

## 統計物理

# 目次

第 1 章	統計物理の始まり	3
1.1	温度の基礎 . . . . .	3
1.2	気体分子運動論 . . . . .	4
1.3	ファンデルワールスの状態方程式 . . . . .	6
第 2 章	自由粒子の運動と速度分布則	6
2.1	分子運動論で導かれる粒子の速度 . . . . .	6
2.2	マクスウェルの速度分布則 . . . . .	7
2.3	速度空間を用いた速度分布関数の導出 . . . . .	9
2.4	ボルツマン分布 . . . . .	11
第 3 章	等重率とミクロカノニカル分布	12
3.1	分子 1 つへの注目 . . . . .	12
3.2	理想気体 . . . . .	12
3.3	エントロピー . . . . .	14
3.4	3 次元でのエントロピー . . . . .	15
3.5	速度分布とエントロピー . . . . .	19
第 4 章	カノニカル分布	21
4.1	導入 . . . . .	21
4.2	エネルギー等分配則 . . . . .	23
4.3	自由エネルギーとエントロピー . . . . .	24
4.4	ヘルムホルツの自由エネルギー . . . . .	25
4.5	ほとんど独立な部分系の集合 . . . . .	26
4.6	理想気体とカノニカル集団 . . . . .	28
第 5 章	カノニカル分布の応用	28
5.1	ラグランジアンとハミルトニアン . . . . .	29
5.2	2 原子分子気体 . . . . .	30
5.3	量子論効果 . . . . .	31
5.4	プランク放射 . . . . .	33
第 6 章	固体の比熱	35

6.1	1次元格子振動 . . . . .	35
6.2	3次元振動 . . . . .	37
第7章	グランドカノニカル分布と化学ポテンシャル	39
7.1	グランドカノニカル分布の導入 . . . . .	39
7.2	大分配関数と熱力学関数 . . . . .	41
7.3	化学ポテンシャル . . . . .	41
7.4	ギブスの相律 . . . . .	43
第8章	量子統計	44
8.1	同種粒子と波動関数 . . . . .	44
8.2	ボーズ統計・フェルミ統計 . . . . .	45
8.3	理想気体 . . . . .	47
第9章	フェルミ縮退・ボーズ縮退	50
9.1	自由電子気体 . . . . .	50
9.2	有限温度における電子気体 . . . . .	51
9.3	ボーズ・アインシュタイン凝縮 . . . . .	53

# 第 1 章

## 統計物理の始まり

### 1.1 温度の基礎

#### 1.1.1 基本語句

基本的な語句の説明をする.

系 多数の原子や分子からなる集団

相 系の物理状態

温度 熱さ冷たさを客観的に表す指標

#### 1.1.2 熱力学第 0 法則

熱平衡<sup>\*1</sup>にある 2 つの物体の温度は等しい. これをさらに厳密にすると熱力学第 0 法則となる.

熱力学第 0 法則

3 物体 A, B, C において A と B, B と C のそれぞれが熱平衡にあるとき, A と C も熱平衡状態である.

#### 1.1.3 理想気体で絶対温度を考える

理想気体では以下の式が成立する.

$$PV = nRT$$

これに対し  $PV$  が分かるものとする. ここでは 1 モルの理想気体を考えるものとして,  $0\text{C}^\circ, 100\text{C}^\circ$  での  $PV$  より

$$R = \frac{(PV)_{100\text{C}^\circ} - (PV)_{0\text{C}^\circ}}{100}$$

また

$$(PV)_{0\text{C}^\circ} = RT_{0\text{C}^\circ}$$

以上の 2 式と  $R = 8.3145 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$  より

$$T_{0\text{C}^\circ} = 273.15$$

<sup>\*1</sup> そもそも熱平衡状態とは何なのかという話である. 熱平衡とは, 2 つの物体を接触させ十分時間が経ち, 熱さ・冷たさに変化が起これなくなったときのその状態である. 当然であるが熱平衡のとき 2 つの物体の温度は等しい.

が得られる.

## 1.2 気体分子運動論

分子の運動というミクロな視点から力学的に考えることで物体のマクロな性質を明らかにしようという理論である.

### 1.2.1 気体の持つエネルギー

気体分子 1 つあたりに運動エネルギーが  $\varepsilon$  ありとし, 気体中に  $N$  個の分子が存在するとする. すると全体のエネルギーは  $U = N\varepsilon$  である. さらにベルヌーイの定理より,

$$PV = \frac{2}{3}U$$

である. この式と気体の状態方程式,  $U = \varepsilon N$  を合わせることで

$$\begin{aligned}\frac{2}{3}N\varepsilon &= nRT \\ \Leftrightarrow \varepsilon &= \frac{3}{2}k_B T\end{aligned}\tag{1.1}$$

### 1.2.2 熱力学第 1 法則

まずは式を示す.

$$dU = d'Q + d'W\tag{1.2}$$

この式の項を 1 つずつ見てゆく. まずは  $d'W$  について. まずは仕事を力と距離の積であるとして考える.

$$\begin{aligned}dV &= Sdx \\ d'W &= -P \cdot Sdx \\ &= -PdV\end{aligned}$$

これによって最初の式 (1.2) は

$$dU = d'Q - PdV$$

となる. 次はこの式のうち, 体積の変化がないものとして考える. すると

$$dU = d'Q$$

となる. ここで全体のエネルギー  $U$  と定積モル比熱を用いて以下の式が成立する<sup>\*3</sup>.

$$U = nC_V T$$

この微小量を考えるのだから  $d'Q$  の項は以下のとおりである<sup>\*4</sup>.

$$d'Q = nC_V dT$$

---

<sup>\*2</sup> アボガドロ定数を用いると  $nN_A$  個であり, 計算ではこちらを使っている.

<sup>\*3</sup> 温度が 0 ケルビンの時の気体のエネルギーは 0 であるとしている.

<sup>\*4</sup> あくまで体積一定の場合である.

### 1.2.3 エネルギー等分配則

単原子気体の原子 1 つのエネルギーは気体原子の運動エネルギーであるので、以下の式で気体のエネルギーが表せる。

$$\left\langle \frac{1}{2} m |\mathbf{v}|^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z))$$

速度の成分ごとに平均をとることを考えるとどの成分の平均値も同じになることが対称性より明らかなので、

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

となる。

逆に 1 自由度あたりにエネルギーは  $\frac{1}{2} k_B T$  与えられると考える\*5。

### 1.2.4 固体の比熱

固体の比熱も分子運動論から考えてみる。固体内の原子は原子間力によって力の釣り合いの位置からの調和振動をする\*6。この運動エネルギーと位置エネルギーの両方に注目することで比熱を考えたい。そのうえで大事なのは固体に関しても自由度は単原子理想気体同様に 3 であることである。よって運動エネルギーの平均は  $x, y, z$  の 3 つの方向に対してすべて  $k_B T/2$  であり、なおかつ調和振動において運動エネルギーの平均と位置エネルギーの平均は等しいのでこれも各方向に対して  $k_B T/2$  ずつとなる。これらから固体内の 1 個原子が持つ平均エネルギーは  $3k_B T$  となる。

ここまで分かれば後は固体全体に話を広げ、固体原子の持つ内部エネルギー以下の通りとなる。

$$U = 3nRT$$

気体のように  $U = nC_v T$  とおくと直ちに  $C_v = 3R$  であることが分かる。この値は室温の金属のモル比熱の値とほぼ一致している。この固体の定積モル比熱に関する結果をデュロン・プティの法則という。

しかし、低温の状態では固体の比熱は小さいことが分かっている。これは量子論によってわかることなのだが、図 1.1 のような振る舞いを見せる。

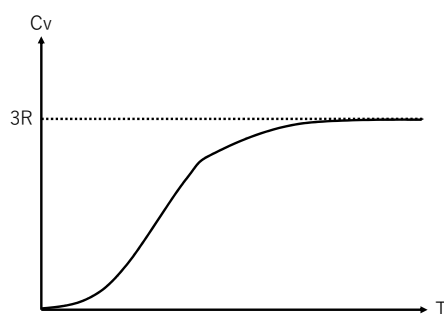


図 1.1 固体の比熱

\*5 この自由度というのは動ける次元数に加え回転などもカウントに入る。

\*6 これに関しては一次元結晶のみ物性・デバイス基礎論において扱っている。

### 1.3 ファンデルワールスの状態方程式

理想気体ではない気体に対し状態方程式を考える。この時理想気体に比べて、分子に大きさがあること、分子間での相互作用があることが異なる。まずは分子自体に体積があることで生まれる変化を挙げる。

$$V \rightarrow V - b \quad b: \text{分子の体積の総和}$$

次は分子間の相互作用である。これは圧力に対して影響を与える。

$$P \rightarrow P + \frac{a}{V^2}$$

これらの変化を理想気体の状態方程式に代入する。

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = nRT$$

この式を  $P$  について解くところで  $V - P$  グラフを考える。

$$p = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

まずこの式を見るだけで  $T$  が十分大きいとき、すなわち高温は

$$P \simeq \frac{RT}{V}$$

であることが分かるが、 $T = T_c$  で極値を持つようになる。この温度を臨界温度と呼ぶ。詳しくは教科書 P.16 の図を参照。

## 第 2 章

# 自由粒子の運動と速度分布則

### 2.1 分子運動論で導かれる粒子の速度

自由電子を理想気体の原子と同じ振る舞いをする粒子であるとする。金属中の自由電子は自由度が 3 であるので電子の平均運動エネルギーはエネルギーの等分配則より以下のように与えられる。

$$\frac{1}{2}m\langle v_e^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T$$

温度を 300K であるとする。電子の平均速度は容易に計算でき、 $\langle v_e \rangle \simeq 1.2 \times 10^5$  m/s である。

これに対して自由電子は電気伝導で動くのでこの速度も算出してみたい．断面積  $S$  の銅線に平均速度  $\langle u_e \rangle$  で電子が流れ電流が  $I$  であるとする．導体の単位体積当たりの電子数  $n^{*1}$  を与えることで

$$I = enS\langle u_e \rangle$$

このような式が得られる．詳しい話は面倒だが，大体直径 1mm 程の銅線を想定し 1A の電流を流すときの電子の平均速度は， $\langle u_e \rangle \simeq 7.5 \times 10^{-5}$  m/s である．両者の計算にはいろいろな仮定が置かれたのは事実であるが，非常に大きい速度差が分かる．熱運動による粒子の平均速度は大きいことが分かったはずだ．

さて，平均速度のみで話をしているが当然すべての粒子が同じ速度でない．ではどのように散らばっているのか．図 2.1 のように分布していると考えるのが自然であり，また正しい．ただ図 2.1 の形といってもその裾野の大きさや山の高さなど変えられるところは大きい．これに関しては温度が小さいときに平均からの散らばりは小さく，対して温度が高いときに平均からの散らばりが大きいという説明を与えればもう十分理解できるだろう．

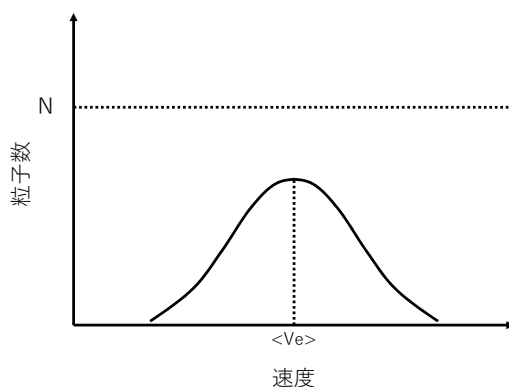


図 2.1 速度分布

## 2.2 マクスウェルの速度分布則

マクスウェルの速度分布則を導く前に大前提となる仮定を示しておく．

仮定

気体分子の速度の  $x, y, z$  成分は互いに独立であり，どの方向にも同じように運動している．

これをもとに速度分布則を求めよう．

### 2.2.1 速度分布関数

速度分布関数とは速度  $v$  の粒子がどれほどあるのかを表した関数である．順を追って導出する．

1. 分子の総数を  $N$  としたうえで，まずは速度の  $x$  成分のみを考える．速度  $v_x$   $v_x + dv_x$  に入る分子の個

\*1 銅の場合銅原子 1 つが自由電子 1 つを放出すると仮定すると頑張ったら  $n$  は計算できる．



数を  $dN_1$  とする．すると  $dN_1$  の全体に対する割合は  $dv_x$  に比例するはず<sup>\*2</sup>である．このことからある関数  $f_1$  を

$$\frac{dN_1}{N} = f_1(v_x)dv_x$$

と置くことができる．なおかつ分子はどの方向に同じように運動しているという仮定があるのでこの  $f_1$  は偶関数であり，それによって  $f_1(v_x)$  を  $f(v_x^2)$  と置き換えることが許される．

