^\infty 2mk_BTx\bullet\frac{1}{\frac{1}{z}e^x-1}\bullet\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}x^{-\frac{1}{2}}dx$$

$$=2mk_BT\bullet\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}\int_0^\infty\frac{x^{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{z}e^x-1}dx \qquad (2048)$$

(2048)式は(2035)式の右辺第二項の積分部分の計算であった。故に、我々は(2035)式に相当する式として、

$$\frac{1}{v}=\frac{1}{V}\bullet\frac{z}{1-z}+\frac{4\pi}{h^3}\bullet 2mk_BT\bullet\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}\int_0^\infty\frac{x^{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{z}e^x-1}dx \qquad (2049)$$

を得る。(2047)式と(2049)式は対で理想ボース気体の状態方程式を表わしている。より厳密に言えば、両式からzを消去して状態方程式を得る。

我々は、以前、(1822)式でエネルギーk_BTを持つ質量mの一粒子の熱波長λを導入した。これは物質波ド・ブロイ波長の$\frac{1}{\sqrt{\pi}}=0.56$倍の長さである。

$$\lambda=\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{mk_BT}} \qquad [(1822)式、(1965)式] \quad (2050)$$

$$=\frac{h}{\sqrt{2\pi mk_BT}} \qquad [(1966)式] \quad (2051)$$

故に、

$$\frac{1}{\lambda^3}=\frac{2\pi mk_BT\sqrt{2\pi mk_BT}}{h^3} \qquad [(1967)式] \quad (2052)$$

である。

(2047)式の右辺第二項の積分の前の係数は$\frac{1}{\lambda^3}$を用いて、次の様に表わされる。

$$\frac{4\pi}{h^3}\bullet\frac{4}{3}mk_BT\bullet\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}=\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\bullet\frac{1}{\lambda^3} \qquad [(1968)式] \quad (2053)$$

次に、(2049)式の右辺第二項の積分の前の係数は$\frac{1}{\lambda^3}$を用いて、次の様に表わされる。

$$\frac{4\pi}{h^3}\bullet 2mk_BT\bullet\sqrt{\frac{mk_BT}{2}}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\bullet\frac{1}{\lambda^3} \qquad [(1969)式] \quad (2054)$$

故に、(2047)式と(2049)式、即ち、理想ボース気体の状態方程式は、次の様になる。

$$\left\{\begin{array}{ll}\dfrac{P}{k_BT}=-\dfrac{1}{V}\log_e(1-z)+\dfrac{4}{3\sqrt{\pi}}\bullet\dfrac{1}{\lambda^3}\bullet\displaystyle\int_0^\infty\frac{x^{\frac{3}{2}}}{\frac{1}{z}e^x-1}dx & (2055)\\ \dfrac{1}{v}=\dfrac{1}{V}\bullet\dfrac{z}{1-z}+\dfrac{2}{\sqrt{\pi}}\bullet\dfrac{1}{\lambda^3}\bullet\displaystyle\int_0^\infty\frac{x^{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{z}e^x-1}dx & (2056)\end{array}\right.$$

ところで、$0\leq z\leq 1$ としたときの積分

$$b_n(z)=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty\frac{x^{n-1}}{\frac{1}{z}e^x-1}dx \qquad (2057)$$

を、ボース・アインシュタイン積分と言う。ここで、$\Gamma(n)$はΓ（ガンマ）関数である。Γ関数の性質は(1973)式乃至(1979)式辺りで記述してある。

