ミクロカノニカル分布からの Bose 分布関数、Fermi 分布関数の導出

ミクロカノニカル分布からボーズ分布関数とフェルミ分布関数を導く。

1 統計的重率

全エネルギー E 、全粒子数 N を、

$$E=\sum_j \varepsilon_j N_j, \quad N=\sum_j N_j$$

と書き、この式条件の許でエントロピー

$$S=k_{\mathrm{B}}\log W$$

を最大にすることを考える。ここで W は統計的重率で、

$$W=\prod_j p_j$$

であり、**ボルツマンの原理**が成りたっているものとする。統計的重率はボーズ粒子の場合同じ状態にいくらでも入ることができるので、

$$W_{\mathrm{b}}=\prod_j p_j=\prod_j \frac{(C_j+N_j-1)!}{N_j!(C_j-1)!} \tag{1}$$

であり、フェルミ粒子の場合は排他律より、

$$W_{\mathrm{f}}=\prod p_j=\prod_j \frac{C_j!}{N_j!(C_j-N_j)!} \tag{2}$$

である。

2 エントロピーが最大となるとき

エントロピーを最大にするということは $\log W$ を最大にするここと同じである。これより $\log W$ が極大値をとる点を考えることにする。微分によっても求めることは可能であるが、ここでは変分をとって求めてみることにする。

2.1 ボーズ粒子

まずボーズ粒子の場合を考える。Eq.(1) で C_j, N_j は壱に比べて十分大きいとしているので、分子分母にある -1 を無視できる。よって、この式の自然対数をとりスターリングの公式

$$\log M!=M\log M-M$$

を適用すると、

$$\log W_{\mathrm{b}} = \sum_j \left\{ \left(C_j + N_j\right)\left[\log\left(C_j + N_j\right) - 1\right] - N_j\left(\log N_j - 1\right) - C_j\left(\log C_j - 1\right) \right\}$$
$$= \sum_j \left[\left(C_j + N_j\right)\log\left(C_j + N_j\right) - N_j \log N_j - C_j \log C_j \right] \tag{3}$$

となる。$N_j \to N_j + \delta N_j$ の変分を考えると、

$$\begin{aligned}
&\delta\left[\left(C_j + N_j\right)\log\left(C_j + N_j\right) - N_j \log N_j - C_j \log C_j\right] \\
&\quad = \left[\left(C_j + \left\{N_j + \delta N_j\right\}\right)\log\left(C_j + \left\{N_j + \delta N_j\right\}\right) - \left\{N_j + \delta N_j\right\}\log\left\{N_j + \delta N_j\right\} - C_j \log C_j\right] \\
&\qquad\qquad - \left[\left(C_j + N_j\right)\log\left(C_j + N_j\right) - N_j \log N_j - C_j \log C_j\right] \\
&\quad = \left[\left(C_j + \left\{N_j + \delta N_j\right\}\right)\log\left(C_j + \left\{N_j + \delta N_j\right\}\right) - \left\{N_j + \delta N_j\right\}\log\left\{N_j + \delta N_j\right\}\right] - \left[\left(C_j + N_j\right)\log\left(C_j + N_j\right) - N_j \log N_j\right]
\end{aligned}$$

と書けるが、x が十分小さいときに成り立つ、$\log(1 + x) \cong x$ なる関係式を使うと、δN_j の二次以上を無視して、

$$\begin{aligned}
\left(C_j + \left\{N_j + \delta N_j\right\}\right)\log\left(C_j + \left\{N_j + \delta N_j\right\}\right) &= \left(\left\{C_j + N_j\right\} + \delta N_j\right)\log\left[\left(C_j + N_j\right)\left(1 + \frac{\delta N_j}{C_j + N_j}\right)\right] \\
&= \left(C_j + N_j\right)\log\left(C_j + N_j\right) + \delta N_j \log\left(C_j + N_j\right) + \delta N_j
\end{aligned}$$
$$\left(N_j + \delta N_j\right)\log\left(N_j + \delta N_j\right) = \left(N_j + \delta N_j\right)\log\left[N_j\left(1 + \frac{\delta N_j}{N_j}\right)\right] = N_j \log N_j + \delta N_j \log N_j + \delta N_j$$

