# 第6章 量子統計力学：多粒子系の統計分布

## 復習　等確率の原理の再考察

### 6.1.1 古典統計力学と量子統計力学における等確率の原理

#### 古典統計力学における等確率の原理

古典統計力学における等確率の原理は、まず、物理的状態を**位相空間（Phase Space）**で定義することから始まります。 個の粒子からなる系の場合、各粒子の位置座標 と運動量 を用いて、系全体の物理的状態は 次元の位相空間内の1点、あるいは微小な体積要素で表現されます。

古典統計力学では、特定のエネルギー を持つ（または非常に近いエネルギーを持つ）全ての微視的状態が、**等しい確率で出現する**と仮定します。より厳密には、あるエネルギー幅 の範囲にある状態について、位相空間内で占める体積が同じであれば、それらの状態は等しい確率で出現すると仮定するのです。

この考え方は、直感的にはやや理解しにくいかもしれません。特に「位相空間で占める体積」という概念は、抽象的で捉えどころがないと感じる学生もいるでしょう。

#### 量子統計力学における等確率の原理

これに対し、量子統計力学における等確率の原理は、はるかに**すっきりとしてクリア**です。量子力学では、シュレーディンガー方程式を解くことで、系の**固有状態（Eigenstate）**が求められます。量子統計力学の等確率の原理は、「**系のそれぞれの固有状態は全て等しい確率で出現する**」というものです。

シュレーディンガー方程式の解として固有状態が求まれば、それぞれの固有状態に対して同じ確率で出現するという仮定をすれば良いため、非常に明快です。

#### 等確率の原理に関する補足：なぜ「原理」なのか

なぜそのような等確率の原理が成立するのでしょうか。ゲーデルは数学の自然数論において不完全性定理を証明しました。これを一般化すると「基本演算を記述できるほど十分に強力で、厳密な論理体系をもつ無矛盾な理論体系では、真であっても証明できない命題が必ず存在する」と言えます。統計力学における等確率の原理も、この「証明不可能な命題」と考えられており、統計力学の「公理（**仮定 (postulate)**）」と言えます。物理学は、自然現象を記述する学問ですので、仮定の上に無矛盾に構築した理論が**実際の測定値や現実の物理現象をうまく説明できれば**、仮定も理論体系も正しいとして扱われます。

試験問題などで、この等確率の原理がどのようなものかを説明する問題は出題される可能性があります。しかし、「それがなぜか」という原理的な質問は出ません。なぜなら、現時点では誰もその根本的な理由を答えられないからです。

### 6.1.2 デュロンプティの法則と古典統計力学の限界

#### デュロンプティの法則とは

**デュロンプティの法則 (Dulong-Petit Law)** は、古典統計力学の**当分配則 (Equipartition Theorem)** を固体に応用して導かれる法則です。固体中の各原子は3次元空間で3つの振動自由度を持ち、それぞれの振動子には運動エネルギーと位置エネルギーの2つの自由度があります。当分配則によれば、各自由度には のエネルギーが分配されるため、1原子あたり の内部エネルギーを持ちます。

したがって、 個の原子からなる固体の内部エネルギー は、

となり、定積比熱 は内部エネルギーを温度 で微分することで、

となります。この法則は、「個体の比熱は原子の種類や物質に関わらず、 という一定値を取り、温度には依存しない」と述べるものです。

#### 古典統計力学が適用できない場合

しかし、デュロンプティの法則は実験事実と食い違うことが知られています。

1. **熱力学第二法則との矛盾**: デュロンプティの法則が絶対零度 ( K) まで成立すると仮定すると、エントロピーは負の無限大に発散するなど、**熱力学第三法則 (Third Law of Thermodynamics)** に違反します。熱力学第三法則は、「絶対零度では、完全結晶のエントロピーはゼロになる」というものです。
2. **実験事実との不一致**: 実際に固体の比熱の温度依存性を測定すると、高温では に近づきますが、**低温では温度とともに急激に減少し、絶対零度でゼロになる**ことが知られています。

したがって、実験事実から言えば、古典統計力学（ひいてはデュロンプティの法則）が成立しないのは**低温の場合**である、と結論できます。

#### 量子効果による説明

では、なぜ低温で古典統計力学が破綻するのでしょうか？ 古典統計力学の当分配則は、エネルギーが連続的に変化できるという仮定に基づいています。しかし、量子力学ではエネルギー準位は**量子化**されており、離散的な値を取ります。