ボース・アインシュタイン積分(2057)式は、次の漸化式を持っている。

$$z\frac{db_n(z)}{dz}=b_{n-1}(z) \qquad (2058)$$

証明　　(2057)式を部分積分する。

$$b_n(z)=\frac{1}{\Gamma(n)}\left[\frac{1}{\frac{1}{z}e^x-1}\bullet\frac{1}{n}x^n\right]_0^\infty$$

$$-\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty\frac{(-1)\frac{1}{z}e^x}{\left(\frac{1}{z}e^x-1\right)^2}\bullet\frac{1}{n}x^n dx$$

$$=\lim_{x\to\infty}\frac{1}{\Gamma(n)}\bullet\frac{x^n}{n\left(\frac{1}{z}e^x-1\right)}$$

$$-\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty\frac{(-1)\frac{1}{z}e^x}{\left(\frac{1}{z}e^x-1\right)^2}\bullet\frac{1}{n}x^n dx$$

$$=0+\frac{1}{n\Gamma(n)}\int_0^\infty\frac{1}{\left(\frac{1}{z}e^x-1\right)^2}\bullet\frac{x^n e^x}{z}dx \qquad (2059)$$

故に、

$$b_{n-1}(z)=\frac{1}{(n-1)\Gamma(n-1)}\int_0^\infty\frac{1}{\left(\frac{1}{z}e^x-1\right)}\bullet\frac{x^{n-1}e^x}{z}dx$$

$$=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty\frac{1}{\left(\frac{1}{z}e^x-1\right)}\bullet\frac{x^{n-1}e^x}{z}dx \qquad (2060)$$

但し、ここで、(1977)式の性質を利用した。次に、(2057)式を直接微分する。

$$\frac{db_n(z)}{dz}=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty\frac{x^{n-1}(-1)}{\left(\frac{1}{z}e^x-1\right)^2}\bullet\frac{(-1)e^x}{z^2}dx \qquad (2061)$$

故に、

$$z\frac{db_n(z)}{dz}=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty\frac{1}{\left(\frac{1}{z}e^x-1\right)}\bullet\frac{x^{n-1}e^x}{z}dx \qquad (2062)$$

(2060)式と(2062)式を比較して、(2058)式の漸化式を得る。　　　　　　　　　　証明終わり。

ボース・アインシュタイン積分(2057)式とΓ関数(1979)式とから、次式を得る。

$$b_{\frac{5}{2}}(z)=\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{x^{\frac{3}{2}}}{\frac{1}{z}e^x-1}dx \qquad (2063)$$

$$b_{\frac{3}{2}}(z)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{x^{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{z}e^x-1}dx \qquad (2064)$$

故に、(2055)式と(2056)式の、理想ボース気体の状態方程式は、次の様にも書ける。

$$\begin{cases}\dfrac{P}{k_B T}=-\dfrac{1}{V}\log_e(1-z)+\dfrac{1}{\lambda^3}b_{\frac{5}{2}}(z) & (2065)\\[2ex] \dfrac{1}{v}=\dfrac{1}{V}\bullet\dfrac{z}{1-z}+\dfrac{1}{\lambda^3}b_{\frac{3}{2}}(z) & (2066)\end{cases}$$

もちろん、厳密には両式から z を消去したものが理想ボース気体の状態方程式である。

ボース・アインシュタイン積分(2057)式は $z<<1$ のとき、展開式で書く事が出来る。(1989)式と(1990)式を利用して、計算を進める。

$$b_n(z)=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty\frac{x^{n-1}}{\frac{1}{z}e^x-1}dx \qquad [(2057)式] \quad (2067)$$

$$=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty\frac{x^{n-1}}{\frac{e^x}{z}\left(1-\frac{z}{e^x}\right)}dx$$

$$=\frac{1}{\Gamma(n)}\int_0^\infty x^{n-1}(ze^{-x})(1-ze^{-x})^{-1}dx$$

$$=\frac{1}{\Gamma(z)}\int_0^\infty x^{n-1}(ze^{-x})\left\{1-(-ze^{-x})+(-ze^{-x})^2-(-ze^{-x})^3+\cdots\right\}dx$$

$$=\frac{1}{\Gamma(z)}\int_0^\infty x^{n-1}(ze^{-x})\left\{1+(ze^{-x})+(ze^{-x})^2+(ze^{-x})^3+\cdots\right\}dx$$