2. 速度の  $x$  成分が  $v_x \sim v_x + dv_x$  に入ってから  $y$  成分が  $v_y \sim v_y + dv_y$  にある分子数を  $dN_2$  とする．速度の各方向成分は独立しているので  $dN_2$  の全体に対する割合と  $dN_1$  に対する割合は等しくてかつ  $dv_y$  に比例するとわかる．さらに比例の係数は  $x$  方向の時の関数と同じである<sup>\*3</sup>．ここから，

$$\frac{dN_2}{dN_1} = f(v_y^2)dv_y$$

が得られる．

3. さらに同様に速度の  $x$  成分が  $v_x \sim v_x + dv_x$  に， $y$  成分が  $v_y \sim v_y + dv_y$  に入っていてかつ， $z$  成分が  $v_z \sim v_z + dv_z$  にある分子数を  $dN$  とする<sup>\*4</sup>．すると

$$\frac{dN}{dN_2} = f(v_z^2)dv_z$$

が得られる．

4. 得られた 3 つの式はすべて  $f$  となっているが，これはすべて同じ関数だということを示している．得られた 3 つの式の辺々を掛け合わせ，整理すると

$$dN = N f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2) dv_x dv_y dv_z$$

となる．さらに関数  $f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2)$  は  $v^2$  の関数になるはず<sup>\*5</sup>なのでこれを  $F(v^2)$  とする．

$$f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2) = F(v^2)$$

5. 直前  $f, F$  の関係式が成立することと， $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  であることより  $f, F$  は指数関数であると考えるのが妥当である．

$$f(v^2) = Ae^{-\beta v^2}$$

とすると，

$$F(v^2) = Ae^{-\beta v_x^2} \cdot Ae^{-\beta v_y^2} \cdot Ae^{-\beta v_z^2} = A^3 e^{-\beta(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = A^3 e^{-\beta v^2}$$

6. 分布関数とは割合を表す関数であるため必ず正の値をとり，なおかつ発散はしない．このことから

$$A > 0, \quad \beta > 0$$

であることが分かる．そしてこのとき，式 (2.1) をマクスウェルの速度分布関数という．

$$F(v^2) = A^3 e^{-\beta v^2} \tag{2.1}$$

<sup>\*2</sup> 速度による分布関数は連続関数である．これは微小な速度の変化では密度に変化がないことを示している．つまり，ある速度を近傍の分布密度はすべて同じだと考えてよいということだ．また比例の係数自体は  $v_x$  によってまちまちであるということは感覚的にでも理解してほしい．

<sup>\*3</sup> これも気体分子に対する仮定から得られることである．

<sup>\*4</sup> そろそろ分かってきたことと思うがある速さを指定すべく 3 方向から順々に制限をかけていけば所望の速度の分子の総数に行きつくという考え方である．

<sup>\*5</sup> ならなかった場合を考えるとわかりやすい．もしならなかったら 3 方向のうち特別な方向が存在するということである．これは今までの議論と逆行することになる．要は対称性だ．

## 2.2.2 速度分布関数の続き

式 (2.1) で与えられた関数には不明な定数が 2 つある。これを 1 つ 1 つ明らかにする。まず式 (2.1) は割合の関数であるため関数が定義されている全領域で積分すると 1 になるはずである。これを規格化条件という。

$$\iiint F(v^2) dv_x dv_y dv_z = A^3 \left( \frac{\pi}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} = 1$$
$$\therefore A = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}}$$

次は  $\beta$  である。方法は内部エネルギーを使う。速度の分布関数があるのだからそれに運動エネルギーをかけて積分すれば分子すべての運動エネルギーを足し合わせたことになり、内部エネルギーが算出される。別に内部エネルギーは分かっている ( $3k_B T/2$ ) のでそこから  $\beta$  は出せる。

$$E = \int_0^\infty \frac{1}{2} m v^2 \cdot N \left( \frac{\beta}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta v^2} \cdot 4\pi v^2 dv$$

計算は割愛\*6する。

$$\beta = \frac{m}{2k_B T}$$

## 2.3 速度空間を用いた速度分布関数の導出

3 次元空間における速度は  $x, y, z$  方向成分からなるベクトルで決定できる。これ自体を 3 次元座標に見立てることができるのではないか。ここでその考えを実現した速度空間\*7を導入し、そこからマクスウェルの速度分布関数を導出する。

### 2.3.1 速度空間と分子

$N$  個の分子のうち  $N_j$  個が速度空間中の微小体積  $V_j$  に属するとする。この  $V_j$  中に  $N_j$  個の分子をとる組み合わせは  $V_j^{N_j}$  で与えられる\*8。これを速度空間全体に広げると、

$$V_1^{N_1} V_2^{N_2} V_3^{N_3} \dots$$

となる。

一方で、 $N$  個の分子を  $N_1, N_2, N_3, \dots$  個に分けること自体の組み合わせは

$$\frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$

である。

---

\*6 ガウス積分を使っている。

\*7 位置を表している 3 次元空間の各点が時間の関数であったとする。3 次元空間を時間で微分すれば速度空間が得られるだろう。微分によって位置は失われている。

\*8 正直ピンと来ない話である。イメージとしては速度空間に直方体をとると、その体積の値の分の速度ベクトルが直方体内で選択できる状態の個数を表しているのだ。

以上から速度空間全体に  $N$  個の分子を配置する組み合わせ  $W(N_1, N_2, \dots)$  は次の式で計算できる。

$$W(N_1, N_2, \dots) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} V_1^{N_1} V_2^{N_2} \dots$$

## 2.3.2 実現状態

気体分子の全運動エネルギー  $E$  は先ほど導入した速度空間で、微小空間のでの運動エネルギー  $\varepsilon_i$  とその空間に属する分子の個数  $N_i$  から次式で計算できる。

$$E = \sum_i N_i \varepsilon_i$$

では実際に計算したいところであるが  $N_i$  がいまいまいわからない。これに関して先に示した  $W(N_1, N_2, \dots)$  を使う。分子の分配は確率が最も大きくなるようになされ则认为るのが自然であり、これはすなわち  $W$  が最も大きな値をとるようになるということである。このようは発想は最尤推定という確率や統計の分野で現れる。

早速、微分をすることで確率が最大となる場合を考えたい。まず  $W$  がどのような関数なのかについて見当をつけたいところだが、ある最大値を唯一の極値とする関数だろうと考える。極値という表現はよくないだろう。多変数関数であるのだからここでは各変数が微小変化したときの  $W$  の微小変化  $\delta W$  が 0 であることを最大の条件とする。

$$\delta W = \sum_i \frac{\partial W}{\partial N_i} \delta N_i$$

これでは計算うまくはいかない。階乗は計算ができないからだ。また、単純に多くの数の積であることに注目すれば対数をとりとうとする発想はそれほど苦心せずに出てくるだろう。

階乗の処理だがスターリングの公式を使おう。

$$N \gg 1 \\ \Rightarrow \ln N! \simeq N \ln N - N$$

これで次式がでてくる。

$$\begin{aligned} \ln W(N_1, N_2, \dots) &\simeq N \ln N - N - \sum_i (N_i \ln N_i - N_i) + \sum_i N_i \ln V_i \\ &= N \ln N + \sum_i N_i \ln \frac{V_i}{N_i} \end{aligned}$$

## 2.3.3 ラグランジュの未定乗数法

大方の準備ができたので  $\ln W$  の各変数を微小量変化させて関数値の微小変化  $\delta \ln W$  をみしてみる。

$$\delta \ln W = \sum_i \frac{\partial \ln W}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i \left( \ln \frac{V_i}{N_i} - 1 \right) \delta N_i = 0$$

ここから未定乗数法を使う。まず、全体の粒子数に変化がないことと全体のエネルギーに変化がないことより

$$\sum_i \delta N_i = 0 \quad \sum_i \varepsilon_i \delta N_i = 0$$

なので、前半の式に  $1 - \alpha$  を、後半の式に  $-2\beta/m$  の未定乗数をかけたうえで  $\delta \ln W$  の式に加える。

$$\sum_i \frac{\partial \ln W}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i \left( \ln \frac{V_i}{N_1} - \alpha - \frac{2}{m} \beta \varepsilon_i \right) \delta N_i = 0$$

となる。この式で  $\delta N_i$  が任意の値をとれることから、かつこの中が 0 であることが等式成立の条件だとわかる。

$$\begin{aligned} \ln \frac{V_i}{N_i} - \alpha - \frac{2}{m} \beta \varepsilon_i &= 0 \\ \therefore N_i &= V_i \exp -\alpha \frac{2}{m} \beta \varepsilon \end{aligned}$$

これは式 (2.1) である\*9。

## 2.4 ボルツマン分布

### 2.4.1 位置エネルギーと気体の分布

速度に関する分布関数は先の節で計算した。これは分子が運動エネルギー  $K$  を持つ確率を与えてくれる。では次は位置エネルギーについても同じようなことがしたい。先と違うのは分子を 1 つずつ扱わず体積のまま考える。したがって個数も密度として扱う。

重力による位置エネルギーを考えたとき、分子の数密度は高度に依存する\*10ので高度  $h$  では  $n(h)$  とする。圧力も高さに依存するから  $p(h)$  となる。体積  $V$ 、温度  $T$  を与えれば理想気体の状態方程式が立つ。

$$p(h)V = n(h)V \cdot \frac{1}{N_A} RT$$

分子の個数を密度で表したためやや不格好であるが気にしない。これを圧力について解く。

$$p(h) = n(h) k_B T$$

ここで高度  $h$  から  $h + dh$  までの空気の力の釣り合いを考える。上下方向の力のみに注目すればいいので以下のような計算が進む。

$$\begin{aligned} p(h + dh)S + n(h) \cdot mg \cdot S dh &= p(h)S \\ \Rightarrow \frac{p(h + dh) - p(h)}{dh} &= -n(h)mg \end{aligned}$$

ここに状態方程式を代入することで

$$\frac{dn}{dh} = -n(h) \frac{mg}{k_B T}$$

となる。この微分方程式を解くことで

$$n(h) = n_0 \exp \left( -\frac{mgh}{k_B T} \right)$$

を得る。 $n_0$  は高さ 0 のときの気体分子の数密度だ。

この結果から気体分子が高度  $h$  に存在する確率は  $\exp(-U/k_B T)$  に比例することが分かる。

\*9 異なるように見えるかもしれないが両辺を  $N$  で割ってよく見てみよう。

\*10 標高の高いところでは空気が薄いといっているだけである。

## 2.4.2 ボルツマン分布

今までの話を整理すると、気体分子が運動エネルギー  $K$  を持つ確率は  $\exp(-K/k_B T)$  に、ポテンシャル  $U$  を持つ確率は  $\exp(-U/k_B T)$  に比例することが分かった。ここから力学的エネルギー  $E$  を持つ確率は  $\exp(-E/k_B T)$  に比例することが分かる。

このような分布をボルツマン分布という。

# 第 3 章

## 等重率とミクロカノニカル分布

統計力学の本題なんだそうだ。心して学習したい。

### 3.1 分子 1 つへの注目

熱力学では気体を全体として扱い、温度などはその全体の平均を考えていた。ということは分子 1 つ 1 つは各々が値をとっているわけで、それは何からの確率によって考えることができる。

例えば  $N$  個の分子を 2 つのグループに分けると、同じ個数ずつ分けるのが一番組み合わせが多いことが容易に分かる。つまりその分け方が一番大きな確率となるわけだが、現実世界でもこの一番大きな確率となる分け方に落ち着く。

ただ分けるといっても現実世界では離散的にグループ分けをするのは難しい。これは位置や速度が連続的な値だからだ。そのようなことを考える場合は量子力学が良い。

### 3.2 理想気体

3 次元空間にある理想気体分子について扱う。空間は 1 辺  $L$  の立方体だ。この立体の中に温度  $T$  で熱平衡状態にある質量  $m$  の単原子分子理想気体の分子が 1 つあるという状況が最初の設定だ。

この問題の目的はミクロカノニカル集団というものの定義にある。話があちらこちらに飛ぶが、我慢強く学習したい。

#### 3.2.1 古典力学と量子力学

教科書 P.38 から数ページを見ると、ゴリゴリと 3 次元の波動方程式を解いている。この部分は骨が折れる。そこで得られる結果のみ述べておく。古典力学 (いわゆる力学) では運動量によって運動エネルギーを以下の

ように表現できる.