となるので、結局

$$\begin{aligned}
\delta\left[\left(C_j + N_j\right)\log\left(C_j + N_j\right) - N_j \log N_j - C_j \log C_j\right] &= \delta N_j \log\left(C_j + N_j\right) + \delta N_j - \delta N_j \log N_j - \delta N_j \\
&= \left[\log\left(C_j + N_j\right) - \log N_j\right]\delta N_j
\end{aligned}$$

を得る。よって

$$\delta\left(\log W_{\mathrm{b}}\right) = \sum_j \left[\log\left(C_j + N_j\right) - \log N_j\right]\delta N_j \tag{4}$$

が得られる。N_j の変分をとる際、N, E は一定であるので、

$$\sum_j \delta N_j = 0 \tag{5}$$
$$\sum_j \varepsilon_j \delta N_j = 0 \tag{6}$$

の条件が成り立つ。エントロピーが極大をとる条件は、Eq.(4) が零でなければならないので、ラグランジュの未定乗数法により、α, β を**任意の定数**として、Eq.(4) $- \alpha \times$ Eq.(5) $- \beta \times$ Eq.(6) を作ると、

$$\sum_j \left[\log\left(C_j + N_j\right) - \log N_j - \alpha - \beta\varepsilon_j\right]\delta N_j = 0$$

が得られ、 δN_j の係数を零とおいて

$$\log\frac{C_j + N_j}{N_j} = \alpha + \beta\varepsilon_j, \qquad \therefore\ \frac{C_j}{N_j} = \exp\left[\alpha + \beta\varepsilon_j\right] - 1 \tag{7}$$

となる。即ち、

$$\frac{N_j}{C_j} = \frac{1}{\exp\left[\alpha + \beta\varepsilon_j\right] - 1} \tag{8}$$

であることが分かる。

2.2 フェルミ粒子

次にフェルミ粒子について考える。Eq.(2) の両辺の自然対数をとり、スターリングの公式を適応させせると、

$$\log W_{\mathrm{f}} = \sum_j \left[C_j \log C_j - \left(C_j - N_j\right)\log\left(C_j - N_j\right) - N_j \log N_j\right] \tag{9}$$

となる。ボーズ粒子の場合と同様に $N_j \to N_j + \delta N_j$ の変分を考えると、

$$\begin{aligned}\sum_j \left[C_j \log C_j - \left(C_j - N_j\right)\log\left(C_j - N_j\right) - N_j \log N_j\right] &= \delta N_j \log\left(C_j - N_j\right) + \delta N_j - \delta N_j \log N_j - \delta N_j \\ &= \left[\log\left(C_j - N_j\right) - \log N_j\right]\delta N_j\end{aligned}$$

であるから、

$$\delta\left(\log W_{\mathrm{f}}\right) = \sum_j \left[\log\left(C_j - N_j\right) - \log N_j\right]\delta N_j \tag{10}$$

を得る。Eq.(10) より、ボーズ粒子の場合と同じようにラグランジュの未定乗数法を用いると

$$\sum_j \left[\log\left(C_j - N_j\right) - \log N_j - \alpha - \beta\varepsilon_j\right]\delta N_j = 0$$

となり、

$$\log\frac{C_j - N_j}{N_j} = \alpha + \beta\varepsilon_j, \qquad \therefore\ \frac{C_j}{N_j} = \exp\left[\alpha + \beta\varepsilon_j\right] + 1 \tag{11}$$

となる。即ち、

$$\frac{N_j}{C_j} = \frac{1}{\exp\left[\alpha + \beta\varepsilon_j\right] + 1} \tag{12}$$