系が熱平衡状態にあるとき、あるエネルギー を持つ状態が出現する確率はボルツマン分布 に従います。ここで、**エネルギーの量子** （隣り合うエネルギー準位間の差）と**熱エネルギー**  を比較することが重要です。

* **高温の場合 ()**: エネルギー量子 が熱エネルギー よりも非常に小さい場合、エネルギー準位はほぼ連続的に見なすことができます。この条件の下では、古典統計力学の当分配則が成立し、デュロンプティの法則がよく成り立ちます。
* **低温の場合 ()**: エネルギー量子 が熱エネルギー よりも非常に大きい場合、粒子は熱エネルギーだけでは励起状態に遷移することができません。多くの粒子が基底状態（最も低いエネルギー準位）にとどまるため、エネルギーの連続性が破れ、当分配則は適用できなくなります。これが、低温で比熱が減少する原因です。

このように、低温での古典統計力学の破綻は、**エネルギー準位の量子化**という量子力学的効果によって説明できます。

この議論は、これから学ぶ量子統計分布関数が古典近似（ボルツマン近似）できる条件とも密接に関連しています。例えば、フェルミ・ディラック分布関数やボーズ・アインシュタイン分布関数がボルツマン分布に近似できるのは、一般的に粒子間の占有率が低い（すなわち、量子的な排他律やボーズ凝縮の効果が小さい）高温・低密度の場合です。

## 6.2 量子統計力学の基礎：多粒子系の波動関数と粒子の分類

それでは、本日の本題である量子統計力学の話に入っていきましょう。まずシュレーディンガー方程式について説明し、特に**多粒子系**を扱う際に重要となる「量子統計分布関数」について深く掘り下げていきます。

### 6.2.1 全電子シュレーディンガー方程式と1電子シュレーディンガー方程式

まず、多粒子系の量子力学について理解を深めるために、**全電子シュレーディンガー方程式**と**1電子シュレーディンガー方程式**の区別から始めましょう。

#### 全電子系の波動関数

 個の電子からなる系を考えます。それぞれの電子の座標を とすると、系全体のハミルトニアン は、各電子の運動エネルギーと系全体のポテンシャルエネルギー の和で表されます。

ここで はディラック定数、 は電子の質量、 は 番目の電子に対するラプラシアンです。 このハミルトニアン を用いて、系全体の波動関数 とその固有エネルギー を求めるための固有値方程式が、**全電子シュレーディンガー方程式**です。

この方程式の解として求まる固有エネルギー は、この 個の電子が含まれる系全体の全エネルギーに対応し、波動関数 は 個の電子の座標に依存する**全波動関数**です。

本来、多電子系を厳密に扱うには、この全電子シュレーディンガー方程式を直接解くべきです。しかし、この方程式は 個の変数を含む連立微分方程式であり、 が大きくなると（例えば、金属中の電子のように の場合）、直接解くことは事実上不可能です。また、仮に解けたとしても、その結果である全波動関数は非常に複雑で、物理的な見通しが悪くなります。

#### 1電子近似と理想フェルミ気体

そこで、多くの場合は近似を行います。特に、全波動関数を個々の電子の**1電子波動関数**の積として変数分離し、全ハミルトニアンを1電子ハミルトニアンの和として近似する手法がよく用いられます。この仮定は、電子間の相互作用（**電子相関**）を無視できる、あるいは平均場近似で取り扱うというものです。

例えば、**理想フェルミ気体 (Ideal Fermi Gas)** や**理想ボーズ気体 (Ideal Bose Gas)** のモデルでは、粒子間の相互作用がない（または無視できる）と仮定します。この仮定のもとで、個々の電子はそれぞれ独立した**1電子シュレーディンガー方程式**に従うと考えます。

ここで は 番目の電子の1電子ハミルトニアン、 は 番目の電子の1電子波動関数、 は1電子エネルギーです。 この近似により、系全体の全エネルギー は、各1電子エネルギー の単純な和として近似されます。

これから議論する量子統計分布関数は、基本的にこの1電子近似で得られる**1電子状態（1粒子状態）**のエネルギー準位 について、粒子がどのように配置されるかを扱います。したがって、全電子状態と1電子状態の区別、およびそれらのエネルギーの対応関係を理解しておくことが重要です。

**【補足：電子相関とハートリー・フォック近似】** 実際には、電子間にはクーロン相互作用が存在するため、電子相関は無視できません。この電子相関を近似的に取り入れた方法として、**ハートリー・フォック (Hartree-Fock) 近似**があります。ハートリー・フォック方程式は、各電子が他の電子の平均場中で運動すると仮定し、パウリの排他律を満足する**スレーター行列式**で全波動関数を記述することで、より正確な1電子状態を導出します。しかし、学部レベルの統計力学では、電子相関を無視した理想気体モデルが基礎となります。