$$=\frac{1}{\Gamma(z)}\int_0^\infty x^{n-1}\sum_{l=1}^\infty(ze^{-x})^l dx \qquad (2068)$$

$$=\frac{1}{\Gamma(z)}\sum_{l=1}^\infty z^l\int_0^\infty x^{n-1}e^{-lx}dx \qquad (2069)$$

$$=\frac{1}{\Gamma(n)}\sum_{l=1}^\infty z^l\frac{(n-1)!}{l^n}$$

[(1990)式を利用した。]

$$=\frac{1}{n\Gamma(n)}\sum_{l=1}^\infty z^l\frac{n!}{l^n}$$

$$=\sum_{l=1}^\infty\frac{z^l}{l^n} \qquad (2070)$$

[(1977)式を利用した。]

(2057)式と(2070)式及び(1979)式から、$n=\frac{5}{2}$ と $n=\frac{3}{2}$ を代入して、それぞれ、

$$b_{\frac{5}{2}}=\frac{4}{3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{x^{\frac{3}{2}}}{\frac{1}{z}e^x-1}dx \qquad (2071)$$

$$=\sum_{l=1}^\infty\frac{z^l}{l^{\frac{5}{2}}} \qquad (2072)$$

$$b_{\frac{3}{2}}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty\frac{x^{\frac{1}{2}}}{\frac{1}{z}e^x-1}dx \qquad (2073)$$

$$=z\frac{db_{\frac{5}{2}}(z)}{dz} \qquad [(2058)式] \quad (2074)$$

$$=\sum_{l=1}^\infty\frac{z^l}{l^{\frac{3}{2}}} \qquad (2075)$$

を得る。

故に、(2055)式と(2056)式の理想ボース気体の状態方程式は、$z<<1$ のとき、次の様になる。厳密には、z

を消去して状態方程式が得られる。

$$\begin{cases} \dfrac{P}{k_B T} = -\dfrac{1}{V}\log_e(1-z) + \dfrac{1}{\lambda^3} b_{\frac{5}{2}}(z) \\ \qquad = -\dfrac{1}{V}\log_e(1-z) + \dfrac{1}{\lambda^3}\sum_{l=1}^{\infty}\dfrac{z^l}{l^{\frac{5}{2}}} \qquad (2076) \\ \dfrac{1}{v} = \dfrac{1}{V}\bullet\dfrac{z}{1-z} + \dfrac{1}{\lambda^3} b_{\frac{3}{2}}(z) \\ \qquad = \dfrac{1}{V}\bullet\dfrac{z}{1-z} + \dfrac{1}{\lambda^3}\sum_{l=1}^{\infty}\dfrac{z^l}{l^{\frac{3}{2}}} \qquad (2077) \end{cases}$$

(1933)式をもう一度眺めよう。

$$\langle n_{\mathbf{p}} \rangle = \frac{z e^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_B T}}}{1 - z e^{-\frac{\varepsilon_{\mathbf{p}}}{k_B T}}} \qquad [(1933)式] \quad (2078)$$

$\langle n_{\mathbf{p}} \rangle$ はボース気体の運動量 $\mathbf{p}$ の一粒子状態を占拠する平均のボース粒子の占有数である。故に、(2078)式より、$\mathbf{p}=0$ を持つ一粒子準位の平均占有数 $\langle n_0 \rangle$ は、

$$\langle n_0 \rangle = \frac{z}{1-z} \qquad (2079)$$

となる。故に、

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{V} = \frac{1}{V}\bullet\frac{z}{1-z} \qquad (2080)$$

[(2035)式、(2066)式、(2077)式を参照せよ。]