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

当然の話だ. そこでこのような関係が量子力学の世界では成立するのかという事を確認する. これが波動方程式を解いていた部分だ. 分子の波動方程式を解きエネルギー  $E$  を計算すると,

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}$$

となる. 詳しいことは物性・デバイス基礎論や本講義の教科書を読むといい. ド・ブロイの物質波によると  $p = \hbar/\lambda, k = 2\pi/\lambda$  なのでこれを代入すると,

$$E = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{p^2}{2m}$$

となる.

### 3.2.2 位相空間と等重率の原理

前章では分子の運動を位置と速度から決定した. 今回は分子の運動を位置と運動量で指定して考えたい. 前章では速度空間というものが出てきたが, この章では位相空間というものが現れる.

例えば, 今考えている理想気体の分子の運動を  $x$  方向のみ取り出すと,  $0$  から  $L$  までの往復運動だということとはすぐにわかる. 分子のとりとることができる運動量は次の通りだ\*1.

$$p_n = \hbar k_n = n \frac{h}{2L} \quad (n = 1, 2, \dots)$$

空間の広がり  $L$  と運動量の積が

$$p_n L = n \frac{h}{2}$$

となる. 今の計算では運動量を  $x$  軸の正の向きのみしか考えていないので負まで拡張すると

$$p_n L = nL$$

このような計算は位置の広がり  $L$  と運動量を 2 つの軸に持つ直交座標で考えると長方形の面積を考えていることになる. このような座標のようなもの\*2を位相空間という. 運動量は離散的な値をとるので, 1 つの運動量  $p_n$  が受け持つ面積  $s_n$  を考える.

$$s_n = p_n L - p_{n-1} L = L$$

これは 1 つの運動量に対して位相平面内に面積  $h$  が与えられてるということになる.

つまり, 位相平面の面積を考えている問題の条件から求めることで, 系にいくつの状態が存在しているのかわかるのだ.

状態数が分かることは認めるとして, 実際に粒子がどの状態に割り当てられているのかはわからない. これに対してはどの状態にも等確率だと考えることで先に進む. この考え方を等重率の原理という. 実際に等重率の原理が成り立つ分子の集団は存在し, そのような粒子の集団をミクロカノニカル集団という.

\*1 量子論的に運動量が波数と  $\hbar$  の積であることは明らか. 波長の自然数倍が  $L$  になることから波数が  $n$  の式で表せる.

\*2 ようなものという表現は筆者自身の自信の小ささの表れ.

## 3.3 エントロピー

エントロピーとは何なのか。1 個分子の理想気体を例に導出までこぎつけよう。

### 3.3.1 状態密度関数

当面の目的は状態密度関数  $\Omega$  の導出にある。ここでの  $\Omega$  はエネルギー  $E$  と空間の広がり  $L$  の関数だ。意味は、空間の広がり  $L$  が決定した (固定) 状態でエネルギーが  $a$  から  $b$  となっている粒子の数  $N_{a \sim b}$  を

$$N_{a \sim b} = \int_a^b \Omega dE$$

で導出できるような関数のことだ。  $\Omega$  をエネルギーで不定積分して現れる関数を  $\Omega_0$  とすると

$$N_{a \sim b} = \Omega_0(b, L) - \Omega_0(a, L)$$

となる。関数  $\Omega_0(E, L)$  が空間  $L$  でエネルギーが  $E$  以下となる粒子数を表していることが分かる。

さて、当面の目標は  $\Omega$  の導出と述べたが、密度を扱うのは容易ではない。しかし、条件を与えその粒子数を数えて導出できる  $\Omega_0$  の導出は十分できるだろう。

よって早速、 $\Omega_0$  の導出に入る。位相空間  $(x, p)$  を考える\*3。この区間の微小部分  $dx dp$  にある状態数は  $h$  で割ることで得られる。あとは積分の区間が分かるとよい。空間の広がり  $L$  の条件は  $0$  から  $L$  までだ。加えて、運動量に対する条件はエネルギーとの関係式から

$$\frac{p^2}{2m} \leq E$$

なので、ここから積分区間を考えることもできなくはないが、ここでは新しくステップ関数という関数を与える。

**ステップ関数** ステップ関数は以下のような関数だ。

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & (x \geq 0) \\ 0 & (x < 0) \end{cases}$$

1 段の階段となっている関数だ。

**ステップ関数の微分** ステップ関数を微分したものをディラックのデルタ関数という。

$$\frac{d}{dx} \theta(x) = \delta(x)$$

この関数は以下のような値をとる関数だ。

$$\delta(x) = \begin{cases} \infty & (x = 0) \\ 0 & (x \neq 0) \end{cases}$$

もちろん空想上の関数だ。この関数は以下の 2 式が成立するので覚えてほしい。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - a) dx = 1$$
$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) \delta(x - a) dx = \varphi(a)$$

---

\*3 いきなり良くわからない表現が出てきた。これは  $x$  軸とその方向の運動量の 2 軸の位相空間ということを意味している。

ステップ関数を利用することで運動量の積分範囲は全領域としていい\*4。微小量と積分範囲が用意できたので  $\Omega_0$  は

$$\Omega_0(E, L) = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_0^L dx \theta \left( E - \frac{p^2}{2m} \right)$$

あとは、偏微分して計算を進めればいい。

$$\begin{aligned} \Omega(E, L) &= \frac{\partial \Omega_0(E, L)}{\partial E} \\ &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_0^L dx \delta \left( E - \frac{p^2}{2m} \right) \\ &= \frac{L}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \delta \left( E - \frac{p^2}{2m} \right) \end{aligned}$$

ここまでは 1 次元の計算だったのでこの先の計算はあえてしない。

### 3.3.2 エントロピーの定義

1 次元だけではあるが状態密度関数は出せたので、とりあえずは状態密度関数はわかっているものとする。密度とっているのだからあるエネルギー  $E$  での関数値  $\Omega(E)$ \*5に意味があるかといったら怪しい。これは  $\Omega_0$  の傾きであとするのが関の山だ。しかし、エネルギーに微小幅  $\Delta E$  をあたえて  $\Omega(E)\Delta$  とすると話は違う。これはエネルギー  $E$  を持つ粒子数だ。よってこれを状態数  $W(E)$  とする。

$$W(E) = \Omega(E)\Delta E$$

エントロピー  $S(E)$  は状態数より

$$S(E) = k_B \ln W(E) \quad (3.1)$$

と定義される。

## 3.4 3 次元でのエントロピー

前節では 1 次元でなかつ 1 個分子の話にのみ絞って進めた。次は 3 次元で粒子数  $N$ \*6の理想気体のエントロピーを計算しよう。ただ準備や概念を先に触れておく必要があるので順々に進もう。

### 3.4.1 $f$ 次元における体積とは

体積と聞くと縦、横、奥行きの積だろうなどと想像すると思われる。これは 3 次元における体積だ。では 2 次元における体積とは何なのか。これは 3 次元の世界から見た面積にあたる。

なんだかわけの分からない滑り出しだがここで体感してほしいのはこの節で扱う体積とは考えている空間の次元と同じ次元数を持つような量だ。3 次元における体積は長さの 3 乗の次元を持った量だ。2 次元の空間に對し面積は長さの 2 乗の次元を持っている。では  $f$  次元では、ここまでの流れを汲んで長さの  $f$  乗の次元を持っていると考えるべきだ。

\*4 不適な  $p$  についてはステップ関数がはじいてくれる算段だ。

\*5  $L$  は定数と考えている。

\*6 後の計算を簡単にするため  $N$  は十分大きな偶数とする。



さて、エントロピーを出すときは位相空間というものを扱った。1 個分子の場合位相空間は位相平面となり面積を考えたが、これは 2 次元の位相空間の体積と解釈しよう。そして運動量と長さの 2 つの積の次元を持っていたことから、位相空間での長さは運動量と長さの 2 つだとわかる。かなり迷子になりそうな話で書いている自分自身が正しいか怪しく思うがあくまでイメージの話と割り切って先に進む。

### 3.4.2 $f$ 次元上の半径 $r$ の体積

$f$  次元上の半径  $r$  の体積を  $V_f(r)$  とする。簡単な 3 次元上の球の体積は

$$V_3(r) = \frac{4\pi}{3} r^3$$

となる。体積の次元と考えている空間の次元の話から

$$V_f(r) = C_f r^f \quad C_f : \text{定数}$$

この答えになることはわかる。この式を仮定して  $C_f$  を求めよう。

解法はガンマ関数の利用だ。ガンマ関数は特殊関数なので後で説明する。まずは体積の式の両辺を  $r$  で微分する。

$$dV_f = C_f f r^{f-1} dr$$

ここから無理やり次の式を計算する。

$$\begin{aligned} I_f &= \int_0^\infty e^{-r^2} \cdot C_f f r^{f-1} dr \\ &= \frac{f}{2} C_f \int_0^\infty t^{f/2-1} e^{-t} dt \quad (t = r^2) \\ &= C_f \Gamma\left(\frac{f}{2} + 1\right) \end{aligned}$$

しかし、これは別の計算も可能だ。 $C_f f r^{f-1} dr$  は微小体積を表しているが、正確には  $f$  次元球の中心から  $r$  の部分の厚さ  $dr$  球殻の体積だといえる。何が言いたいのか 3 次元に置き換えると  $2\pi r dr$  が積分に現れている状態ということだ。これは置き換えが可能で  $dx dy dz$  となることは皆の知るところだろう。実際にこれと同様のことをすると、

$$\begin{aligned} I_f &= \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \cdots \int_{-\infty}^\infty e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_f^2)} dx_1 dx_2 \cdots dx_f \\ &= \left[ \int_{-\infty}^\infty e^{-x^2} dx \right]^f \\ &= \pi^{f/2} \end{aligned}$$

これで  $C_f$  が明らかになり、 $f$  次元球の体積が計算できた。

$$V_f(r) = \frac{\pi^{f/2}}{\Gamma\left(\frac{f}{2} + 1\right)} r^f \quad (3.2)$$

### 3.4.3 ガンマ関数

少し話はそれるがここでガンマ関数自体を理解したい。

$$\begin{aligned}\Gamma(\alpha) &= \int_0^{\infty} x^{\alpha-1} e^{-x} \\ &= \left[ \frac{1}{\alpha} x^{\alpha} e^{-x} \right]_0^{\infty} + \frac{1}{\alpha} \int_0^{\infty} x^{\alpha} e^{-x} = \frac{1}{\alpha} \Gamma(\alpha+1) \\ \therefore \Gamma(\alpha+1) &= \alpha \Gamma(\alpha)\end{aligned}$$

これでも何のことやらという感じではあるが、うまく分母分子に現れれば消すこともできるだろう。さらに、

$$\Gamma(1) = 1$$

であるので

$$\Gamma(n) = (n-1)! \quad (n \text{ は自然数})$$

となる。これらのことからガンマ関数は自然数での階乗を実数に拡張したものと理解される。

### 3.4.4 エントロピーの計算

ついに本題に入る。位相空間をいきなり考えるのは大変なので、まずは運動量空間と  $3N$  次元空間に分けて\*7計算する。

まずはエネルギーが  $E$  以下となる条件から運動量空間のみの体積  $I$  を求める。粒子 1 つのときの簡単な例のように、

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} dp_{1x} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{1y} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{1z} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dp_{Nx} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{Ny} \int_{-\infty}^{\infty} dp_{Nz} \theta \left( E - \sum_{i=1}^N \frac{|p_i|^2}{2m} \right)$$