### 6.2.2 状態密度の概念

固体中の電子のように、多数の粒子が存在する系では、1電子状態のエネルギー準位は非常に多く、また互いに近接しているため、連続的であると見なせます。このような場合、特定のエネルギー の周辺に、どれだけの数の1粒子状態が存在するかを示す関数が**状態密度関数 (Density of States, DOS)** です。

例えば、半導体であるシリコンの結晶中では、電子が占めることのできるエネルギー準位は価電子帯と伝導帯に分かれ、それぞれが複雑な状態密度分布を持ちます。この状態密度関数 とこれから学ぶ量子統計分布関数を組み合わせることで、ある温度 において、電子がどのようにエネルギー準位に分布しているかを定量的に記述できるようになります。

### 6.2.3 粒子の交換対称性とボーズ粒子・フェルミ粒子

量子力学的な多粒子系を扱う上で最も重要な概念の一つが、**粒子の交換対称性**です。これにより、宇宙に存在する全ての粒子は、**ボーズ粒子 (Bose Particles)** と**フェルミ粒子 (Fermi Particles)** の2種類に分類されます。

#### 量子数の組による状態の定義

量子力学では、粒子の物理的状態は一意的な**量子数の組**によって決定されます。 例えば、原子中の電子であれば、主量子数 、方位量子数 、磁気量子数 、スピン磁気量子数 の4つの量子数の組が全て同じであれば同じ状態、一つでも異なれば異なる量子状態となります。 自由電子であれば、波数ベクトルの成分 とスピン量子数によって状態が決まります。

そして、量子統計力学の等確率の原理は、これらの異なる量子状態は全て等しい確率で出現すると仮定します。

#### 波動関数の対称性と粒子の交換

ここで、同種粒子が2つある系を考えましょう。粒子1の座標を 、粒子2の座標を とします。系全体の波動関数 は、1粒子波動関数 と の積で表されるとします。 例えば、粒子1が状態 にあり、粒子2が状態 にある状態は と書けます。 粒子2が状態 にあり、粒子1が状態 にある状態は と書けます。

同種粒子は区別できないため、粒子1と粒子2を交換しても物理的な状態は変化しません。この**粒子の不可弁別性 (Indistinguishability)** は量子力学の重要な要請です。私たちは、波動関数 そのものを直接観測することはできませんが、その絶対値の二乗 は粒子の存在確率密度として観測可能な物理量です。

したがって、粒子1と2を交換しても、存在確率密度は変化しないはずです。

この関係が常に成り立つためには、 は と符号が同じであるか、あるいは符号をマイナスに反転させた状態のどちらかしか許されません。

この の符号によって、全ての粒子は二つのカテゴリに分けられます。

#### ボーズ粒子 (Bose Particles)

粒子の交換に対して**対称な波動関数**を持つ粒子を**ボーズ粒子**と呼びます。

このような対称な波動関数は、例えば2つの粒子が状態 と状態 にある場合、以下のような線形結合で表されます。

（ は規格化因子です。）

ボーズ粒子にとって最も重要な特徴は、**1つの同じ量子状態を何個の粒子でも占めることができる**、という点です。もし2つの粒子が同じ状態 を占める場合（つまり ）、波動関数は

となり、これは物理的に意味のある（ゼロではない）波動関数です。したがって、ボーズ粒子は、同じ状態にいくらでも「詰め込む」ことができます。

**【歴史的エピソード：サティエンドラ・ナート・ボーズとアルベルト・アインシュタイン】** ボーズ粒子とボーズ・アインシュタイン統計は、インドの物理学者**サティエンドラ・ナート・ボーズ (Satyendra Nath Bose)** が光子（フォトン）の統計を導出した論文をアルベルト・アインシュタインに送り、アインシュタインがその重要性を認識して粒子一般に応用したことから名付けられました。

#### フェルミ粒子 (Fermi Particles)

粒子の交換に対して**反対称な波動関数**を持つ粒子を**フェルミ粒子**と呼びます。

このような反対称な波動関数は、以下のように表されます。

フェルミ粒子にとって最も重要な特徴は、**1つの同じ量子状態を高々1個の粒子しか占めることができない**、という点です。これは**パウリの排他律 (Pauli Exclusion Principle)** として知られています。 もし2つの粒子が同じ状態 を占める場合（つまり ）、波動関数は

