

第3回 量子統計の考え方と空洞放射

理学部 物理科学科 齊藤 国靖

2025 年 10 月 23 日

1 量子統計の考え方

1.1 同種粒子

これまで、二準位系、振動子系、磁性体のモデルなど、量子系の分配関数を考える上で重要だったのは、各粒子または各自由度のエネルギーが ϵ_n の様に量子化されることだった。これに加えて、同じ種類の粒子、つまり同種粒子からなる系を厳密に量子力学で扱うには、同種粒子は区別できないという性質を改めて考慮する必要がある。例えば、2 個の同種粒子の状態を表す波動関数

$$\psi(x_1, x_2) \quad (1)$$

を考える。但し、 x_1 は一つ目の粒子の位置とスピン、 x_2 は二つ目の粒子の位置とスピンを表すものとする。このとき、2 個の同種粒子からなる系の物理量は、波動関数そのものではなく、波動関数の絶対値の 2 乗

$$|\psi(x_1, x_2)|^2$$

に比例する確率密度によって決まる。ここで、同種粒子は区別できないという性質を考慮すると、一つ目の粒子と二つ目の粒子を入れ替えても、系の物理量は何ら変化することはない。つまり、粒子を入れ替えた後の確率密度は元の確率密度と同じはずであり、

$$|\psi(x_2, x_1)|^2 = |\psi(x_1, x_2)|^2$$

が成立する。一般に、波動関数は複素数であることを考えると、上式より

$$\psi(x_2, x_1) = \lambda \psi(x_1, x_2) \quad (2)$$

であることが解る。但し、 λ は絶対値が $|\lambda| = 1$ の複素数を表す。ところで、式 (2) の中の x_1 と x_2 を入れ替え、再び式 (2) を用いると

$$\begin{aligned} \psi(x_1, x_2) &= \lambda \psi(x_2, x_1) \\ &= \lambda^2 \psi(x_1, x_2) \end{aligned}$$

となる。つまり

$$\lambda^2 = 1, \quad \therefore \lambda = \pm 1$$

であり、式 (2) は

$$\psi(x_2, x_1) = \pm \psi(x_1, x_2) \quad (3)$$

と表される。従って、互いに区別できない同種粒子には二通りの場合があることが解る。まず、式 (3) の + 符号をとる同種粒子のことを**ボース粒子**（または**ボソン**）といい、粒子の入れ替えに対して、波動関数は

$$\psi(x_2, x_1) = \psi(x_1, x_2) \quad (4)$$

となる。一方、式 (3) の - 符号をとる同種粒子のことを**フェルミ粒子**（または**フェルミオン**）といい、粒子の入れ替えに対して

$$\psi(x_2, x_1) = -\psi(x_1, x_2) \quad (5)$$

となる。なお、自然界に存在する同種粒子はこれら二通りに分類され、表 1 にその具体例を挙げる。

表 1

同種粒子	具体例
ボース粒子	光子, 中間子, フォノン, ^4He 液体
フェルミ粒子	電子, 陽子, 中性子, ^3He 液体

1.2 理想気体としての性質

同種粒子間の相互作用を無視できる場合、多数の同種粒子からなる系は理想気体と考えてよい。このとき、式 (1) の波動関数は、それぞれの粒子の状態を表す波動関数の積として、

$$\phi_a(x_1)\phi_b(x_2) \quad (6)$$

の様に表される。但し、一つ目と二つ目の粒子の状態はそれぞれ添え字 a と b で区別されており、 $\phi_a(x)$ と $\phi_b(x)$ は共に 1 粒子の状態を表す波動関数である。さらに、2 個の同種粒子の波動関数が式 (3) の性質を満たすためには、式 (1) は (6) そのものではなく、

$$\psi(x_1, x_2) = \phi_a(x_1)\phi_b(x_2) \pm \phi_a(x_2)\phi_b(x_1) \quad (7)$$

で与えられなければならない。実際、式 (7) の + 符号をとると

$$\psi(x_1, x_2) = \phi_a(x_1)\phi_b(x_2) + \phi_a(x_2)\phi_b(x_1) \quad (8)$$

となるが、これは明らかに式 (4) を満たすボース粒子の波動関数である。一方、式 (7) の - 符号をとると

$$\psi(x_1, x_2) = \phi_a(x_1)\phi_b(x_2) - \phi_a(x_2)\phi_b(x_1) \quad (9)$$

となるが、 x_1 と x_2 を入れ替えた波動関数は

$$\begin{aligned} \psi(x_2, x_1) &= \phi_a(x_2)\phi_b(x_1) - \phi_a(x_1)\phi_b(x_2) \\ &= -\{\phi_a(x_1)\phi_b(x_2) - \phi_a(x_2)\phi_b(x_1)\} \\ &= -\psi(x_1, x_2) \end{aligned}$$