これは  $3N$  次元空間の半径  $\sqrt{2mE}$  の球の体積を表している。式 (3.2) で公式は求めてあるのでこれを利用して

$$I = \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (2mE)^{3N/2}$$

を得る。

次は空間の広がりを求める。粒子 1 つあたりに  $L^3$  の広がりがあり、それが  $N$  個あるわけだから  $L^{3N}$  だ。よってエネルギーが  $E$  以下の粒子  $N$  個が位相空間上で占める体積は

$$\frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (2mE)^{3N/2} L^{3N}$$

と得られる。

この  $6N$  次元位相空間において 1 つの量子力学的状態が占める体積は、2 次元位相空間で  $h$  だったものが単純に増えている\*8と考えて  $h^{3N}$  だ。

\*7 直方体の体積は底面積と高さの積だ。底面積は 2 次元空間の体積だし、高さは 1 次元空間の体積だ。要は各々で体積を出してかければいいというおとだ。

\*8 まずは 3 次元空間で 1 個粒子の位相空間を考えよう。容易に  $h^3$  に行きつく。これを粒子  $N$  に拡大すると考えてもいい。

ようやくこれで  $\Omega_0$  を求めることができる。しかし、注意しなければならないのは今回扱っている粒子が量子力学的に区別ができない同種粒子というものである点だ。そのため、余分に  $N!$  で割る必要がある。

$$\Omega_0(E, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \cdot \frac{\pi^{3N/2}}{(3N/2)!} (2mE)^{3N/2} \quad (V = L^3)$$

ここまでくれば  $\Omega_0$  の  $E$  について偏微分すればよい。

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \cdot \frac{3N\pi^{3N/2}}{2(3N/2)!} (2mE)^{3N/2} \frac{1}{E} \quad (3.3)$$

状態方程式を得たら、式 (3.1) を適応する。途中の計算かなり骨の折れるので割愛するとして、結果のみを示す。

$$S(E, V, N) \approx Nk_B \left[ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{4\pi mE}{3h^2 N} \right) + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right] \quad (3.4)$$

### 3.4.5 エントロピーの示量性

一般的なエントロピーの導出ができたので少しその性質に触れたい。まずは示量性だ。ある物理量が系の大きさに比例するときその物理量は示量性を持つという。これは  $S(E, V, N)$  に対して  $E, V, N$  が  $\lambda$  倍されたときに、 $S$  自体が  $\lambda$  倍されることから示すことができる。

### 3.4.6 温度の定義

温度  $T$  を次のように定義してみる。

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

単純にエントロピーの偏微分を計算することで

$$\frac{1}{T} = \frac{3Nk_B}{2E} \Rightarrow \frac{3}{2} Nk_B T$$

が得られる\*9。ここから粒子いつ当たりの平均運動エネルギー  $\varepsilon$  が

$$\varepsilon = \frac{3}{2} k_B T$$

となる。これは見覚えのある式ではないだろうか。またエネルギーと温度の変数変換から

$$S(T, V, N) \approx Nk_B \left[ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2 N} \right) + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right]$$

となる。

この結果はボルツマンの原理によるエントロピーの定義と熱力学的なエントロピーの定義が同等だという事を表しているそうだ\*10。

\*9 同値でない理由は単に  $T = 0$  のためと思われる。

\*10 この授業記録の中で示すことはない。

## 3.5 速度分布とエントロピー

### 3.5.1 エントロピーを粒子の分配から

エントロピーを別の角度から求めたい．位相空間内で  $N$  個の粒子を微小空間に分けることを考えよう．このとき  $l$  番目の微小空間に属する粒子の数を  $N_l$  とする．すると当然だが以下の式が成立する．

$$N = \sum_l N_l$$

微小空間とはいえ 1 つの空間内に存在する状態数は 1 つとは限らない． $l$  番目の微小空間内の状態数を  $g_l$  とする．さらに，微小空間内の各粒子の持つエネルギーはほぼ同じだといえるので  $E_l$  とする．ここから全体のエネルギー  $E$  は

$$E = \sum_l N_l E_l$$

となることもすぐにわかる．

このような条件下で微小空間内に注目する． $g_l$  個存在する状態に  $N_l$  個の粒子を分配する組み合わせは  $g_l^{N_l}$  だ．このとき重要な仮定として  $g_l \gg N_l$  を与える．これは微小空間内のどの状態にも粒子は 1 つ以下しかないという状況を作りたいからだ<sup>\*11</sup>．

これをすべての空間に対して行うことで  $N$  個の粒子の分配の総組み合わせが計算できる．しかし，注意すべきは，分配する粒子自体が区別不能なものであることだ．分配の種類が状態数となるので

$$W(N_1, N_2, \dots) = \frac{g_1^{N_1} g_2^{N_2} \dots}{N_1! N_2! \dots} = \prod_l \left( \frac{g_l^{N_l}}{N_l!} \right)$$

あとは式 (3.1) を利用することでエントロピーを得る．

$$S(N_1, N_2, \dots) k_B \left[ \sum_l N_l \left( \ln \frac{g_l}{N_l} + 1 \right) \right]$$

### 3.5.2 エントロピーの最大

教科書の例題 3.6 にエントロピーの最大を扱ったものがある．エントロピーの最大値が

$$S_{\max} = k_B [(\alpha + 1)N + \beta E]$$

と表せるときの  $\beta$  を求める問題だ．これを解くカギは最大値が同時に極大値であることを利用し，偏微分が 0 となる点を求めるという流れだ．変数  $N_1, N_2, \dots$  の各々での偏微分の和が 0 であることが厳密な条件で次の式にあらわれる．

$$\delta S = \sum_l \frac{\partial S}{\partial N_l} \delta N_l = k_B \sum_l \left( \ln \frac{g_l}{N_l} \right) \delta N_l = 0$$

次は，結局 0 になる項はいくら足してもいいことを利用する．粒子の総数変化しないことと，エネルギーは変化しないことから，

$$\sum_l \delta N_l = 0, \quad \sum_l E_l \delta N_l = 0$$

<sup>\*11</sup> 1 つの状態に 2 つ以上の粒子がある場合は無視する．厳密な話は後述するかもしれない．

これの定数倍は足して問題がない。

$$\sum_l \left( \ln \frac{g_l}{N_l} - \alpha - \beta E \right) \delta N_l = 0 \Rightarrow \frac{N_l}{g_l} = \exp(-\alpha - \beta E)$$

この式が得られる。ここでエントロピーのエネルギー微分を計算すると

$$\frac{\partial S}{\partial E} = k_B \beta = \frac{1}{T}$$

したがって

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

となる。

### 3.5.3 速度分布則

先の例題は無駄ではない。例題の計算の終盤で現れた  $N_l/g_l$  は微小空間内での 1 つの状態の平均粒子数だ。ここから

$$N_l = g_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

となる。さらに微小体積の粒子 1 つ 1 つに注目すると

$$N_l = \sum_{i=1}^{g_l} e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

という式に行きつく。この式はすべての微小体積に広げることができ、

$$N = \sum_i N_i = \sum_i e^{-\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

このような式となる。

さてもう一度  $N_l/g_l$  について考えるが、微小空間空間内での 1 つの状態の平均粒子数ののみならず全体の空間での平均粒子数といえるだろう<sup>\*12</sup>。ある状態の平均粒子数を  $\langle n_i \rangle$  とすると

$$\langle n_i \rangle = \frac{N e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}}$$

---

<sup>\*12</sup> 言いすぎているようにも感じるが、大体最初から  $g_l \gg N_l$  あるようにとっている時点で普通ではない。まあ、このあたりの流れはふんわり追っておけばよい。

となることが分かる。

## 第 4 章

# カノニカル分布

### 4.1 導入

#### 4.1.1 カノニカル集団の設定

前章のミクロカノニカル集団は周囲との熱のやり取りをしない孤立系を考えていた。対してこの章で考えるカノニカル分布は少し現実の集団に近づく。実験でよく登場する集団は温度一定の熱浴に接していてその熱浴と熱平衡の状態になっている集団だ。このような系ではもちろんがうぶの熱浴との熱のやり取りが存在する。

図 4.1 の概念図が今まさに考えていようとしているような系だ。小さな系 A が温度一定の十分に大きな系 B の中にあり、両者が熱平衡の状態にある。そしてこの A, B 全体でミクロカノニカル集団を形成しているとしよう。このようにすると全体の集団で等重率の原理を適用できる。

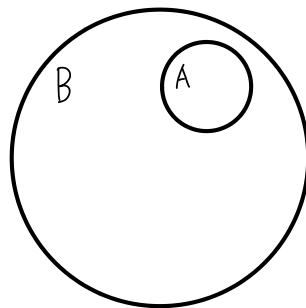


図 4.1 カノニカル分布の系

#### 4.1.2 分配関数の導出

全体の熱平衡を前提に系 A が  $n$  番目の量子状態 (エネルギーは  $E_n$ ) をとる確率を考える。ミクロカノニカルを仮定しているので全体のエネルギーは変わらない。系 A, B の全体のエネルギーを  $E_0$  とすれば、系 B のエネルギー  $E_B$  も用いて次の式が成立する。

$$E_0 = E_n + E_B$$

これは系 A のエネルギーで確率を考えることは系 B で考えることと変わらないことを示している。では、系 B がエネルギー  $E_B$  を持つ状態数を  $W_B(E_B)$  とする。あとは状態の総数が分かれば確率は与えられる。しか

し、そこまで厳密に計算せずとも全系がミクロカノニカル集団である仮定から、

$$P_B(E_B) \propto W_B(E_B) \quad (\because \text{等重率の原理})$$

であるとわかる。これは系 B だけでもほぼミクロカノニカル集団であるという近似だ。

状態数が登場しているのでエントロピーを考えてみる。定義式より

$$S_B(E_B) = k_B \ln W_B(E_B) \Rightarrow W(E_B) = e^{S_B(E_B)/k_B}$$

となり、状態数がエントロピーで与えられる。

さて、先も述べた通り系 A が  $E_n$  をとる確率を系 B から考えることは問題ない。つまり、

$$P_A(E_n) = P_B(E_B) \propto W(E_B) = e^{S_B(E_B)/k_B}$$

となる。あとは  $E_B = E_0 - E_n$  を代入して計算を進める。まずはエントロピーだが、これはテーラー展開を使う。

$$S_B(E_0 - E_n) \simeq S_B(E_0) - \left( \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{E_0=E_B} \cdot E_n$$

これを先の式に代入することで

$$\begin{aligned} P_A(E_n) &\propto \exp \left[ \frac{1}{k} \left\{ \left( \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{E_0=E_B} \cdot E_n \right\} \right] \\ &= \exp \left[ \frac{S_B(E_0)}{k_B} - \frac{E_n}{k_B T} \right] \\ &\propto \exp \left[ -\frac{E_n}{k_B T} \right] \end{aligned}$$

と計算される\*1。

確率が何に比例するのかが分かると、具体的に答えまで計算できる。全確率が 1 であることを用いて正規化すると

$$P_A(E_n) = \frac{\exp \left[ -\frac{E_n}{k_B T} \right]}{\sum_n \exp \left[ -\frac{E_n}{k_B T} \right]} \quad (4.1)$$

となる。この式で表される確率分布をカノニカル分布という。そして、各状態の確率がこの確率分布に従う集団をカノニカル集団という。分配関数  $Z$  は

$$Z = \sum_n \exp \left[ -\frac{E_n}{k_B T} \right] \quad (4.2)$$

である。分配関数によってカノニカル集団の状態の分布が判明することが分かる。 $\exp(-E_n/k_B T)$  を状態の個数の分だけ足し合わせているということなので、もし連続的なエネルギーを持つ系の分配関数を計算をするときは、位相空間の全域での積分に加えて、 $h$  の適した累乗で割ることで状態数の個数分足し合わせることを表現する。具体例としては 1 次元で 1 個粒子であれば

$$\sum_n \rightarrow \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx$$

となる。これで位相平面上での状態数を考えたことになる。

---

\*1 エントロピーを温度で偏微分したとき温度の逆数となることは前章で扱った。

### 4.1.3 分配関数の計算の具体例

分配関数の導出がカノニカル分布の理解には必須だ。1次元の調和振動子の分配関数の導出をとしてその方法を理解したい。

調和振動子の全エネルギーは運動量  $p = mv$  と固有振動数  $\omega = \sqrt{K/m}$  で以下のように表せる\*2。

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

さらに、2次元の位相空間内では体積  $h$  ごと\*3に1個の量子状態が決定するすることを利用する。

まずは式(4.2)をそのまま運用し、

$$\sum_n \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] \rightarrow \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left(\frac{p^2}{2mk_B T} + \frac{1}{2k_B T} m\omega^2 x^2\right)$$