となり、これは物理的な意味を持たない（粒子が存在しない）状態を表します。つまり、同じ状態を2つのフェルミ粒子が占めることはできないのです。

#### スピンと粒子の分類

粒子の分類は、その**スピン量子数 (Spin Quantum Number)** とも密接に関連しています。

* **ボーズ粒子**: スピン量子数が**整数** () の粒子です。
	+ 例: フォトン（光子、スピン1）、フォノン（音子、スピン1）、ヘリウム4原子核（スピン0）、マグノン、重力子（仮説、スピン2）。
	+ 粒子の交換に対し波動関数は対称です。
	+ 1つの量子状態を何個の粒子でも占めることができます。
	+ 従う統計を**ボーズ・アインシュタイン統計**、分布関数を**ボーズ・アインシュタイン分布関数**と呼びます。
* **フェルミ粒子**: スピン量子数が**半整数** () の粒子です。
	+ 例: 電子（スピン1/2）、陽子（スピン1/2）、中性子（スピン1/2）、ニュートリノ、ミュオン、ヘリウム3原子核（スピン1/2）。
	+ 粒子の交換に対し波動関数は反対称です。
	+ 1つの量子状態を**高々1個**の粒子しか占めることができません（パウリの排他律）。
	+ 従う統計を**フェルミ・ディラック統計**、分布関数を**フェルミ・ディラック分布関数**と呼びます。
	+ 原子中の電子はスピンの自由度を持つため、1つの軌道（空間的な状態）にはアップスピンとダウンスピンの2つの電子（それぞれが異なる量子状態）が収容されます。これは、空間的な軌道が同じでも、スピン量子数が異なれば異なる量子状態と見なされるため、排他律には違反しません。

このように、量子統計力学では、粒子の種類によって従う統計法則が根本的に異なるため、ボーズ粒子とフェルミ粒子を明確に区別して考えることが非常に重要になります。特に重要なのは、**ボーズ粒子は同じ状態をいくつもの粒子が占めることができるのに対し、フェルミ粒子は同じ状態を高々1個の粒子しか占めることができない**という点です。この違いが、それぞれの統計分布関数の形に現れます。

## 6.3 フェルミ・ディラック統計

ここからは、フェルミ粒子が従う**フェルミ・ディラック分布関数 (Fermi-Dirac Distribution Function)** の導出と、その性質について詳しく見ていきましょう。

### 6.3.1 フェルミ・ディラック分布関数の導出

フェルミ・ディラック分布関数は、理想フェルミ気体（相互作用のないフェルミ粒子系）において、1粒子状態に粒子がどのように分布するかを表す関数です。ここでは、**大正準集団 (Grand Canonical Ensemble)** から導出を行います。

系の1粒子状態を、エネルギーが近い順位ごとにグループ分けして考えます。 \* 番目のグループのエネルギーを とします。

\* 番目のグループには 個の1粒子状態（縮退度または縮重度）が存在するとします。

\* 番目のグループのこれらの状態を占めるフェルミ粒子の数を とします。

系全体の総粒子数 と総エネルギー は一定であると仮定します。

#### 状態の配置数 の計算

まず、特定のグループ において、 個の1粒子状態の中に、 個のフェルミ粒子を配置する方法の数 を計算します。 フェルミ粒子はパウリの排他律に従うため、**1つの状態には高々1個の粒子しか入ることができません。** したがって、 個の状態の中から、 個の粒子が入る状態を選ぶ組み合わせの数となります。これは、高校数学で学ぶ組み合わせの数 そのものです。

系全体の配置数 は、全てのグループについての配置数の積で与えられます。

#### スターリングの近似と最大化

私たちは、系が熱平衡状態にあるとき、この配置数 が最大になるような粒子数 の分布を求めたいと考えます。計算を容易にするため、 の自然対数 をとり、**スターリングの近似公式 (Stirling’s Approximation)** を用いて近似します。

#### ラグランジュの未定乗数法

この を、総粒子数 と総エネルギー が一定という制約条件の下で最大化します。これには**ラグランジュの未定乗数法 (Lagrange Multipliers)** を用います。補助関数 を定義します。

ここで と はラグランジュの未定乗数です。 を で偏微分し、ゼロとおきます。

各項を計算すると、

#### フェルミ・ディラック分布関数の導出

この関係を について整理すると、

したがって、グループ の1粒子状態が占有される確率（状態あたりの粒子数） は、

となります。これがフェルミ・ディラック分布関数の形です。 ここで、ラグランジュの未定乗数 と は、熱力学との対応から物理的な意味を持ちます。ボルツマン分布への古典近似の条件を考えると、（ここで はボルツマン定数、 は絶対温度）であること、そして （ここで は**化学ポテンシャル (Chemical Potential)**）であることが導かれます。

