第 IX 章　量子統計力學

§ 75. Fermi 統計法, Bose 統計法

量子論によれば,物質粒子は個性を持たない. 例へば電子は啻にその力學的物理的性質によつては相互に識別されない許りでなく(之は古典論でも同じであつたのである)繼續して"この電子"を指定することができない. それは不確定性原理によつて,電子を時間空間的にその運動を追跡すること(少くも理念の上で)が不可能となつたためである. そのために, Boltzmann 流の統計力學は改變を受けることとなつた. 量子論はその他に色々な量就中エネルギーの不連續性を齎したが,之は物理的には重大な事情であるが,確率論の立場からは餘り重大な意味を有たないから說明しない.

電子陽子のやうな場合には個性の喪失と同時に **Pauli の禁制**によつて同一狀態[1]には唯一つの電子しか這入れないと云ふ制限を受ける. 此の二つの性質できまる統計法は **Fermi** 統計法と呼ばれる. 之に反して多くの中性の原子分子を全體として考へる時には Pauli の禁制がなくて,同一狀態にいくつでも粒子が這入れる. 之を **Bose の統計法**と呼ぶ.

之等の量子統計法を採用すれば,狀態 $k=1,2,\cdots$ に粒子を配布し,全系のエネルギーが與へられた値 E をとるやうにする仕方の數を求める Boltzmann の問題は,次の様に變更されなければならない. 粒子に個性を認めないから."どの粒子がどの狀態に"と云ふことは始めから問題とならず,"どの狀

---

1) 此の狀態は空間的運動狀態ばかりでなく, スピンと呼ばれる內部狀態をも含ませて考へなければならない.

態にいくつの粒子"が考へられなければならない．狀態 k にある粒子の數を n_k とすれば，Fermi 統計法では $n_k=0, 1$ であり，Bose 統計法では $n_k=0, 1, 2, \cdots$ である．それらの總和は:

$$n=\sum_k n_k \tag{75.1}$$

與へられた粒子の總數でなければならない．狀態 k の一個粒子のエネルギーを E_k とすれば，全系のエネルギーが E になるやう，和積分

$$\chi_n(\beta)=\sum_{n=\Sigma n_k} e^{-\beta\Sigma n_k E_k} \tag{75.2}$$

を使はなければならない．個性を認めないから，粒子の置換に基く因子 $n!/n_1!\,n_2!\cdots$ は要らない．(75.2) の總和を實行するために再び母函數の方法を採用して，

$$F(\beta,\lambda)=\sum_{n=0}^{\infty}\lambda^n\chi_n(\beta)=\sum_{(n_k)}\prod_k(\lambda e^{-\beta E_k})^{n_k} \tag{75.3}$$

なる**大きい相積分**を導入する．χ_n は λ^n の係數として後から選び出せばよい．(75.3) の右邊では n_k に關する總和は互ひに無關係であるから，

$$F(\beta,\lambda)=\prod_k(1\pm\lambda e^{-\beta E_k})^{\pm 1} \tag{75.4}$$

が得られる．± 1 は Fermi 法，Bose 法に對應する．λ^n の係數を求めるには Cauchy の定理を使つて

$$\chi_n(\beta)=\frac{1}{2\pi i}\oint\frac{d\lambda}{\lambda^{n+1}}F(\beta,\lambda) \tag{75.5}$$

から求めれば良い．統計力學の對象は極めて多數の粒子の集りであるから，此の積分表示を $n\to\infty$ に於て漸近評價すれば宜しい．鞍部點の方法が使へるものとすると (その當否は一々の場合に吟味する必要があるが)

$$\chi_n(\beta) \sim \lambda^{-n} F(\beta, \lambda), \tag{75.6}$$

但し, λ の鞍部點は

$$n = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \log F(\beta, \lambda) \tag{75.7}$$

で定められる. (75.4) を使つて粒子數 n と平均エネルギー E とを書き表はすと

$$\left.\begin{aligned} E &= \sum_k \frac{E_k \lambda e^{-\beta E_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta E_k}}, \\ n &= \sum_k \frac{\lambda e^{-\beta E_k}}{1 \pm \lambda e^{-\beta E_k}} \end{aligned}\right\} \tag{75.8}$$

となる. 即ち Boltzmann 流統計法との差違は右邊の分母に現れるだけである. $\lambda \to 0$ の極限では全く古典的處理と同等となり, (75.8) の二式から λ を消去して

$$E = n \cdot \sum E_k e^{-\beta E_k} \Big/ \sum e^{-\beta E_k} = -n \frac{\partial}{\partial \beta} \log \sum e^{-\beta E_k}$$

で, § 32 と一致する. 逆に λ の値が甚だ大きいと (Bose の場合, 最低エネルギー $E_1=0$ ならば $\lambda \leqq 1$ でなければならない) 量子的特徴が顯著となる: Fermi の場合を考へると, 狀態 k の重み $\lambda e^{-\beta E_k}/(1+\lambda e^{-\beta E_k})$ は低い E_k に對しては殆ど 1 に等しく, E_k が

$$\beta^{-1} \log \lambda = kT \log \lambda \tag{75.9}$$

の近くへくるとエネルギー値 E_k と共に急に減少を始める. 通常, 電子を最低の狀態から次第に詰めて行くと云ふやうな言葉使ひをする所以である. λ は量子效果の大小を決定するから變退徑數と呼ばれる.