となる。シグマ計算を積分にしたうえでさらに  $h$  で割っている。正確には逆で  $h$  で割ったうえで積分している。これは  $h$  で割ることが状態数の計算になっていることを前章から思い出そう\*4。

ガウス積分などを利用して計算を実行すると

$$Z = \frac{k_B T}{h\omega} \left( h = \frac{h}{2\pi} \right)$$

を得る。

今の計算は1次元調和振動子1つを相手にしたものだ。これを3次元  $N$  個粒子に広げると

$$Z_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$$

と書き代わる。計算は各自に任せる。

## 4.2 エネルギー等分配則

エネルギーの平均値を考える話になる。エネルギーは確率的に判明することから、平均値とは確率の期待値計算に他ならない。

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n P(E_n) = \frac{\sum_n E_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{Z} \quad (4.3)$$

となる。あとは具体的に扱う条件に合ったエネルギーの式を代入すればいい。

---

\*2 調和振動子の運動はばねに繋がれた質点の運動として理解される。その質点の重さを  $m$ 、ばね定数を  $K$  としていると理解してほしい。

\*3 2次元では位相平面であるし、体積ではなく面積と書くべきだが、これは  $n$  次元における体積の話の前章でおこなったことを受けている。

\*4 積分計算は位相空間の体積の計算をしている。それを1状態当たりの体積で割っているのだ。



### 4.2.1 1次元の運動の場合

1次元で0から $L$ までの空間を往復運動する粒子を考える。エネルギーを $E$ 、運動量を $p$ とすれば、 $E = p^2/2m$ である。シグマ記号の書き換えは次の通りだ。

$$\sum_n \rightarrow \frac{L}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp$$

そろそろ、シグマ記号の書き換え方もわかってきただろう。とにかく位相空間の体積を計算して $h$ の累乗で割ればいい。

話を戻して、あとは代入をする。ガウス積分をすることで次の簡単な結果が導かれる。

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

これは既に見たことのある結果だ。

### 4.2.2 1次元調和振動子

先の例はエネルギーが1つしかなく分配も何もなかった。しかし、調和振動子は運動エネルギーと位置エネルギーの2つがあり、ようやく分配といった感じがしてくるだろう。シグマ記号の書き換えは

$$\sum_n \rightarrow \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx$$

となる。いちいち計算を示すのが面倒ではあるので教科書 P.58 を参照してほしいが、ガウス積分をすることで、

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \left\langle \frac{m\omega^2}{2} x^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

となる。

1自由と当たり  $k_B T/2$  のエネルギーが等分配されることがここからもわかる。

## 4.3 自由エネルギーとエントロピー

### 4.3.1 平均エネルギー

エネルギー等分配則でもすでに出てきたが式 (4.3) の期待値計算によって平均エネルギーが計算される。ここで  $\beta = 1/k_B T$  と置くと式 (4.3) は

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_n e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (4.4)$$

と書き代わる。 $\beta$  による偏微分は少し面倒なので温度によるものに変えたい。

$$\frac{\partial \beta}{\partial T} = -\frac{1}{k_B T^2}$$

より、

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \quad (4.5)$$

を得る。これで分配関数の重要性がさらに増したことになる。

## 4.4 ヘルムホルツの自由エネルギー

自由エネルギーというのは実際にそのようなエネルギーがあるというわけではなく、扱う系の性質を表す数という認識のほうが適当だろう。自由エネルギーはいくつかあるのだが、このヘルムホルツの自由エネルギーは等温定積過程における自由エネルギーを指す。ちょうど図 4.1 の系 A が等温等積過程になるのではないか。

ヘルムホルツの自由エネルギーを  $F$  とすると、系の内部エネルギー  $U$ 、系のエントロピー  $S$  を用いて

$$F = U - TS \quad (4.6)$$

と定義される。さらに統計力学では

$$F = -k_B T \ln Z \quad (4.7)$$

とも定義される。一見異なる式ではあるが実は等価な式だ。

$F$  を体積一定の条件で温度微分をすると

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S$$

を得る。これを式 (4.6) に代入し変形することで

$$U = F + TS = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \right]_V$$

次は平均エネルギーを表す式 (4.5) に式 (4.7) を代入すると

$$\langle E \rangle = -T^2 \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \right]_V$$

となる。ここから  $F$  の 2 つの定義が等価であることが分かる。

### 4.4.1 自由エネルギーとエントロピー

ヘルムホルツの自由エネルギーがちょうど図 4.1 の系 A に使えそうなものなので、実際に使ってみようと思う。

図 4.1 の系 A の粒子が微小なエネルギーの範囲  $E \sim E + \Delta E$  に入る確率を  $P(E)$  とすれば、式 (4.1) を参考にすると

$$P(E) = \frac{1}{Z} W(E) e^{-E/k_B T}$$

となる。 $W(E)$  がかかっているのは考えているのがエネルギー  $E$  のピンポイントではなく  $\Delta E$  の幅があるからだ。微小は幅ゆえ確率が変わることを考えることはないが、幅を無視はできない。

次に、離散的なものと考えている  $E$  をほぼ連続的なものと考えて、分配関数を計算する。

$$Z = \int_0^\infty \Omega(E) e^{-E/k_B T} dE$$

となる。これは  $W(E) = \Omega(E) \Delta E$  を使っている。状態密度関数  $\Omega$  はボルツマンの原理からエントロピーを用いて

$$\Omega(E) = \frac{e^{S(E)/k_B T}}{\Delta E}$$

と表すことができる。これによって分配関数は

$$\begin{aligned} Z &= \int_0^\infty \exp \left[ -\frac{E}{k_B T} + \frac{S(E)}{k_B} \right] \frac{dE}{\Delta E} \\ &= \int_0^\infty \exp \left[ -\frac{E - TS(E)}{k_B T} \right] \frac{dE}{\Delta E} \\ &= \int_0^\infty \exp \left[ -\frac{F(E)}{k_B T} \right] \frac{dE}{\Delta E} \end{aligned}$$

と計算される。ここでは

$$F(E) = E - TS(E) \quad (4.8)$$

とした。  $U \rightarrow E$  とすることで、この式がヘルムホルツの自由エネルギーと同じであることわかる。

## 4.5 ほとんど独立な部分系の集合

### 4.5.1 複数の部分系

同じ温度  $T$  の熱浴に接触している無数の系  $A, B, \dots$  を考える。各部分系のエネルギーを  $E_A, E_B, \dots$  とすると、これらの系がほとんど独立であることから全エネルギー  $E$  は単純に総和で計算できる。

$$E = E_A + E_B + \dots$$

各系の量子状態を 1 つずつ決定することで全系の量子状態を定めることができる。各系の量子状態を区別したうえで、その全エネルギーを表す書き方を  $E_{i,j,\dots}$  とする。

$$E_{i,j,\dots} = E_i^A + E_j^B + \dots$$

これは系  $A$  が  $i$  番目の量子状態をとり、系  $B$  が  $j$  番目の量子状態をとり、ということをすべての系に対しておこなって総和をとることを表した式だ。

ここから全系に対する分配関数を計算する。

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{(i,j,\dots)} \exp \left( -\frac{E_i^A + E_j^B + \dots}{k_B T} \right) \\ &= \sum_i \exp \left( -\frac{E_i^A}{k_B T} \right) \cdot \sum_j \exp \left( -\frac{E_j^B}{k_B T} \right) \cdot \dots \\ &= Z_A Z_B \dots \end{aligned}$$

わかりやすい結果となる。ほとんど独立という条件があることで無数の系の全系の分配関数は各々の分配関数の積によって与えられるのだ。

ここから自由エネルギーの計算をする。

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z = -k_B T \ln(Z_A Z_B \dots) \\ &= -k_B T (\ln Z_A + \ln Z_B + \dots) = F_A + F_B + \dots \end{aligned}$$

自由エネルギーも各系の自由エネルギーの和として計算される。

#### 4.5.2 調和振動子による例

ほとんど独立な  $N$  個の調和振動子で先の議論をおこなう。量子力学では重さ  $m$ ，固有振動数  $\omega$  の調和振動子のエネルギーは

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

で計算できる。ここから 1 つの調和振動子の分配関数を計算する。

$$\begin{aligned} Z &= \sum_n \exp \left[ \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right] \\ &= \exp \left( -\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \cdot \left[ 1 + \exp \left( -\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) + \exp \left( -\frac{2\hbar\omega}{k_B T} \right) + \dots \right] \\ &= \frac{\exp \left( -\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)}{1 - \exp \left( -\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)} \\ &= \frac{1}{2 \sinh \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)} \end{aligned}$$

双曲線関数を含んだ式として計算される。全系の分配関数は

$$Z_N = Z^N = \left( 2 \sinh \left( \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right)^{-N}$$

系の内部エネルギー  $U$  がエネルギーの平均として考え、 $\beta = 1/k_B T$  をおく。式 (4.4) を使い平均エネルギーを計算する。

$$\begin{aligned} U &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_N \\ &= N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{1}{2} \beta \hbar\omega \right) \right] \\ &= N \frac{\hbar\omega \cosh \left( \frac{1}{2} \beta \hbar\omega \right)}{2 \sinh \left( \frac{1}{2} \beta \hbar\omega \right)} \\ &= N \hbar\omega \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \right] \end{aligned}$$

内部エネルギーがわかったので比熱の計算をする。

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = N k_B \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)}{\left( \exp \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) - 1 \right)^2}$$

分配関数がわかったのなら自由エネルギーが計算できる。

$$F = N \left[ \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln \left\{ 1 - \exp \left( -\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right\} \right]$$

エントロピーは

$$S = N k_B \left[ \frac{\hbar\omega}{k_B T} \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} - \ln \left\{ 1 - \exp \left( -\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right\} \right]$$

となる。

## 4.6 理想気体とカノニカル集団

前章では理想気体をミクロカノニカル集団として計算した．ここでは理想気体をカノニカル集団として計算する．1 辺  $L$  の立方体に入れられた  $N$  個の単原子分子理想気体のエネルギー  $E$  は各分子の持つ運動エネルギーの総和を計算すればいい．

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_{xi}^2 + p_{yi}^2 + p_{zi}^2}{2m}$$

分配関数の計算は公式に代入するだけでいい．

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dp_N \int_0^L dx_1 \cdots \int_0^L dx_N \exp \left[ -\frac{E}{k_B T} \right] \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} dp \left( -\frac{p^2}{2mk_B T} \right) \right]^{3N} \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} (2\pi mk_B T)^{3N/2} \end{aligned}$$

と計算される．

分配関数から自由エネルギー  $F$  は

$$F = -Nk_B T \left[ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right) + \ln \frac{V}{N} + 1 \right]$$

となる．エントロピー  $S$  は

$$S = Nk_B \left[ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right) + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right]$$

さらに内部エネルギー  $U$  は

$$U = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{3}{2} Nk_B T$$

と計算される．

## 第 5 章

# カノニカル分布の応用

ここまでで統計力学の基本的な部分を学習できたはずだ．本章では，それらを利用し物理現象を理解することを試みる．

## 5.1 ラグラジアンとハミルトニアン

### 5.1.1 ラグラジアン

重さ  $m$  の質点の運動を考える．運動エネルギーを  $K$  とすると

$$K = \frac{1}{2}m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2)$$

と計算される．これを用いることで運動量  $\mathbf{p}$  を計算する．

$$p_x = m\dot{x} = \frac{\partial K}{\partial \dot{x}}$$

ほかの成分に対しても同様だ．次に質点に働く力  $\mathbf{F}$  を表す．力は運動量の時間微分であることから

$$F_x = \frac{dp_x}{dt}$$

と計算される．ほかの成分も同様に計算できる．また， $\mathbf{F}$  が保存力である場合，ポテンシャルによって力は計算される．

$$F_x = \frac{dp_x}{dt} = -\frac{\partial U}{\partial x}$$

ここで  $L = K - U$  をおく．これをラグラジアンという．今まで上がった式を合わせることで

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} \right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0$$