これらを代入すると、最終的な**フェルミ・ディラック分布関数** は、あるエネルギー を持つ1粒子状態がフェルミ粒子によって占有される確率として、以下の式で表されます。

### 6.3.2 フェルミ・ディラック分布関数の性質

このフェルミ・ディラック分布関数 は、電子などのフェルミ粒子がエネルギー準位にどのように分布するかを記述する非常に重要な関数です。その性質をグラフとともに見ていきましょう。

#### 絶対零度 ( K) における挙動

まず、温度が絶対零度 ( K) の場合を考えます。 \* **エネルギーが化学ポテンシャル より低い場合 ()**: このとき、 の項は で に発散します。したがって、 となり、 となります。 これは、絶対零度では、化学ポテンシャル よりも低いエネルギーを持つ全ての1粒子状態が、必ず1個の電子によって占有されることを意味します。 \* **エネルギーが化学ポテンシャル より高い場合 ()**: このとき、 の項は で に発散します。したがって、 となり、 となります。 これは、絶対零度では、化学ポテンシャル よりも高いエネルギーを持つ状態には電子が存在しないことを意味します。

絶対零度におけるフェルミ・ディラック分布関数は、 のところで0から1へステップ状に変化する**ステップ関数**となります。電子の化学ポテンシャル は、特に絶対零度においては**フェルミ準位 (Fermi Level)** と呼ばれます。絶対零度では、フェルミ準位以下のエネルギー準位は電子で完全に満たされ、フェルミ準位以上のエネルギー準位は完全に空である、という直感的な描像をこの関数は与えてくれます。

#### 有限温度における挙動

次に、有限温度 ( K) の場合を考えます。

\*  **の場合**: となります。 つまり、化学ポテンシャル（フェルミ準位）に位置する状態は、常に50%の確率で占有されます。

\*  **の場合**: 温度が上がると、 の負の値が絶対値として小さくなるため、 の値は0から少し大きくなりますが、 より十分低いエネルギーでは依然として1に近い値をとります。

\*  **の場合**: 同様に、温度が上がると、 の正の値が小さくなるため、 の値は無限大から小さくなりますが、 より十分高いエネルギーでは依然として0に近い値をとります。

全体として、有限温度では、絶対零度でのステップ関数的なグラフの肩の部分が**熱エネルギー 程度の幅でなだらか**になります。これは、フェルミ準位付近の電子が熱励起によって、フェルミ準位よりわずかに高いエネルギー準位に遷移することを表しています。

このフェルミ・ディラック分布関数は、金属中の自由電子の振る舞いや、半導体のキャリア密度などを記述する上で不可欠なツールとなります。

#### 化学ポテンシャル (フェルミ準位) の物理的意味

化学ポテンシャル は、粒子を追加するために必要な仕事量を表す熱力学的量です。フェルミ・ディラック統計においては、この化学ポテンシャルは、絶対零度での電子の最高占有エネルギー準位であるフェルミ準位 と同じ役割を果たします。

### 6.3.3 古典近似 (マクスウェル・ボルツマン近似)

フェルミ・ディラック分布関数が、古典統計力学の**マクスウェル・ボルツマン分布 (Maxwell-Boltzmann Distribution)** に近似できる場合を考えてみましょう。

フェルミ・ディラック分布関数は、

でした。ここで、指数関数の項が1に比べて非常に大きい場合、すなわち の条件が満たされると、分母の を無視することができます。

この形は、まさにボルツマン分布関数と同じ形です。この近似が成立する条件 は、一般的に**高温**で、かつ**低密度**の場合に満たされます。具体的には、 が よりも十分に大きいエネルギー領域、または化学ポテンシャル が非常に低い（負の値で絶対値が大きい）場合に、フェルミ・ディラック統計がボルツマン統計で近似可能になります。

例えば、金属中の電子は非常に密度が高く、フェルミ準位は室温でも（というより、温度に依らず）かなり高いため、室温程度ではボルツマン近似は成り立ちません。しかし、半導体の伝導帯や価電子帯の端から離れたエネルギー準位や、非常に希薄な電子ガスなどでは、この近似が有効になることがあります。

## 6.4 ボーズ・アインシュタイン統計

次に、ボーズ粒子が従う**ボーズ・アインシュタイン分布関数 (Bose-Einstein Distribution Function)** の導出と、その性質について見ていきましょう。