となるから、式 (5) を満たすフェルミ粒子の波動関数であることが解る。

式 (7) の波動関数が相互作用のない同種粒子のものであると解ったが、この表式を使うと、ボース粒子とフェルミ粒子の際立った違いを示すことができる。仮に、2つの粒子が同じ状態 $a = b$ にあるとして、一つ目と二つ目の粒子の状態が同一の波動関数

$$\phi_a(x) = \phi_b(x) \equiv \phi(x)$$

で表されるとしよう。このとき、式 (8) のボース粒子の波動関数は

$$\begin{aligned}\psi(x_1, x_2) &= \phi(x_1)\phi(x_2) + \phi(x_2)\phi(x_1) \\ &= 2\phi(x_1)\phi(x_2)\end{aligned}$$

となり、2つのボース粒子が同じ状態に存在する確率は有限である。一方、式 (9) のフェルミ粒子の波動関数は

$$\begin{aligned}\psi(x_1, x_2) &= \phi(x_1)\phi(x_2) - \phi(x_2)\phi(x_1) \\ &= 0\end{aligned}\tag{10}$$

となり、2つのフェルミ粒子が同じ状態に存在する確率はゼロになることが解る。これが、フェルミ粒子は同じ状態に2個以上存在することができないという**パウリの排他原理**である。以上、相互作用のない多数の同種粒子の理想気体としての性質を表2にまとめる。

表 2

同種粒子	理想気体としての性質
ボース粒子	同じ状態に何個でも存在できる
フェルミ粒子	同じ状態に2個以上存在できない

1.3 粒子数表示

同種粒子は区別できないという性質を用いて、系のエネルギーを求めよう。まず、個々の粒子を区別することが出来ないため、これまでの様に i 番目の粒子（または自由度）のエネルギーは何になるという計算には意味がない。そこで、粒子の取り得るエネルギーは ϵ_n の様に量子化されており、それぞれの**エネルギー準位**に何個の粒子が存在するかを考えることにする^{*1}。図1は各エネルギー準位に存在する粒子を黒丸で表したものであり、エネルギー ϵ_1 には n_1 個の粒子、 ϵ_2 には n_2 個の粒子など、エネルギーの値 ϵ_i と粒子の個数 n_i を対応させている。この様に、個々の粒子を区別することなく、粒子のエネルギー準位と粒子数を対応させるやり方を**粒子数表示**という。

^{*1} 粒子の状態はエネルギー ϵ_n の値で区別されるため、各エネルギー準位に存在する粒子を数え上げることは、各々の状態にある粒子を数え上げることと同じである。

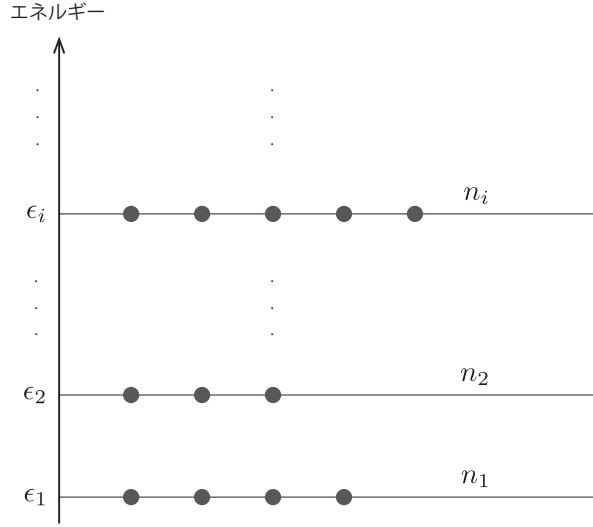


図 1：粒子のエネルギー準位 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ と各準位に属する粒子数 $n_1, n_2, \dots$