という式がたつ．これは何も直交座標に限ったことではない．一般化座標を  $q_1, q_2, \dots$ <sup>\*1</sup>をとると

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (5.1)$$

となる．

一般化座標からは次の関係も得られる．

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \quad (5.2)$$

この  $p_i$  を一般化運動量という．

### 5.1.2 ハミルトニアン

次の式で定義されるのがハミルトニアンだ．

$$H = \sum_i \dot{q}_i p_i - L \quad (5.3)$$

これは系の全エネルギーを与えるだ．実際の例は教科書に任せる．

---

<sup>\*1</sup> 電気電子数学の講義の scale factor を扱った章では，この一般化座標を扱っている．

## 5.2 2 原子分子気体

### 5.2.1 $L, H$ の導出

図 5.1 のような 2 原子分子気体を考える．AB 間の相対運動を計算したいので換算質量  $\mu$  を導入する．

$$\mu = \frac{m_a m_b}{m_a + m_b}$$

また座標系は球座標を用いる．

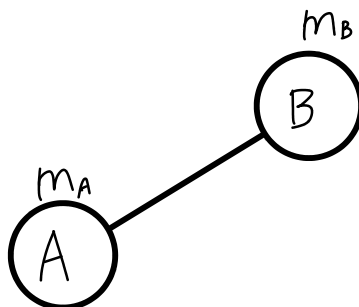


図 5.1 二原子分子

運動エネルギー  $K_r$  は

$$K_r = \frac{1}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\sin^2\theta \cdot \dot{\phi}^2)$$

と表される．ポテンシャルは  $r$  にのみ依存するので  $U(r)$  とする．するとラグランジアンは

$$L_r = \frac{1}{2}(\dot{r}^2 + r^2\dot{\theta}^2 + r^2\sin^2\theta \cdot \dot{\phi}^2) - U(r)$$

となる．面倒な式ではあるが丁寧に計算を進めることで，ハミルトニアンは次のように計算される．

$$H_r = \frac{1}{2\mu} \left( \dot{p}_r^2 + \frac{1}{r^2} \dot{p}_\theta^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta} \dot{p}_\phi^2 \right) + U(r)$$

### 5.2.2 回転運動の分配関数

回転運動だけを考えて分配関数を考える．これは  $r = a$  を一定として， $\theta, \phi$  にのみを注目するということだ． $r$  が一定であることから  $p_r = 0$  となる．よって

$$E = \frac{1}{2\mu} \left( \frac{1}{a^2} p_\theta^2 + \frac{1}{a^2 \sin^2\theta} p_\phi^2 \right)$$

とエネルギーはなる．ポテンシャルも考える必要がない．これより分配関数を計算する．

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^2} \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\phi \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \exp \left[ \frac{1}{2\mu k_B T} \left( \frac{1}{a^2} p_\theta^2 + \frac{1}{a^2 \sin^2\theta} p_\phi^2 \right) \right] \\ &= \frac{8\pi^2 \mu a^2 k_B T}{h^2} \end{aligned}$$

自力のできる計算であるとはとても思えないが、結果は出てくる。分配関数が判明したら自由エネルギーとエントロピーを計算できる。

$$F = -k_B T \ln \left( \frac{8\pi^2 \mu a^2 k_B T}{h^2} \right)$$

$$S = k_B \left[ \ln \left( \frac{8\pi^2 \mu a^2 k_B T}{h^2} \right) + 1 \right]$$

そして回転エネルギーの平均値は

$$\langle E_r \rangle = k_B T$$

となる。これは  $\theta, \phi$  の 2 つの回転の自由度に対してそれぞれ  $1/k_B T$  のエネルギーが割り当てられてることを表している。

## 5.3 量子論効果

カノニカル集団の考えを利用することで調和振動子を古典力学的、量子力学的の 2 つの視点から説明した。この両者の結果の関係性を考える。

### 5.3.1 調和振動子

古典論では 1 個の調和振動子の分配関数は

$$Z = \frac{k_B T}{\hbar \omega}$$

と計算された。さらに、ほとんど独立という条件のもと  $N$  この粒子で分配関数を考えると、これは単にかければいいので

$$Z_N = \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^N$$

となる。ここで今まで通りの計算を進めることで、系のエネルギーや比熱が次のように計算される。

$$E = N k_B T$$

$$C = N k_B = n R$$

ではこれに対して量子論で考えた結果は、

$$Z_N = \left( 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right) \right)^{-N}$$

であり、ここからエントロピーと比熱はつぎの通りだ。

$$S = N k_B \left[ \frac{\hbar \omega}{k_B T} \frac{1}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} - \ln \left\{ 1 - \exp \left( -\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right\} \right]$$

$$C = N k_B \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)}{\left( \exp \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1 \right)^2}$$

古典論と量子論の結果が一致するのかを温度で場合を絞り考える。まず高温の場合、

$$\frac{\hbar \omega}{k_B T} \ll 1 \Rightarrow \exp \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \approx 1 + \frac{\hbar \omega}{k_B T}$$



となる\*2ので

$$S \approx Nk_B \left[ \ln \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) + 1 \right], \quad C \approx Nk_B$$

となる。これは古典論の結果と一致する。次は低温のときを考える。このときは

$$S \approx Nk_B \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \exp \left( -\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)$$

$$C \approx Nk_B \left( \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)^2 \exp \left( -\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right)$$

とエントロピーと比熱は計算される。ここから温度が 0K に近くなるにつれて比熱が 0 に収束していくことが確認できる。エントロピーも同様だ。

低温の場合に古典論と量子論の相違を確認できた。低温下では量子力学的な影響が無視できないということだ。

### 5.3.2 一般的な考察

量子論では系のエネルギーが離散的であることは周知の事実だ。基底状態でのエネルギーを  $E_0$ 、第 1 励起状態のエネルギー  $E_1$  とする。温度が絶対零度に近いときは  $k_B T \ll E_1 - E_0$  であることから、状態は基底状態と第 1 励起状態を考えれば十分であるとわかる。このときの分配関数を計算すると、

$$Z \approx \exp \left( -\frac{E_0}{k_B T} \right) + \exp \left( -\frac{E_1}{k_B T} \right)$$

$$= \exp \left( -\frac{E_0}{k_B T} \right) \left[ 1 + \exp \left( -\frac{E_1 - E_0}{k_B T} \right) \right]$$

この、絶対零度近傍での分配関数を利用することで絶対零度近くでのエントロピーや比熱を計算する。まずは自由エネルギー  $F$  を計算する。

$$F = -k_B T \ln Z$$

$$\approx E_0 - k_B T \exp \left( -\frac{E_1 - E_0}{k_B T} \right)$$

このように計算される。ここでの計算では

$$x \gg 0 \quad \Rightarrow \quad \ln(1 + e^{-x}) \approx e^{-x}$$

という近似を用いている。

エントロピーは自由エネルギーの温度微分なので

$$S = \frac{\partial F}{\partial T} = k_B \left( 1 + \frac{E_1 - E_0}{k_B T} \right) \exp \left( -\frac{E_1 - E_0}{k_B T} \right)$$

となる。

次は比熱だ。これにはまずエネルギー  $E$  を計算する。

$$E = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

$$\approx E_0 + (E_1 - E_0) \cdot \exp \left( -\frac{E_1 - E_0}{k_B T} \right)$$

---

\*2 指数関数をテイラー展開したのち、2 次以上の高次の項を無視している。

比熱はエネルギーの温度微分であるので、

$$C = k_B \exp\left(\frac{E_1 - E_0}{k_B T}\right)^2 \exp\left(-\frac{E_1 - E_0}{k_B T}\right)$$

となる。

温度  $T$  が 0 近づくとエントロピー、比熱がともに 0 に向かうことが確認できる。

## 5.4 プランク放射

高温の物体から光が出ることは経験的に知られている話だ。その光の様子、つまりは光量や波長から温度がわからないだろうか。このようなことを考えてみる。

考える対象は熱平衡状態にある電磁場から放出される電磁波だ。これは図 5.2 のように一辺が  $L$  の立方体の空洞内に充満する定常波の一部が穴から漏れてくることを考える。

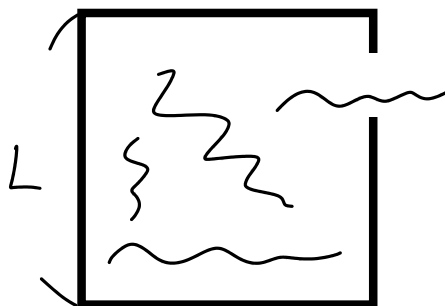


図 5.2 空洞放射

### 5.4.1 状態密度関数

空洞内の電磁波の波数を  $k_x, k_y, k_z$  という 3 つの方向で考えると、各方向の波数はそれぞれ  $2\pi/L$  ごとに存在していることがわかる<sup>\*3</sup>。波数による空間<sup>\*4</sup>では体積  $(2\pi/L)^3$  ごとに 1 つの波数が決定<sup>\*5</sup>できることがわかる。

波数  $k$  から  $k + dk$  の間に存在する状態数を考えるが、これは  $k \sim k + dk$  の間で波数がいくつ決定できるかを考えることと同じだ。波数による空間内で  $k \sim k + dk$  となる部分の体積は  $4\pi k^2 dk$  である。そして  $(2\pi/L)^3$  で割る。実はこれで完了ではなく、電磁波は自由度 2 を持つのでこれをかけておかなくてはならない。

$$D(k)dk = \frac{2}{(2\pi/L)^3} \cdot 4\pi k^2 dk$$

この  $D$  が波数に対する状態密度関数だ。波数は扱いにくい<sup>\*6</sup>ので  $\omega = ck$  によって変数変換を行う。

$$D(\omega)d\omega = \frac{L^3}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

<sup>\*3</sup> 正の波数のみを考えると  $\pi/L$  ごとに存在することがわかるのだが、逆向きの波まで考えると 2 倍しなければならない。

<sup>\*4</sup>  $k_x, k_y, k_z$  を 3 つの軸にとった直交座標系。

<sup>\*5</sup> 波数の決定とは  $k_x, k_y, k_z$  の 3 つが 1 組に定まることを言っている。

<sup>\*6</sup> エネルギーを考える際に波数であるより各振動数であるほうがよい。これは  $\varepsilon_n = n\hbar\omega$  であるからだ。

となる。

## 5.4.2 電磁波の平均エネルギー

電磁波のエネルギー  $\varepsilon_n$  が

$$\varepsilon_n = n\hbar\omega$$

で与えられる。カノニカル分布を使えばエネルギー  $\varepsilon_n$  をとる確率  $P_n$  は

$$P_n = \frac{\exp\left(-\frac{n\hbar\omega}{k_B T}\right)}{\sum_m \exp\left(-\frac{m\hbar\omega}{k_B T}\right)}$$

と計算される。平均エネルギーはエネルギーの期待値と考えるので

$$\begin{aligned}\langle\varepsilon\rangle &= \sum_n \varepsilon_n P_n \\ &= \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1}\end{aligned}$$

となる。途中式は教科書 P.82 を見てもらいたい。

## 5.4.3 電磁波の強度分布

電磁波の強度分布は横軸に波長，縦軸に電磁波のエネルギーをとったグラフのことだ。この導出には波長によるエネルギー密度関数を導出する必要がある。まずは各振動数によるエネルギー密度関数  $\rho(\omega)$  を導出する。これは、各振動数  $\omega \sim \omega + d\omega$  にある電磁波のエネルギー密度として与えられる。

$$\begin{aligned}\rho(\omega)d\omega &= \langle\varepsilon\rangle \frac{D(\omega)}{V} d\omega \\ &= \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega\end{aligned}$$

これは各振動数によるエネルギー密度関数となっている。これを  $\omega = 2\pi c/\lambda$  によって変数変換し波長の関数とする。また、暗にここまで温度  $T$  を定数としていたが、もちろん変数として扱う。

$$u(\lambda, T) = \frac{16\pi^2 \hbar c}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1} \quad (5.4)$$