### 6.4.1 ボーズ・アインシュタイン分布関数の導出

ボーズ・アインシュタイン分布関数は、理想ボーズ気体（相互作用のないボーズ粒子系）において、1粒子状態に粒子がどのように分布するかを表す関数です。導出の基本的な考え方はフェルミ・ディラック統計と同様ですが、配置数の数え方が異なります。

フェルミ・ディラック統計と同じく、系の1粒子状態をグループ分けします。 \* 番目のグループのエネルギーを とします。 \* 番目のグループには 個の1粒子状態が存在します。 \* 番目のグループのこれらの状態を占めるボーズ粒子の数を とします。

系全体の総粒子数 と総エネルギー は一定であると仮定します。

#### 状態の配置数 の計算

特定のグループ において、 個の1粒子状態の中に、 個のボーズ粒子を配置する方法の数 を計算します。 ボーズ粒子は、**1つの状態を何個の粒子でも占めることができる**という特徴があります。この配置数の数え方は、**重複組み合わせ (Multiset Coefficient)** の問題として解決できます。

これは、「 個の区別できないボールを、 個の区別できる箱に入れる場合の数」に相当します。これを計算するには、「 個のボール」と「 個の仕切り」を一列に並べる場合の数と考えます。これら合計 個の並べ方のうち、ボールを選ぶ位置（または仕切りを選ぶ位置）の組み合わせが配置数となります。

系全体の配置数 は、全てのグループについての配置数の積で与えられます。

#### スターリングの近似と最大化

 をとり、スターリングの近似公式を用いて近似します。このとき、特に や が大きい場合、 の項は無視できます。

#### ラグランジュの未定乗数法

同様に、総粒子数 と総エネルギー が一定という制約条件の下で を最大化します。補助関数 を定義します。

 を で偏微分し、ゼロとおきます。

各項を計算すると、

#### ボーズ・アインシュタイン分布関数の導出

この関係を について整理すると、

したがって、グループ の1粒子状態が占有される確率（状態あたりの粒子数） は、

となります。これがボーズ・アインシュタイン分布関数の形です。 フェルミ・ディラック分布関数と同様に、、 を代入すると、最終的な**ボーズ・アインシュタイン分布関数** は、あるエネルギー を持つ1粒子状態がボーズ粒子によって占有される確率として、以下の式で表されます。

フェルミ・ディラック分布関数との違いは、分母の符号が ではなく であるという一点のみです。このわずかな符号の違いが、ボーズ粒子の全く異なる物理的性質、特に「1つの状態を何個の粒子でも占めることができる」という特性を生み出します。

### 6.4.2 ボーズ・アインシュタイン分布関数の性質

ボーズ・アインシュタイン分布関数 は、フォトンやフォノン、ヘリウム4原子などのボーズ粒子がエネルギー準位にどのように分布するかを記述します。

#### エネルギーと化学ポテンシャルの関係

ボーズ・アインシュタイン分布関数の最も顕著な特徴は、分母に という項があることです。

* **の場合**: 分母が となるため、 は無限大に発散します。これは、エネルギーが化学ポテンシャルに等しい状態に、**無限大の数のボーズ粒子が集中しうる**ことを示唆しています。
* **の場合**: は負の値となるため、指数関数の項 は1よりも小さくなります。したがって、分母が負の値となり、 が負の値を取ってしまうことになります。しかし、粒子数（または占有確率）が負になることは物理的にあり得ません。このことは、**ボーズ粒子は化学ポテンシャル よりも低いエネルギーの状態を取ることができない**ことを意味します。

これらのことから、ボーズ粒子の化学ポテンシャル は、常に**最低エネルギー準位よりも低く**なければならず、（ は最低エネルギー準位）という条件が課されます。特に、粒子数が固定されていない系（後述のプランク分布のように）では、 となります。

#### ボーズ・アインシュタイン凝縮への言及

ボーズ・アインシュタイン分布関数のこの特異な性質は、**ボーズ・アインシュタイン凝縮 (Bose-Einstein Condensation, BEC)** という現象の物理的基礎となっています。化学ポテンシャルが最低エネルギー準位に近づく（または一致する）ような極低温状態では、巨視的な数のボーズ粒子が最低エネルギー準位に落ち込み、単一の量子状態を占有するという現象です。