(75.8) を眺めると粒子數はエネルギーと全く對等の位置にあることが知られる. 粒子が個性を喪失したために, それはエネルギーと同じやうに唯

その量を測られるものとなつた．そしてエネルギーと同じやうに系に出入するものと取扱へることになつた．すると λ も溫度 β と同格の取扱ひを受けなければならない．λ は熱力學で化學ポテンシアルと呼んでゐるものと簡單な關係にある．溫度の等しいことが二物體の接觸に於ける熱平衡の條件であるやうに，化學ポテンシアルの等しいことが二物體の接觸に於ける物質平衡の條件を表はす．

量子的統計法によつて齎される色々な變化の內で特に小さな體積內にある粒子數の搖らぎを比較して見よう．考へる小さな體積內の狀態の數を z とし，その中に這入る粒子數 n の分布を求める．古典統計法によれば，z 個の狀態へ n 個の粒子を配布する仕方の數は

$$z^n \tag{75.10}$$

である．Fermi 統計法によれば，各狀態が 1 個の粒子で占められてゐるか，空席であるかによつて配布狀態が定まるのであるから，求める配布の仕方の數は z 個の狀態から占められてゐる狀態 n 個を選び出す仕方の數卽ち

$$\binom{z}{n} = \frac{z!}{n!(z-n)!} \tag{75.11}$$

である．之は又母函數（(75.4) の特別の場合）

$$\prod_{k=1}^{z}(1+\lambda) = (1+\lambda)^z$$

の λ^n の係數としても求められる．Bose 統計法の場合には母函數の方法を採用するのが最も簡單で，

$$\prod_{k=1}^{z}(1+\lambda+\lambda^2+\cdots) = (1-\lambda)^{-z}$$

の λ^n の係數として

$$\frac{(n+z-1)!}{n!\,(z-1)!} \tag{75.12}$$

が得られる. (尙第I章組合せ理論 § 1 (7) 參照.)

扨て以上は今考へてゐる小體積內のことであるが, 外には大きな體積があるものとし, 全體の狀態の數 Z, 全體の粒子の數 N とすると (各狀態のアプリオリ確率は一樣として) N の內 n が小體積內の z 個の狀態に落ちる確率は:

古典統計法では二項分布

$$\binom{N}{n}\cdot z^n(Z-z)^{N-z}/Z^N \tag{75.13}$$

となり, 量子統計法では此の前の組合せ因子が不要で (粒子に個性がない), Fermi の場合

$$\binom{z}{n}\binom{Z-z}{N-n}\Big/\binom{Z}{N}, \tag{75.14}$$

Bose の場合

$$\binom{n+z-1}{n}\binom{N-n+Z-z-1}{N-n}\Big/\binom{N+Z-1}{N} \tag{75.15}$$

となる.

これらの式を $z \ll Z$, $n \ll N$ の假定の下に簡單化すると, 古典統計法で Poisson の分布

$$\frac{a^n}{n!}e^{-a} \qquad (a = Nz/Z) \tag{75.16}$$

を得, Fermi の場合 (一つの二項分布)

$$\binom{z}{n}\frac{a^n}{(1+a)^z}, \qquad a = \frac{N}{Z-N}, \tag{75.17}$$

Bose の場合 (一つの Pólya-Eggenberger の分布, § 57)

$$\binom{n+z-1}{n}a^n(1-a)^z, \qquad a = \frac{N}{N+Z-1} \tag{75.18}$$

となる．之等の分布から，$\bar{n}, \overline{n(n-1)}$ を求めるのは容易で，n の分散率は：古典法では

$$\overline{n^2} - \bar{n}^2 = \bar{n}, \tag{75.19}$$

Fermi では

$$\overline{n^2} - \bar{n}^2 = \bar{n} - \bar{n}^2/z, \quad \bar{n} = \frac{za}{1+a}, \tag{75.20}$$

Bose では

$$\overline{n^2} - \bar{n}^2 = \bar{n} + \bar{n}^2/z, \quad \bar{n} = \frac{za}{1-a} \tag{75.21}$$

となる．これらの式は量子論の發展史上重大な役目を務めたことがある．

§ 76.　量子力學の骨組[1)]

量子力學又は波動力學で相空間と呼ばるべきものは函數空間であつて，その要素は波動函數 ψ である．その引數は例へば考へる力學系を構成する粒子の座標 (x) である．色々な物理量 A は波動函數 ψ に働く Hermite 型演算子 A で表はされる[2)]．物理量 A の狀態 ψ に於ける平均値は

$$\bar{A} = \int \psi^*(x)\, A\psi(x)\, dx = \int (A\psi(x))^* \psi(x) dx \tag{76.1}$$

で計算される．かやうな意味で量子力學は始めから統計的又は確率的要素を含んでゐる．併しそれは決して統計力學ではない．ψ は微視的な知識を表はし，粗視的處理を行ふのにはその上の統計が必要である．狀態 $\psi_1, \psi_2,$

1)　此の節に關しては特に J. v. Neumann: "*Math. Grundlagen der Quantenmechanik*" (1932) の後半參照．

2)　演算子は一般に積分演算子 $A\psi(x) = \int A(x, x')\, \psi(x')\, dx'$ の形に書いて置く．その積分核 $A(x, x')$ と演算子記號 A とは以下區別しないこととする．x を掛ける演算子は積分核 $x\delta(x-x')$，微分演算子 $i\frac{\partial}{\partial x}$ は積分核 $-i\delta'(x-x')$ をもつ．