である。(2035)式、(2066)式、(2077)式のそれぞれの右辺の第一項は $\mathbf{p}=0$ の一粒子準位からの寄与であった。$\dfrac{\langle n_0 \rangle}{V}$ は単位体積当りの $\mathbf{p}=0$ の一粒子準位の平均占有数である。$\dfrac{\langle n_0 \rangle}{V}$ が有限の数であるならば、その系中の総ての粒子の内の有限の割合が $\mathbf{p}=0$ を持つ一粒子準位を占拠する。又、$z \to 1$ に増加するに連れて、$\langle n_0 \rangle$ は全ボソンの内の大きな部分を含む様に増加する。そして、その様な状況こそがボース・アインシュタイン凝縮の現象に起源を与えている。我々はボース・アインシュタイン凝縮について、既に、以前の(2022)式乃至(2028)式の辺りで簡単に触れている。我々はボース・アインシュタイン凝縮について、後に、節(§)を改めて記述する予定である。ちなみに、物理学辞典（培風館）から抜き書きすれば、ボース・アインシュタイン凝縮とは、ボース統計に従う粒子（ボソン）系では、同一の一粒子状態を無限に多くの粒子が占めうる。このため低温では、最低エネルギー準位を占める粒子数が巨視的な大きさになる。この現象をボース・アインシュタイン凝縮または単にボース凝縮とよぶ。云々とある。

古典統計力学の大正準集団の理論によれば、系の内部エネルギー U は古典統計力学の大分配関数(grand partition function) $Q(z,V,T)$

$$Q(z,V,T) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V,T) \qquad [(1105)式] \quad (2081)$$

を用いて、

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log_e Q(z,V,T) \qquad [(1125)式] \quad (2082)$$

の様である。ここで、

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \qquad [(1121)式] \quad (2083)$$

である。又、$Q_N(V,T)$ [(1106)式参照]は体積 V、粒子数 N、温度 T なる正準系の正準集団の分配関数（状態和）である。

量子統計力学の大正準集団（グランドカノニカルアンサンブル）の議論は、以前の節(§)10でなされている。そして、そのとき、量子統計力学の大分配関数(grand partition function) $\Xi(z,V,T)$ は、次式で定義された。

$$\Xi(z,V,T) = \sum_{N_1=0}^{\infty}\sum_{N_2=0}^{\infty}\cdots\sum_{N_j=0}^{\infty}\cdots\sum_{n} e^{-\frac{1}{k_B T}\bullet\left(E_{\{N_j\},n} - \sum_j \mu_j N_j\right)}$$

[(629)式、(1901)式]　(2084)

系は多種類の粒子共から構成されており、j 種粒子の化学ポテンシャルが μ_j、j 種粒子の粒子数が N_j である。n はエネルギー固有値 $E_{\{N_j\},n}$ の量子数である。

我々が今考察している様に、系を構成する粒子種が一種類のときには(2084)式の大分配関数(grand partition function)は、次のようになる。

$$\Xi(z,V,T) = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{n} e^{-\frac{E_{N,n}-\mu N}{k_B T}}$$

[(1902)式、(2084)式]　(2085)

$$= \sum_{N=0}^{\infty}\left(e^{\frac{\mu}{k_B T}}\right)^N \sum_{n} e^{-\frac{E_{N,n}}{k_B T}}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{n} e^{-\frac{E_{N,n}}{k_B T}}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V,T) \qquad [(1903)式] \quad (2086)$$

ここで、

$$z = e^{\frac{\mu}{k_B T}} \qquad [(1904)式] \quad (2087)$$

はフューガサティ(fugacity)である。又、

$$Z_N(V,T) = \sum_n e^{-\frac{E_{N,n}}{k_B T}} \qquad [(1905)式] \quad (2088)$$

は正準集団の量子統計力学的分配関数である。こうして、

$$\Xi(z,V,T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V,T) \qquad [(1906)式] \quad (2089)$$

を得る。

N 個の相互作用のない、スピンを持たない自由粒子共から成る理想ボース気体と理想フェルミ気体に対しては、それ等に対する分配関数 $Z_N(V,T)$ は(1864)式乃至(1868)式から、

$$Z_N(V,T) = \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum_p n_p = N}} e^{-\frac{1}{k_B T}\sum_p \varepsilon_p n_p} \qquad [(1907)式] \quad (2090)$$