を得る。これをグラフに表すと図 5.3 のようになる。

## 5.4.4 全エネルギー

エネルギー密度関数がわかったのであれば、それを積分することで全エネルギーを計算することができる。

$$E = \int_0^\infty \rho(\omega) d\omega = \frac{\pi^2 k_B^4}{15c^3 \hbar^3} T^4$$

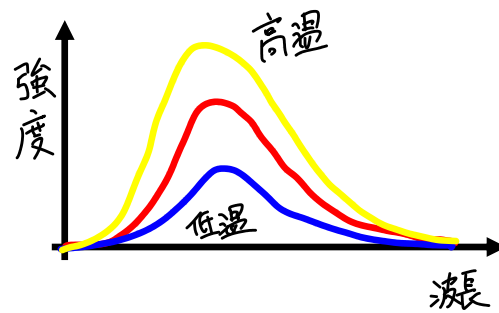


図 5.3 プランク放射

このように計算される。計算はゼータ関数の積分公式を利用して、これに関しては各自で調べていただきたい。この式をシュテファン-ボルツマンの法則という。

## 第 6 章

# 固体の比熱

## 6.1 1 次元格子振動

### 6.1.1 質点とばね

1 種類の粒子による 1 次元格子は質点とばねによって図 6.1 のようなモデルとしてあらわすことができる。質点間の距離を  $a$ ，質点の重さを  $m$ ，ばね定数を  $K$  とする。すると， $n$  番目の質点に対する運動方程式はそ

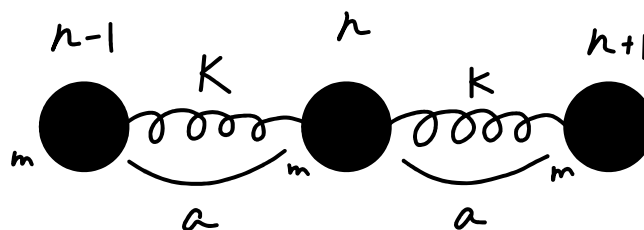


図 6.1 一次元格子

の位置を  $u_n$  とすることで次のように与えられる。

$$m\ddot{u}_n = K(u_{n+1} - u_n) - K(u_n - u_{n-1})$$

### 6.1.2 連続体近似

格子に沿って  $x$  軸をとる．すると  $a$  が極めて小さいことを理由に次の近似ができる．

$$\frac{u_{n+1} - u_n}{a} \rightarrow \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=(n+1/2)a}$$

このような近似を連続体近似という．これを先に得られた式に利用する．

$$\begin{aligned} K(u_{n+1} - u_n) - K(u_n - u_{n-1}) &= aK \frac{u_{n+1} - u_n}{a} - aK \frac{u_n - u_{n-1}}{a} \\ &= aK \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=(n+1/2)a} - aK \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=(n-1/2)a} \\ &= a \frac{aK \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=(n+1/2)a} - aK \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=(n-1/2)a}}{a} \\ &= a^2 K \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right) \right]_{x=na} \\ &= a^2 K \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)_{x=na} \end{aligned}$$

2 回連続体近似を利用することで，左辺の差分を微分に書き換えることができた．ここから

$$m \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = a^2 K \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)$$

という微分方程式になる．

### 6.1.3 1 次元の波動方程式

一般の 1 次元の波動方程式は

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right)$$

となっている．この微分方程式の解を次のようにおく．

$$u(x, t) = u_0 e^{j(kx - \omega t)} \quad (k > 0)$$

これを連続体近似によって得られた微分方程式に使うと，

$$\omega = ck, \quad c = a \sqrt{\frac{K}{m}}$$

となる．解の振幅は複素数であるので  $u_0 = |u_0| e^{j\theta}$  とすることで最終的な解は

$$u(x, t) = |u_0| e^{j(kx - \omega t + \theta)}$$

となる．物理的な意味を持つのは実数部分であることを加えて述べておく．

### 6.1.4 格子振動の解

波動方程式の解  $u(x, t)$  を計算できたので、次は  $x = na$  を代入することで質点の運動の様子を時間の関数で注目したい。

$$u_n(t) = u(na, t) = u_k e^{jkn a}$$

とする。

この  $u_n(t)$  を最初の運動方程式に代入することで

$$m\ddot{u}_k = -4Ku_k \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right)$$

を得る。この式は粒子が固有振動数  $\omega_k$  の調和振動をしていることを示している。

$$\omega_k = 2\sqrt{\frac{K}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|$$

この  $\omega_k$  と  $k$  の関係を示したものが図 6.2 のグラフだ。

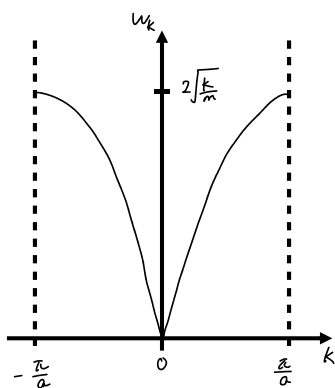


図 6.2 波数と各振動数の関係

## 6.2 3次元振動

### 6.2.1 分布密度関数

現実的な 3 次元の個体を考える。3 次元の振動では縦波と横波の 2 つが存在していることだ。

まず波数ベクトルを  $\mathbf{k}$  とする。この大きさが小さいところでは、縦波の固有振動数  $\omega_{k,l}$  と横波の固有振動数  $\omega_{k,t}$  が次のように表せる。

$$\omega_{k,l} = v_l k, \quad \omega_{k,t} = v_t k$$

そうすると、プランク放射のときと同様の方法で縦波と横波の分布密度関数を求めることができる。ただし、縦波の自由度は 1、横波の自由度は 2 であることに注意する。

$$D_l(\omega) = \frac{V}{2\pi^2 v_l^3} \omega^2, \quad D_t(\omega) = \frac{V}{\pi^2 v_t^3} \omega^2 \quad (V = L^3)$$

ここで波の速度  $v$  を次のように定義する.

$$\frac{1}{v^3} = \frac{1}{2v_l^3} + \frac{1}{v_t^3}$$

すると, 全分布密度関数  $D(\omega)$  は

$$D(\omega) = D_l(\omega) + D_t(\omega) = \frac{V}{\pi^2 v^3} \omega^2$$

### 6.2.2 デバイ模型

1 次元格子同様, 3 次元格子の振動にも, その角振動数に上限があると考えるのが自然であろう. その角振動数を  $\omega_D$  とする. 分布密度関数を  $\omega_D$  まで積分すれば全粒子の個数を与えることができる. いま考えているのは  $N$  個の原子の振動であるが, 振動子の個数で考えると  $3N$  個となることに注意する.

$$\begin{aligned} 3N &= \int_0^{\omega_D} D(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \omega^2 d\omega \\ &= \frac{V}{3\pi^2 v^3} \omega_D^3 \\ \Rightarrow \omega_D &= v \left( \frac{9\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \end{aligned}$$

このように与えられる角振動数  $\omega_D$  をデバイ振動数という.

デバイ振動数が判明したら, 全エネルギーの計算ができる.

$$\begin{aligned} E &= \int_0^{\omega_D} \langle \varepsilon \rangle D(\omega) d\omega \\ &= \frac{\hbar V}{\pi^2 v^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} d\omega \end{aligned}$$

全エネルギーの積分が計算できれば, 比熱が判明する. ここで計算のためにデバイ温度を次で定義する.

$$T_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$$

このデバイ温度が大きいときと小さいときの場合を分け計算をする.

まずは準備として関数が積分しやすいように

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

をおき, 変数変換を行う.  $T_D$  も使うことで全エネルギーは

$$E = 9Nk_B T \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx$$

こうすると場合分けの後の計算が容易になる.

$T \ll T_D$  のとき  $T_D/T \rightarrow \infty$  となるため, ゼータ関数の積分公式を利用する.

$$E = \frac{3}{5} \pi^4 N k_B T \left( \frac{T}{T_D} \right)^3, \quad C = \frac{dE}{dT} = \frac{12}{5} \pi^4 N k_B \left( \frac{T}{T_D} \right)^3$$

と計算される. つまり, 低温下では比熱は  $T^3$  に比例するのだ.

$T \gg T_D$  のとき  $x \leq T_D/T = \hbar\omega/k_B T \ll 1$  となるので  $e^x - 1 \approx x$  と近似できる．ここから

$$\begin{aligned} E &\approx 9Nk_B T \left( \frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} x^2 dx \\ &= 3Nk_B T \\ \therefore C &= 3Nk_B = 3nR \end{aligned}$$

と計算され，すでに得られている結果と一致する．

## 第 7 章

# グランドカノニカル分布と化学ポテンシャル

## 7.1 グランドカノニカル分布の導入

### 7.1.1 グランドカノニカル集団とほかの集団の比較

ミクロカノニカル集団は粒子数，エネルギーが一定の孤立系であった．粒子数は一定だが周囲とのエネルギーのやり取りを行うのがカノニカル集団．そして，その続きとして最後に扱うのは周囲と粒子，エネルギーの両方のやり取りするグランドカノニカル集団だ．表 7.1 にも同様の内容をまとめる．

表 7.1 3つの集団の性質

	粒子数	エネルギー
ミクロカノニカル集団	一定	一定
カノニカル集団	一定	変化する
グランドカノニカル集団	変化する	変化する

図 7.1 がグランドカノニカル集団の概念図だ．系 B は系 A に対して十分に大きい．系 A, B を合わせるとミクロカノニカル集団を形成している．ここで系 A のエネルギーを  $E_n$ ，粒子数を  $N$  とし，系 B に対してのエネルギー  $E_B$ ，粒子数  $N_B$  とする．これらから全体のエネルギー  $E_0$ ，全体の粒子数  $N_0$  は次のようになる．

$$E_0 = E_n + E_B, \quad N_0 = N + N_B$$

系全体としてはミクロカノニカル集団を形成しているので  $E_0, N_0$  は一定だ．



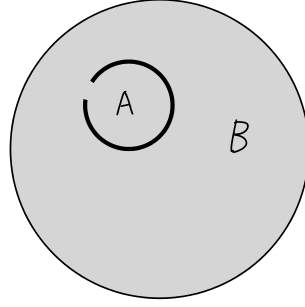


図 7.1 グランドカノニカル集団の概念図

### 7.1.2 確率分布の導出

系 A のエネルギーが  $E_n$  で粒子数が  $N$  である確率  $P_A(N, E_n)$  を求める。カノニカル分布のときと同様の方法で考える。つまり、この確率が何に比例しているのかを判明させ、正規化することで確率とするのだ。

系 A, B 全体でミクロカノニカル集団であることから、系 A に関する確率と系 B に関する確率は一致する。また、系 B が十分大きいので等重率の原理を利用すると

$$P_A(N, E_n) = P_B(N_B, E_B) \propto W_B(N_B, E_B)$$

となる。系 B のエントロピーを  $S_B$  とすると、

$$S_B = k_B \ln W_B \quad \Leftrightarrow \quad W_B = e^{S_B/k_B}$$

となる。ここから、 $S_B$  を  $E_B = E_0, N_B = N$  周りでテーラー展開する。

$$\begin{aligned} S_B(N_B, E_B) &\approx S_B(N_0, E_0) - \left( \frac{\partial S_B}{\partial N_B} \right)_{N_B=N_0} N - \left( \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{E_B=E_0} E_n \\ &= S_B(N_0, E_0) - \frac{\mu}{T} N - \frac{1}{T} E_n \end{aligned}$$

熱力学の関係式を利用することでこのようになる。 $\mu$  は化学ポテンシャルだ。これを用いることで  $P_A$  には次の関係が成立する。

$$\begin{aligned} P_A(N, E_n) &\approx \exp \left[ \frac{S_B(N_0, E_0)}{k_B} - \frac{1}{k_B T} (E_n(N) - \mu N) \right] \\ &\approx \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} (E_n(N) - \mu N) \right] \end{aligned}$$

ここから、大分配関数  $\Xi(T, \mu)$  を式 ( ) のように定義することによって  $P_A$  は次のようになる。

$$P_A(N, E_n) = \frac{1}{\Xi(T, \mu)} \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} (E_n(N) - \mu N) \right] \quad (7.1)$$

$$\Xi(T, \mu) = \sum_{N=0}^{N_0} \sum_n \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} (E_n(N) - \mu N) \right] \quad (7.2)$$