1.4 粒子数の平均値と分散

粒子数表示を用いると、系の全エネルギーは

$$E_r = n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots \quad (11)$$

で与えられる。但し、添え字 r は系の微視的状态を表しており、具体的には粒子数の組み合わせ

$$\{n_1, n_2, \dots\}$$

の違いを表す。また、系の温度が一定に保たれるとして、カノニカル分布を考えると、分配関数は

$$\begin{aligned} Z &= \sum_r e^{-\beta E_r} \\ &= \sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} \end{aligned} \quad (12)$$

となる。但し、 $\beta = 1/k_B T$ は逆温度であり、式 (11) を代入した。ところで、カノニカル分布を用いると、エネルギー準位 ϵ_i にある粒子数 n_i の平均値は

$$\bar{n}_i = \frac{\sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} n_i e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}}{\sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}} \quad (13)$$

で与えられるが、これは式 (12) の分配関数を用いて

$$\begin{aligned} \bar{n}_i &= \frac{1}{Z} \sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \right) e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_i} \end{aligned}$$

と表される。つまり、粒子数の平均値は次式で与えられる [1].

平均粒子数

$$\bar{n}_i = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \ln Z \quad (14)$$

粒子数の分散も分配関数を用いて表される。まず、分散の定義より

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta n_i)^2} &= \overline{(n_i - \bar{n}_i)^2} \\ &= \overline{n_i^2} - \bar{n}_i^2 \end{aligned} \quad (15)$$

であるが、式 (13) と同様、粒子数の 2 乗平均は

$$\overline{n_i^2} = \frac{\sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} n_i^2 e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}}{\sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}} \quad (16)$$

で与えられる。ここで、右辺の分子は

$$n_i^2 e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)} = \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \right)^2 e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}$$

と書けるので、式 (16) は分配関数を用いて

$$\begin{aligned} \overline{n_i^2} &= \frac{\left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \right)^2 \sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}}{\sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \dots)}} \\ &= \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2 Z}{Z \partial \epsilon_i^2} \end{aligned} \quad (17)$$

と表される。さらに、関係式

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \epsilon_i^2} = \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_i} \right) + \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_i} \right)^2$$

を使うと*2、式 (17) は

$$\begin{aligned} \overline{n_i^2} &= \frac{1}{\beta^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_i} \right) + \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \epsilon_i} \right)^2 \right\} \\ &= \frac{1}{\beta^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \left(\frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \ln Z \right) + \left(\frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \ln Z \right)^2 \right\} \\ &= \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \epsilon_i^2} \ln Z + \bar{n}_i^2 \end{aligned}$$

となる。但し、平均粒子数の表式 (14) を用いた。従って、式 (15) より、次式が得られる [1].

*2 右辺を計算すれば、左辺と一致することは直ちに示せる。

粒子数の分散

$$\overline{(\Delta n_i)^2} = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \epsilon_i^2} \ln Z \quad (18)$$

2 空洞放射

2.1 光子統計

粒子数表示を用いると、系の全粒子数は

$$N = n_1 + n_2 + \cdots \quad (19)$$

で与えられる。ところが、特殊な状況では全粒子数 N は一定ではなく、式 (19) の条件を無視して分配関数を計算することができる。例えば、容器に閉じ込められた光子（またはフォトン）を考えると、光子は容器の壁面に吸収されることもあれば、壁面から放出されることもある。つまり、容器内の光子の数 N は一定ではない。また、光子はボース粒子に分類されており（表 1）、光子の総数に制限がないということは、各エネルギー準位に光子がいくらでも存在できるということである。このとき、式 (12) の分配関数の和は、各 n_i について無制限に和をとったものに等しく、

$$\sum_{\{n_1, n_2, \dots\}} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots$$

と考えてよい。つまり、分配関数は

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots e^{-\beta(n_1 \epsilon_1 + n_2 \epsilon_2 + \cdots)} \\ &= \left(\sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\beta n_1 \epsilon_1} \right) \left(\sum_{n_2=0}^{\infty} e^{-\beta n_2 \epsilon_2} \right) \cdots \end{aligned} \quad (20)$$

の様に無限級数の積に分解できる。ここで、各々の無限級数は初項 1、公比 $e^{-\beta \epsilon_i}$ の無限等比級数であるから、

初項 a 、公比 r の無限等比級数の和

$$\frac{a}{1-r}$$

を使うと、式 (20) は

$$Z = \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_1}} \right) \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_2}} \right) \cdots$$