### 6.4.3 古典近似 (マクスウェル・ボルツマン近似)

ボーズ・アインシュタイン分布関数も、フェルミ・ディラック分布関数と同様に、特定の条件の下で古典近似（マクスウェル・ボルツマン近似）が可能です。

ボーズ・アインシュタイン分布関数は、

でした。ここで、指数関数の項が1に比べて非常に大きい場合、すなわち の条件が満たされると、分母の を無視することができます。

この形は、フェルミ・ディラック分布関数の古典近似と同じく、ボルツマン分布関数です。この近似は、一般的に**高温**で、かつ**低密度**の場合に成立します。つまり、エネルギー が化学ポテンシャル より十分に高く、熱エネルギー が大きい状況では、ボーズ粒子もフェルミ粒子も、その量子的な特徴を失い、古典的なボルツマン統計に従うと見なせるのです。

### 6.4.4 プランク分布：化学ポテンシャルがゼロの場合

ボーズ粒子の中には、粒子数が一定に保たれない系が存在します。代表的な例が**フォトン（光子）**や**フォノン**です。これらは系の中で簡単に生成されたり消滅したりするため、総粒子数 が一定という制約条件を課すことができません。

このような場合、ラグランジュの未定乗数 （または化学ポテンシャル ）を導入する必要がなくなります。つまり、（または ）と置くことになります。

つまり、ボーズ・アインシュタイン分布関数において と置いた、以下の分布関数が得られます。

この分布関数を**プランク分布 (Planck Distribution)** と呼びます。プランク分布は、黒体放射のスペクトルを説明する**プランクの法則 (Planck’s Law)** の基礎であり、フォトンやフォノンのエネルギー分布を記述する上で非常に重要です。

## 6.5 量子統計分布関数のまとめと化学ポテンシャルの決定

### 6.5.1 各種統計分布関数の比較

ここまで学んだ主要な統計分布関数をまとめましょう。

| 分布関数名 | 対象粒子 | 波動関数の対称性 | 1状態あたりの粒子数 | 分布関数の式 () | 特徴 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **フェルミ・ディラック分布** | フェルミ粒子 | 反対称 | 0 または 1 |  | パウリの排他律、フェルミ準位、絶対零度でステップ関数 |
| **ボーズ・アインシュタイン分布** | ボーズ粒子 | 対称 | 0 から無限大 |  | ボーズ凝縮、化学ポテンシャルは最低エネルギー以下 |
| **プランク分布** | 数の変わるボーズ粒子 | 対称 | 0 から無限大 |  | 粒子数が一定でないボーズ粒子、化学ポテンシャル  |
| **マクスウェル・ボルツマン分布** | 古典粒子 | 該当せず | 0 から無限大 |  | 量子効果が無視できる高温・低密度での近似 |
| **マクスウェル・ボルツマン分布** | 古典粒子 | 古典粒子に対称性はない | 0 から無限大 |  | 量子効果が無視できる高温・低密度での近似 |
| **正準分布** | 孤立系 | 粒子の対称性に依らない | 0 から無限大 |  | 理論、相互作用、系にかかわらず適用できる |

これらを理解することが、統計力学の基本的な目標の一つです。特に、フェルミ・ディラック分布とボーズ・アインシュタイン分布は、分母の符号（ か か）が異なるだけですが、これが粒子の性質と振る舞いに決定的な違いをもたらします。マクスウェル・ボルツマン分布は、どちらの量子統計分布も高温・低密度極限で漸近する古典近似です。正準分布は系全体に対する統計分布であり、粒子が古典的か量子的であるか、また、その対称性にかかわらず成立します。

### 6.5.2 化学ポテンシャルの決定方法

量子統計分布関数には、化学ポテンシャル が含まれています。この化学ポテンシャルは、系全体の総粒子数が であるいう制約条件から決定される量です。

#### 全粒子数からの決定

具体的には、化学ポテンシャル は、以下の関係式を満たすように決定されます。

または、エネルギー準位が連続的であると見なせる場合は、状態密度関数 を用いて積分で表されます。

ここで、 はフェルミ・ディラック分布関数またはボーズ・アインシュタイン分布関数です。この式は、「系全体の粒子数 は、各エネルギー準位の占有確率 とその準位の状態数 を、全てのエネルギーについて足し合わせたものである」という物理的な意味を持っています。

実際には、この方程式を について解析的に解くことは難しいことが多いため、数値計算によって を決定します。つまり、 の値を様々に変えながら上記の積分計算を行い、 が与えられた粒子数に一致する の値を探索するのです。