を得る。

以上より、ボーズ分布、フェルミ分布は

$$\frac{N_j}{C_j} = \begin{cases} \dfrac{1}{\exp[\alpha + \beta\varepsilon_j] - 1} & \text{：ボーズ分布} \\ \dfrac{1}{\exp[\alpha + \beta\varepsilon_j] + 1} & \text{：フェルミ分布} \end{cases} \tag{13}$$

で表されることが分かる。

3 α、β の物理的な意味

α, β は条件 Eq.(5),(6) を満たすように任意の定数としたので、この任意定数の物理的な意味を調べる必要がある。

3.1 β の物理的な意味

β は、Eq.(13) で分母の ±1 を無視すると、

$$\frac{N_j}{C_j} = \exp\left[-\alpha - \beta\varepsilon_j\right] \tag{14}$$

となり、これはボルツマン因子であることが分かるので、これより $\beta = 1/(k_{\mathrm{B}}T)$ であることが分かる。

3.2 αの物理的な意味

α の意味を調べる為に、系の体積 V を一定に保ち、$\alpha \to \alpha + \delta\alpha, \beta \to \beta \to \delta\beta$ と変化させ、これに伴う $\log W$ の変化を考える。この変化による N_j の変分を dN_j とすれば、ボーズ粒子の場合 Eq.(4) の δ を d に置き換えて、

$$\delta\left(\log W_{\mathrm{b}}\right) = \sum_j \left[\log\left(C_j + N_j\right) - \log N_j\right] dN_j \tag{15}$$

が得られるが、これに Eq.(7) を代入すると

$$d\left(\log W_{\mathrm{b}}\right) = \sum_J \left(\alpha\, dN_j + \beta\, \varepsilon_j dN_j\right) = \alpha\, dN + \beta\, dE \tag{16}$$

を得る。同様にフェルミ統計の場合、Eq.(10) の δ を d に置き換えて、

$$d\left(\log W_{\mathrm{f}}\right) = \sum_j \left[\log\left(C_j - N_j\right) - \log N_j\right] dN_j \tag{17}$$

が得られ、これに Eq.(11) を代入すると、

$$d\left(\log W_{\mathrm{f}}\right) = \sum_J \left(\alpha\, dN_j + \beta\, \varepsilon_j dN_j\right) = \alpha\, dN + \beta\, dE \tag{18}$$

を得る。これよりボーズ統計、フェルミ統計に依らず、

$$d\left(\log W\right) = \alpha\, dN + \beta\, dE \tag{19}$$

であることが分かる。熱力学第壱法則に依れば、内部エネルギーの変分 dU は一般に、

$$dU = -p\, dV + T\, dS + \mu\, dN \tag{20}$$

で表される。ここで、Eq.(19) を、

$$dE = \frac{1}{\beta}\, d\left(\log W\right) - \frac{\alpha}{\beta}\, dN \tag{21}$$

と書き直す。体積を一定としたので Eq.(20) で $dV = 0$ としてよく、また、$\beta = 1/(k_{\mathrm{B}}T)$ であること、内部エネルギー U と全エネルギー E は同じものであることに留意して Eq.(20) と Eq.(21) を比較すると、

$$\alpha = -\beta\mu$$

の関係が得られる。

4 ボーズ分布関数、フェルミ分布関数

以上よりボーズ分布、フェルミ分布はそれぞれ結局、

$$\left\langle n_j \right\rangle_{\mathrm{Bose}} = \frac{N_j}{C_j} = \frac{1}{\exp\left[\dfrac{\varepsilon_j - \mu}{k_{\mathrm{B}}T}\right] - 1} \quad \text{：Bose-Einstein の分布関数} \tag{22}$$

$$\left\langle n_j \right\rangle_{\mathrm{Fermi}} = \frac{N_j}{C_j} = \frac{1}{\exp\left[\dfrac{\varepsilon_j - \mu}{k_{\mathrm{B}}T}\right] + 1} \quad \text{：Fermi-Dirac の分布関数} \tag{23}$$

で表される。