となる。上式の両辺の対数を取ると

$$\ln Z = - \sum_i \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_i})$$

となるから、これを式 (14) に代入すると、平均粒子数は

$$\begin{aligned}\bar{n}_i &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \sum_i \ln(1 - e^{-\beta \epsilon_i}) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_i}} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} (1 - e^{-\beta \epsilon_i}) \\ &= \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{1 - e^{-\beta \epsilon_i}}\end{aligned}$$

となる。つまり、エネルギー準位 ϵ_i にある光子の平均粒子数は次式で与えられる。

プランク分布

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta \epsilon_i} - 1} \quad (21)$$

2.2 プランクの放射公式

光子統計を応用して、体積 V の容器（空洞）に閉じ込められた光子のエネルギーを求めよう。容器の壁面も含めた系の温度は T で一定に保たれているとすると、 ϵ_i のエネルギーを持つ光子の平均粒子数は式 (21) で与えられる。ところで、光子の集合は光であり、光は電磁波の一種であるから、電磁波の振動数 ω を用いて、光子のエネルギーを

$$\epsilon_i = \hbar \omega \quad (22)$$

と表すことができる。また、 ω に対応する電磁波の波数を k とすると、 ω と k の間には分散関係

$$\omega = ck \quad (23)$$

が成り立つ。但し、 c は光速である。ここで、デバイ模型^{*3}で示した手順と同様、電磁波の状態密度 $D(\omega)$ を次の様に定義しよう。

$$D(\omega)d\omega = \text{振動数が } \omega \sim \omega + d\omega \text{ の範囲にある電磁波の数}$$

デバイ模型では弾性波を考えたが、ここでは弾性波の代わりに電磁波を考える。弾性波の場合、一つの波数ベクトル $\mathbf{k}$ に対して1つの縦波と2つの横波が可能であった。一方、電磁波の場合、一つの $\mathbf{k}$ に対して2つの横波だけが可能である。従って、波数が $k \sim k + dk$ にある電磁波の数は

$$D(\omega)d\omega = \text{波数が } k \sim k + dk \text{ の範囲にある「状態の数」の2倍}$$

となる。ここで、「状態の数」というのは波数空間内の離散的な格子点の数のことであり、デバイ

^{*3} 統計力学 B の第 1 回「格子振動」参照。

模型で示した計算と同様、空洞内の電磁波も周期的境界条件を満たすとすれば*4、波数空間内の立方体の体積

$$v \equiv \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$$

毎に一つの状態（格子点）が存在することになる。但し、電磁波が閉じ込められている容器（空洞）は一辺の長さが L の立方体であるとした。従って、波数が $k \sim k + dk$ の範囲にある状態（格子点）の数は、波数空間内の原点を中心とする半径 k と $k + dk$ の2つの球に挟まれた球殻の体積

$$4\pi k^2 dk$$

を v で割ったものに等しい。よって、上述の $D(\omega)d\omega$ を計算すると

$$\begin{aligned} D(\omega)d\omega &= \frac{4\pi k^2 dk}{v} \times 2 \\ &= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 8\pi k^2 dk \\ &= \frac{V}{\pi^2} k^2 dk \end{aligned} \quad (24)$$

となる。但し、 $V = L^3$ とした。さらに、式 (23) の分散関係を用いると

$$\begin{aligned} D(\omega)d\omega &= \frac{V}{\pi^2} \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{d\omega}{c} \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \end{aligned} \quad (25)$$

が得られる。これにより、弾性波の場合と同様、電磁波の状態密度も ω^2 に比例することが解る。

次に、電磁波は光子の集合であることを考えると、

振動数が ω の電磁波は、エネルギー $\epsilon_i = \hbar\omega$ を持つ光子の集まり

であると言える。この様な光子の平均粒子数は式 (21) のプランク分布 $\bar{n}_i$ で与えられるから、振動数が $\omega \sim \omega + d\omega$ の範囲にある電磁波に含まれる光子の平均粒子数（表 3）は

$$\begin{aligned} D(\omega)d\omega \times \bar{n}_i &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \times \frac{1}{e^{\beta\epsilon_i} - 1} \\ &= \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \end{aligned}$$

となる。但し、式 (21), (22), (25) を代入した。同様に、振動数が $\omega \sim \omega + d\omega$ の範囲にある電磁波（光子の集まり）の平均エネルギーは、上式に光子 1 個のエネルギー ϵ_i を掛けたものに等しいから、

$$D(\omega)d\omega \times \epsilon_i \bar{n}_i = \frac{\hbar V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega \quad (26)$$