である。故に、この(2090)式を(2089)式へ代入して、理想ボース気体と理想フェルミ気体とに対する量子統計力学の大分配関数 $\Xi(z,V,T)$ を、次の様に得る。

$$\Xi(z,V,T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V,T) \qquad [(2089)式] \quad (2091)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum_p n_p = N}} e^{-\frac{1}{k_B T}\sum_p \varepsilon_p n_p} \qquad [(1909)式] \quad (2092)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum_p n_p = N}} \left(z e^{-\frac{\varepsilon_p}{k_B T}} \right)^{n_p} \qquad [(1910)式] \quad (2093)$$

古典統計力学の大正準集団の系の内部エネルギー U を求める式の(2082)式［(1125)式］に習って、量子統計力学の大正準集団の系の内部エネルギー U は、次式で計算される。

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log_e \Xi(z,V,T) \qquad (2094)$$

$$= -\frac{1}{\Xi(z,V,T)} \frac{\partial}{\partial \beta} \Xi(z,V,T) \qquad (2095)$$

理想ボース気体と理想フェルミ気体の両方に対する(2092)式を(2095)式へ使えば、理想ボース気体と理想フェルミ気体の内部エネルギーは直接計算から、直ちに、次の様になる事が分かる。

$$U = -\frac{1}{\Xi} \bullet \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum_p n_p = N}} \left\{ e^{-\frac{1}{k_B T}\sum_p \varepsilon_p n_p} \left(-\sum_p \varepsilon_p n_p \right) \right\}$$

$$= \frac{1}{\Xi} \bullet \sum_{N=0}^{\infty} z^N \sum_{\substack{\{n_p\} \\ \sum_p n_p = N}} \left(e^{-\frac{1}{k_B T}\sum_p \varepsilon_p n_p} \sum_p \varepsilon_p n_p \right) \qquad (2096)$$

(1918)式によれば、

$$\log_e \Xi(z,V,T) = \frac{PV}{k_B T} \qquad [(1918)式] \quad (2097)$$

である。故に、(2094)式より

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{PV}{k_B T} \right) \qquad (2098)$$

を得る。我々の大正準集団のモデルでは(小正準集団、正準集団の場合も又そうであるが、）系の体積 V は一定で与えられているので、(2098)式より

$$\frac{1}{V} U(z,V,T) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{P}{k_B T} \right) \qquad (2099)$$

である。(2099)式へ理想フェルミ気体の状態方程式の(1987)式［又は(2001)式］を、又、理想ボース気体の状態方程式の(2065)式［又は(2076)式］をそれぞれ代入すると、(2099)式は次の様に書ける。

理想フェルミ気体に対しては、

$$\frac{1}{V} U(z,V,T) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \frac{1}{\lambda^3} f_{\frac{5}{2}}(z) \right\} \qquad (2100)$$

理想ボース気体に対しては、

$$\frac{1}{V} U(z,V,T) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ -\frac{1}{V} \log_e (1-z) + \frac{1}{\lambda^3} b_{\frac{5}{2}}(z) \right\} \qquad (2101)$$

もちろん、ここで、$f_{\frac{5}{2}}(z)$ は(1985)式［又は(1997)式］であり、$b_{\frac{5}{2}}(z)$ は(2063)式［又は(2072)式］である。又、

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \qquad [(2083)式] \quad (2102)$$

である。又、λ は(1822)式［(1965)式］の熱波長(thermal wavelength)である。

$$\lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m k_B T}} \qquad [(1822)式、(1965)式] \quad (2103)$$

$$=\left(\frac{h^2}{2\pi m}\beta\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2104}$$

故に、(2100)式と(2101)式中に出て来る $\dfrac{1}{\lambda^3}$ は、

$$\frac{1}{\lambda^3}=\left(\frac{h^2}{2\pi m}\beta\right)^{-\frac{3}{2}} \tag{2105}$$