#### 数値計算による例

例えば、自由電子モデルにおける状態密度関数は に比例します。この状態密度関数とフェルミ・ディラック分布関数を掛け合わせたものをエネルギーで積分することで、全電子数を計算できます。

import numpy as np
from scipy.integrate import quad

# 自由電子の状態密度関数 (例として簡易化)
def density\_of\_states(E, C):
 if E < 0:
 return 0
 return C \* np.sqrt(E)

# フェルミ・ディラック分布関数
def fermi\_dirac\_distribution(E, mu, kBT):
 return 1.0 / (np.exp((E - mu) / kBT) + 1.0)

# 電子数を計算する関数
def calculate\_electron\_number(mu, kBT, C, E\_max):
 integrand = lambda E: density\_of\_states(E, C) \* fermi\_dirac\_distribution(E, mu, kBT)
 # エネルギー0からE\_maxまで積分
 N\_electrons, \_ = quad(integrand, 0, E\_max)
 return N\_electrons

# 例: 与えられた電子数 N になるように μ を探索 (ここでは簡易的な例)
# N\_target = 1e23 # ターゲットの電子数
# kBT = 0.025 # kBT at room temperature (eV)
# C = ... # 状態密度関数の定数
# E\_max = ... # 積分の上限

# μ の値を変化させて N\_electrons を計算し、N\_target に一致する μ を見つける

このように、化学ポテンシャルは、系の総粒子数というマクロな制約条件を満たすように、分布関数の内部で自己無撞着に決定される重要なパラメータです。半導体物理学などでは、この化学ポテンシャル（フェルミ準位）の位置が、半導体の導電性やデバイス特性に直接影響を与えるため、非常に重要な概念となります。

## 6.6 統計力学の問題解決の一般的なアプローチ

これで、私の担当する前半の講義で学ぶべき統計分布関数は全て出揃いました。これらの知識を使って、統計力学の問題をどのように解いていくか、その一般的なアプローチを整理しておきましょう。

1. **適切な統計分布関数の選択**: 与えられた系の粒子が、フェルミ粒子なのかボーズ粒子なのかをまず判断します。
	* 電子、陽子、中性子、ヘリウム3原子核など：**フェルミ・ディラック分布関数**
	* フォトン、フォノン、ヘリウム4原子核など（粒子数が一定）：**ボーズ・アインシュタイン分布関数**
	* フォトン、フォノンなど（粒子数が一定でない）：**プランク分布**
	* 高温・低密度で量子効果が小さい場合：**マクスウェル・ボルツマン分布**（古典近似）
2. **化学ポテンシャル の決定**: プランク分布を除く全ての分布関数には、化学ポテンシャル が含まれています。この は、系全体の総粒子数 が一定であるという条件から決定されます。
* この式が成り立つように を決定します。これが、問題解決における重要なステップです。
1. **物理量の統計平均の計算**: 分布関数の形と が完全に決まれば、あらゆる物理量 の統計平均 を計算することができます。
	* 離散的な固有状態の場合:
	* 連続的なエネルギー準位の場合: このように計算された統計平均が、私たちが実際に観測する物理量に対応します。
2. **分配関数の利用 (オプション)**: もし系の**分配関数 (Partition Function)** （または大分配関数 ）を計算できるのであれば、そこからヘルムホルツの自由エネルギー （またはグランドポテンシャル ）を導き、その微分量として様々な熱力学的物性値（内部エネルギー 、エントロピー 、圧力 など）を計算することができます。これは古典統計力学で学んだアプローチと同じです。

このように、統計力学の問題は、まず適切な分布関数を見極め、化学ポテンシャルを決定し、最終的に物理量の統計平均を計算するという一連のプロセスで解いていくことができます。この流れをしっかりと把握しておくことが、統計力学の応用問題を解く上で非常に役立ちます。

## 6.7 まとめ

皆さんがこの統計力学の授業で絶対マスターしておくべきことは、以下の3つの主要な量子統計分布関数と、それらの関係性です。

1. **フェルミ・ディラック分布関数**：フェルミ粒子（電子、陽子など）が従う。
2. **ボーズ・アインシュタイン分布関数**：ボーズ粒子（ヘリウム4、相互作用のないフォノンなど）が従う。
3. **プランク分布関数**：粒子数が一定でないボーズ粒子（フォトン、フォノンなど、）が従う。

そして、これら3つの分布関数は、いずれも**マクスウェル・ボルツマン分布関数（古典近似）**に、特定の条件（高温・低密度、すなわち ）の下で近似できることを理解してください。

**課題**

上記3つの量子統計分布関数（フェルミ・ディラック、ボーズ・アインシュタイン、プランク）の**数式**を記述し、それぞれの**グラフ**を自分で手書きで書いて提出してください。グラフには、各分布関数の特徴的な値（例: のときの値、絶対零度での振る舞い、漸近線の様子など）を明記し、それぞれの特徴が視覚的にわかるように工夫してください。