*4 電磁波は容器内に閉じ込められているので、厳密には物理的な境界条件を考えなければならないが、周期的境界条件を仮定しても結果には影響しない。

である。但し、式 (22) を代入した。

表 3

電磁波の振動数	光子の平均粒子数	電磁波（光子の集まり）の平均エネルギー
ω	$\bar{n}_i$	$\epsilon_i \bar{n}_i$
$\omega \sim \omega + d\omega$	$D(\omega)d\omega \times \bar{n}_i$	$D(\omega)d\omega \times \epsilon_i \bar{n}_i$

式 (26) を単位体積当たりの平均エネルギー

$$\bar{u}(\omega, T)d\omega \equiv \frac{D(\omega)d\omega \times \epsilon_i \bar{n}_i}{V}$$

に書き換えると、振動数が $\omega \sim \omega + d\omega$ の範囲にある電磁波の平均エネルギー密度として、

プランクの放射公式

$$\bar{u}(\omega, T)d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} d\omega \quad (27)$$

が得られる。図 2 は平均エネルギー密度を振動数の関数としてプロットしたものである。 $\bar{u}(\omega, T)$ は原点から ω^2 で立ち上がり、ある振動数 $\omega = \omega_{\max}$ でピークを迎え、さらに ω を大きくすると減衰してゼロになる。また、図 3 は温度 T を変えたときの平均エネルギー密度の様子を示しており、 $\bar{u}(\omega, T)$ のピークを与える $\omega_{\max}$ が温度と共に大きくなることが解る。つまり、空洞の壁面の温度が高い程、最も強く放射される電磁波（あるいは光）の振動数は大きくなる。反対に、壁面の温度が低い程、光の振動数は小さくなる。これにより、物体の放つ光の色（振動数や波長）によって物体の温度を知ることができ、サーモグラフィによる温度計測の基本原理にもなっている。

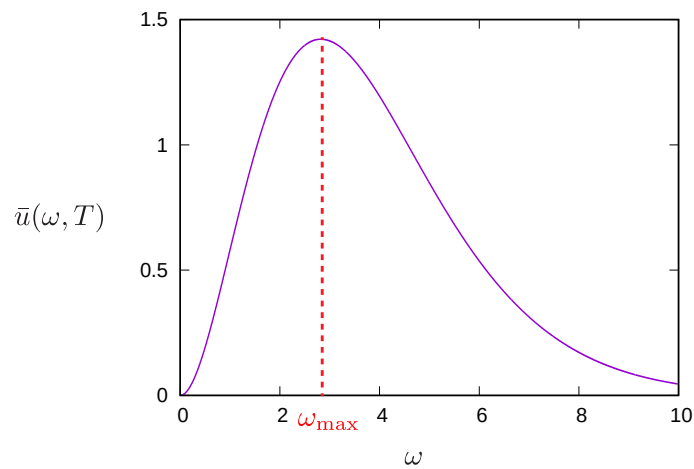


図 2：プランクの放射公式による電磁波の平均エネルギー密度。

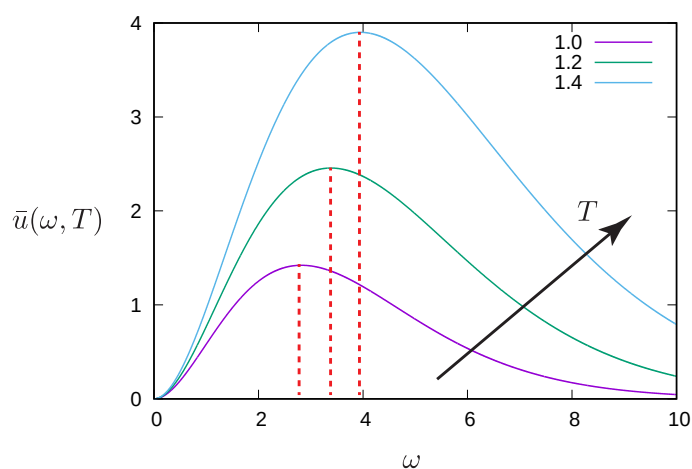


図3：異なる絶対温度におけるプランクの放射公式.