である。

次の微分を計算する。

$$-\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{\lambda^3}\right)=-\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{h^2}{2\pi m}\beta\right)^{-\frac{3}{2}}$$

$$=\frac{3}{2}\left(\frac{h^2}{2\pi m}\beta\right)^{-\frac{3}{2}-1}\bullet\frac{h^2}{2\pi m}$$

$$=\frac{3}{2}\bullet\frac{1}{\lambda^3}\bullet\frac{2\pi m}{h^2\beta}\bullet\frac{h^2}{2\pi m}$$

$$=\frac{3}{2}\bullet\frac{1}{\lambda^3}\bullet\frac{1}{\beta}$$

$$=\frac{3}{2}\bullet\frac{k_BT}{\lambda^3} \tag{2106}$$

故に、(2100)式と(2101)式は、それぞれ、次の様になる。

理想フェルミ気体に対しては、

$$\frac{1}{V}U(z,V,T)=\frac{3}{2}\bullet\frac{k_BT}{\lambda^3}f_{\frac{5}{2}}(z)\quad[(2100)式] \tag{2107}$$

理想ボース気体に対しては、

$$\frac{1}{V}U(z,V,T)=\frac{3}{2}\bullet\frac{k_BT}{\lambda^3}b_{\frac{5}{2}}(z)\quad[(2101)式] \tag{2108}$$

内部エネルギーUをN,V,Tで表わす為には、それぞれの式において、zを消去しなければならない。そして、結果は非常に複雑な関数になる。

(2107)式へ(2001)式を代入しよう。我々は次式を得る。

$$\frac{1}{V}U(z,V,T)=\frac{3}{2}P \tag{2109}$$

故に、理想フェルミ気体に対しては

$$U(z,V,T)=\frac{3}{2}PV \tag{2110}$$

である。

次に、(2108)式へ(2065)式［又は(2076)式］を代入しよう。我々は次式を得る。

$$\frac{1}{V}U(z,V,T)=\frac{3}{2}k_BT\left\{\frac{P}{k_BT}+\frac{1}{V}\log_e(1-z)\right\} \tag{2111}$$

ここで、項 $\dfrac{1}{V}\log_e(1-z)$ が無視される事が出来ると仮定する。この仮定が正しい事は後の節(§)で証明される予定である。こうして、我々は結局、理想ボース気体に対しても、又、

$$U(z,V,T)=\frac{3}{2}PV \tag{2112}$$

を得る。

この関係式はボルツマン気体に対しても又、成立する事は、(1841)式と(1856)式とから明らかである。

参考文献

1) J.M.Ziman 著：“Elements of Advanced Quantum Theory” (Cambrigde University Press)
2) 高野文彦著： “新物理学シリーズ 18 多体問題” (培風館)
3) 高橋康著： “新物理学シリーズ 16 物性研究者のための場の量子論Ⅰ，Ⅱ” (培風館)
4) K. Huang 著：“Statistical Mechanics” (John Wiley & Sons, Inc) first edition and second edition
5) A. M. Zagoskin 著：“Quantum Theory of Many-Body Systems” (Spriger)
6) シッフ著、井上健訳： “新版 量子力学上、下” (吉岡書店)
7) 西川恭治、森弘之著： 統計物理学（朝倉書店）
8) ランダウ・リフシッツ著、佐々木健、好村滋洋訳：量子力学１（改訂新版）（東京図書）
9) ランダウ・リフシッツ著、小林秋男、小川岩雄、富永五郎、浜田達二、横田伊佐秋訳： “統計物理学第３版上” (岩波書店)
10) U. Fano: Reviews of Modern Physics 74 vol29 No1 (1955)
11) 小田恒孝著： 統計力学（裳華房）

この論文は拙著原稿“多体問題とグリーン関数との関係の研究　高等量子力学入門１”，内容

目次

参考文献

の内、紙面の都合により、第４章、節(§§§§§)4.27, 4.28, 4.29, 4.30, 4.31を記述したものである。＊印の節（§）は既に掲載済みのものである。