ところで，無次元量

$$\eta \equiv \beta \hbar \omega = \frac{\hbar \omega}{k_B T} \quad (28)$$

を導入すると，式 (27) は

$$\begin{aligned} \bar{u}(\omega, T) d\omega &= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\left(\frac{k_B T}{\hbar} \eta\right)^3}{e^\eta - 1} \frac{k_B T}{\hbar} d\eta \\ &= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \frac{\eta^3}{e^\eta - 1} d\eta \end{aligned} \quad (29)$$

と書き直せる．そこで，全ての振動数における電磁波の平均エネルギー密度 $\bar{E}(T)$ を求めるため，式 (27) を ω で積分すると

$$\begin{aligned} \bar{E}(T) &\equiv \int_0^\infty \bar{u}(\omega, T) d\omega \\ &= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 \int_0^\infty \frac{\eta^3}{e^\eta - 1} d\eta \end{aligned} \quad (30)$$

が得られる．定積分の値は

$$\int_0^\infty \frac{\eta^3}{e^\eta - 1} d\eta = \frac{\pi^4}{15}$$

と求まるので，式 (30) は

$$\bar{E}(T) = \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{15 (c \hbar)^3} \quad (31)$$

となる．つまり，

ステファン・ボルツマンの法則

$$\bar{E}(T) \propto T^4 \quad (32)$$

が成立する。また、式 (31) の平均エネルギー密度を温度 T で微分すると、電磁波の比熱^{*5}が

$$\begin{aligned} c_V &= \frac{d}{dT} \bar{E}(T) \\ &= \frac{4\pi^2}{15} \frac{k_B^4}{(c\hbar)^3} T^3 \end{aligned}$$

と求まり、格子振動の場合と同様、 T^3 に比例することが解る。

2.3 レイリー・ジーンズの放射公式

プランクの放射公式から、他の放射公式を導くことができる。まず、高温極限では

$$\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1$$

なので、式 (27) にある指数関数を

$$e^{\beta\hbar\omega} - 1 \approx \beta\hbar\omega$$

と近似することができる。このとき、プランクの放射公式は

$$\begin{aligned} \bar{u}(\omega, T) d\omega &\approx \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\beta\hbar\omega} d\omega \\ &= \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega \end{aligned}$$

となり、レイリー・ジーンズの放射公式と呼ばれるものに一致する。

付録 A プランク分布の導出

式 (21) のプランク分布は平均粒子数の定義式 (13) から導出することもできる。各エネルギー準位に光子が無数に存在できる光子統計においては、式 (13) を

$$\begin{aligned} \bar{n}_i &= \frac{\sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots n_i e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)}}{\sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)}} \\ &= \frac{\sum_{n_i} n_i e^{-\beta n_i \epsilon_i} \sum'_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)}}{\sum_{n_i} e^{-\beta n_i \epsilon_i} \sum'_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)}} \end{aligned} \quad (33)$$

として、 n_i に関する和だけ分離することができる。但し、各粒子数の和は $0 \sim \infty$ までであり、和の記号 $\sum'_{n_1, n_2, \dots}$ は n_i を除く全ての粒子数に関するものである。ここで、 $\sum'_{n_1, n_2, \dots} e^{-\beta(n_1\epsilon_1 + n_2\epsilon_2 + \dots)}$

^{*5} 比熱 c_V は熱容量 C_V と $c_v = C_V/V$ の関係にある。

の部分は分子と分母で共通なので、式 (33) は

$$\bar{n}_i = \frac{\sum_{n_i} n_i e^{-\beta n_i \epsilon_i}}{\sum_{n_i} e^{-\beta n_i \epsilon_i}}$$

となる。これは

$$\begin{aligned} \bar{n}_i &= \frac{1}{\sum_{n_i} e^{-\beta n_i \epsilon_i}} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \right) \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta n_i \epsilon_i} \\ &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \ln \left(\sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta n_i \epsilon_i} \right) \end{aligned} \quad (34)$$

と書き直すことができるので、無限等比級数の和

$$\begin{aligned} \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta n_i \epsilon_i} &= 1 + e^{-\beta \epsilon_i} + e^{-2\beta \epsilon_i} + \dots \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_i}} \end{aligned}$$

を代入すると、式 (34) は

$$\begin{aligned} \bar{n}_i &= -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\beta \epsilon_i}} \right) \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \epsilon_i} \ln (1 - e^{-\beta \epsilon_i}) \\ &= \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{1 - e^{-\beta \epsilon_i}} \\ &= \frac{1}{e^{\beta \epsilon_i} - 1} \end{aligned}$$

となり、式 (21) のプランク分布が得られる。

参考文献

- [1] ライフ．統計熱物理学の基礎（中）．吉岡書店, 2008.