大分配関数の計算をすると

$$\Xi(T, \mu) = \sum_{N=0}^{N_0} e^{\mu N/k_B T} Z_N$$

$$Z_N = \sum_n = \exp \left[ -\frac{E_n(N)}{k_B T} \right]$$

となる。  $Z_N$  とは粒子数が  $N$  のときの分配関数だ。

## 7.2 大分配関数と熱力学関数

粒子数が  $N$  である確率は  $P_A(N, E_n)$  のうちのエネルギーの場合をすべて足せばよい。

$$P_A(N) = \sum_n P_A(N, E_n) = \frac{1}{\Xi(T, \mu)} e^{\mu N/k_B T} Z_N$$

平均粒子数はこの粒子数に関する確率によって期待値の計算をすることで求められる。

$$\langle N \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} N P_A(N) = \frac{1}{\Xi(T, \mu)} N e^{\mu N/k_B T} Z_N$$

計算をする助けとして、大分配関数の化学ポテンシャルで偏微分する。

$$\frac{\partial \Xi(T, \mu)}{\partial \mu} = \frac{1}{k_B T} \sum_n N e^{\mu N/k_B T} Z_N$$

これを用いると平均粒子数はより簡単な式となる。

$$\langle N \rangle = \frac{k_B T}{\Xi(T, \mu)} \frac{\partial \Xi(T, \mu)}{\partial \mu} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi(T, \mu)$$

ここで関数  $J(\mu, T)$  を次のように定義する。

$$J(\mu, T) = -k_B T \ln \Xi(T, \mu) \quad (7.3)$$

すると平均粒子数は

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial J}{\partial \mu}$$

となる。この  $J$  をグランドポテンシャルという。

## 7.3 化学ポテンシャル

### 7.3.1 化学ポテンシャルの導入

粒子数が変わる系の熱平衡を考える。図 7.2 のような状態で、液体の水と固体の水の熱平衡を考えているのと同じだ。全体の粒子数が変わらないことが大切だ。相 1 を氷、相 2 を水とし、それらの粒子数を  $N_1, N_2$  とする。すると全体の粒子数  $N$  は

$$N = N_1 + N_2$$

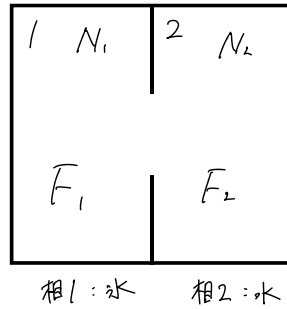


図 7.2 氷と水の 2 相

であり，全体の粒子数が不変であることから

$$\frac{\partial N_2}{\partial N_1} = -1$$

となる．

次にヘルムホルツの自由エネルギーの計算をする．つまり，粒子数，温度，体積が指定できる状況を考えている．相ごとに自由エネルギーを計算して足すことで全体の自由エネルギーが計算できるので

$$F = F_1(N_1, T, V_1) + F_2(N_2, T, V_2)$$

となる．熱平衡とは，自由エネルギーが最小となるときなので微分は 0 となる．ここでは  $N_1$  で偏微分する．

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial N_1} &= \frac{\partial F_1}{\partial N_1} + \frac{\partial F_2}{\partial N_1} \\ &= \frac{\partial F_1}{\partial N_1} - \frac{\partial F_2}{\partial N_2} \quad \left( \because \frac{\partial N_2}{\partial N_1} = -1 \right) \\ &= 0 \\ \therefore \frac{\partial F_1}{\partial N_1} &= \frac{\partial F_2}{\partial N_2} \end{aligned}$$

ここで化学ポテンシャルを次のように定義する．

$$\mu(N, T, V) = \left( \frac{\partial F(N, T, V)}{\partial N} \right)_{T, V}$$

すると，2 相の熱平衡は

$$\mu_1 = \mu_2$$

という簡単な式を条件にしていることがわかる．

### 7.3.2 現実の状態

現実では温度と圧力の指定ができることを考える．そうするとヘルムホルツの自由エネルギーでは不適だ．そこでギブスの自由エネルギーを次で定義する．

$$G = F + pv \tag{7.4}$$

この状態での複数の相の熱平衡の条件も

$$\frac{\partial G_1}{N_1} = \frac{\partial G_2}{N_2} = \dots$$

と与えられるので、ここでの化学ポテンシャルは次のように定義される。

$$\mu(N, T, p) = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, p}$$

このように、化学エネルギーの定義は扱うパラメータによって変わる。

## 7.4 ギブスの相律

### 7.4.1 化学ポテンシャルの自由度

$n$  種類の粒子による  $n$  成分系が  $m$  個の相に分かれ、熱平衡状態にあるとする。ここで  $\alpha$  番目の相にある、 $i$  種類目の成分の粒子数を  $N_i^{(\alpha)}$  と表記するとする。ギブスの自由エネルギーは  $m$  個の相でそれぞれ自由エネルギーを求め、総和をとればよいので

$$G = \sum_{\alpha=1}^m G(T, p, N_1^{(\alpha)}, N_2^{(\alpha)}, \dots, N_n^{(\alpha)})$$

となる。熱平衡の条件は自由エネルギーが最小となることだ。これを各成分の粒子数が不変であることを条件式とした未定乗数法を使うことで考える。結論だけ述べるとつぎの関係が条件となる。

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(m)} = \mu_1 \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(m)} = \mu_2 \\ &\vdots \\ \mu_n^{(1)} &= \mu_n^{(2)} = \dots = \mu_n^{(m)} = \mu_n \end{aligned}$$

つまり、各々の成分で各相の化学ポテンシャルが等しくなっていると熱平衡となるのだ。

熱平衡時の化学ポテンシャルの自由度を考える。温度と圧力によって自由度が 2 となる。また

$$C_i^{(\alpha)} = \frac{N_i^{(\alpha)}}{N^{(\alpha)}}$$

が化学ポテンシャルのパラメータになるので、これによって  $m(n-1)$  の自由度が増え、結局のところすべての種類の粒子、すべての相に対する化学ポテンシャルを決定する自由度は

$$2 + m(n-1)$$

となる。ここから熱平衡の条件式の個数  $n(m-1)$  の自由度を除くと熱平衡状態におけるすべての化学ポテンシャルをまとめた自由度  $f$  がわかる。

$$f = 2 + m(n-1) - n(m-1) = 2 + n - m$$

これを図 7.3 の水の 3 相図から確認する。水分子しか存在しないので  $n = 1$  だ。ここで水と氷の 2 相の熱平衡を考えると、 $m = 2$  であることから  $f = 1$  と分かる。これは線の自由度であるが、図 7.3 から同じように確認できる。また、3 重点では  $f = 0$  となり点の次元となるが、図 7.3 でも同様だ。

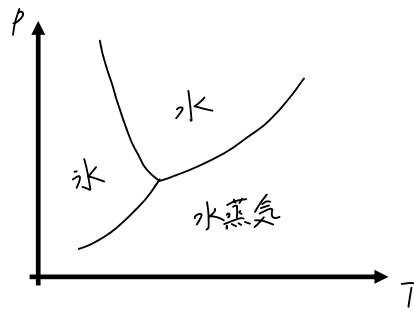


図 7.3 水の三相図

## 第 8 章

# 量子統計

## 8.1 同種粒子と波動関数

### 8.1.1 同種粒子

古典論では、まったくもって同じ 2 つの物体に対する運動を考えたとき、常に観測ができるということから物体を区別することができた。例えば、同じ物体の衝突を考えると、その前後での物体の動きは明らかなのだから 2 つの物体に番号でも振れば区別できたことになる。

しかし、量子力学においては同種の粒子を観測によって区別することはできない。これは量子論において、粒子の位置と運動量を同時に決定することができないという不確定性原理に基づく。2 つの粒子の衝突では運動量が先に決定されるので位置が定まらない。位置は確率の雲と呼ばれるものによって確率的に決定される。これによって衝突前後での粒子の区別ができなくなるのだ。

以上のことは教科書に次のようにまとめられている。

「量子論では同種粒子は区別できず、それらを入れ替えても物理的状態に変化は生じない」

### 8.1.2 パウリの排他律

量子論における粒子の状態は位置  $\vec{r}$  とスピンなどの内部自由度  $\sigma$  とで決定する。そこで  $x = (\vec{r}, \sigma)$  を用意すると、粒子の状態は複素波動関数  $\psi(x)$  で表される。

2 物体  $(x_1 = (\vec{r}_1, \sigma_1), x_2 = (\vec{r}_2, \sigma_2))$  が区別できないとは複素波動関数によって次のようにあらわされる。

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

これは複素波動関数の観測地が大きさの 2 乗であるからだ。絶対値を外すと

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

となり 2 つの式を得たことになる。つまり、粒子の入れ替えに対して対称となる (符号が正) 粒子と反対称になる (符号が負) 粒子の 2 種が存在する。前者をボーズ粒子、後者をフェルミ粒子という。

この議論は  $N$  個の粒子に対しても同じように可能だ。

$$\psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = \pm \psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N)$$

ここで  $x_i = x_j = x$  とする。つまり、同じ状態の粒子が 2 つあるということだ。そうすると交換の前後で複素波動関数自体には変化がないことになる。ボーズ粒子では

$$\psi(x_1, \dots, x, \dots, x, \dots, x_N) = \psi(x_1, \dots, x, \dots, x, \dots, x_N)$$

となり、何の問題もない。対してフェルミ粒子であると

$$\begin{aligned} \psi(x_1, \dots, x, \dots, x, \dots, x_N) &= -\psi(x_1, \dots, x, \dots, x, \dots, x_N) \\ \Rightarrow \psi &= 0 \end{aligned}$$

となる。このことはフェルミ粒子は 1 つの状態に 2 個以上の粒子が入らないことを示している。これをパウリの排他律という。

### 8.1.3 複合粒子

ボーズ粒子とフェルミ粒子の具体的な例を表 8.1 に挙げる。

表 8.1 ボーズ粒子・フェルミ粒子の一例

ボーズ粒子	フェルミ粒子
光子	電子
$\pi$ 中間子	陽子
	中性子
	ニュートリノ

原子などの粒子は複数のボーズ粒子、フェルミ粒子が合わさった複合粒子であるということだ。この複合粒子はボーズ粒子なのかフェルミ粒子なのか。答えとしてはフェルミ粒子が偶数個あればボーズ粒子、奇数個あればフェルミ粒子だ。これは複合粒子の単位で入れ替えをして複素波動関数を見ればよいからだ。

## 8.2 ボーズ統計・フェルミ統計

### 8.2.1 大分配関数

量子状態  $r$  にある粒子数が  $n_r$  であるグランドカノニカル集団を考える。前節の話より、ボーズ粒子であれば  $n_r = 0, 1, \dots, \infty$  であり、フェルミ粒子であれば  $n_r = 0, 1$  である。また、全体の粒子数  $N$ 、全エネルギー

は次のように与えられる.

$$N = \sum_r n_r, \quad E = \sum_r \varepsilon_r n_r$$

このようなグランドカノニカル集団の大分配関数を計算する. まずは  $Z_N$  の求める.

$$\begin{aligned} Z_N &= \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} \sum_r \varepsilon_r n_r \right] \\ &= \sum_{n_0} \sum_{n_1} \cdots \delta_{N, \sum_r n_r} \left[ -\frac{1}{k_B T} \sum_r \varepsilon_r n_r \right] \end{aligned}$$

ここで現れた  $\delta$  はクロネッカーのデルタだ.

$$\delta_{N, \sum_r n_r} = \begin{cases} 1, & N = \sum_r n_r \\ 0, & N \neq \sum_r n_r \end{cases}$$

大分配関数を計算する.

$$\begin{aligned} \Xi(T, \mu) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N / k_B T} Z_N \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N / k_B T} \sum_{n_0} \sum_{n_1} \cdots \delta_{N, \sum_r n_r} \left[ -\frac{1}{k_B T} \sum_r \varepsilon_r n_r \right] \\ &= \sum_{n_0} \sum_{n_1} \cdots \exp \left( \frac{1}{k_B T} \sum_r \mu n_r \right) \cdot \exp \left( -\frac{1}{k_B T} \sum_r \varepsilon_r n_r \right) \\ &= \left[ \sum_{n_0} \exp \left( -\frac{(\varepsilon_0 - \mu) n_0}{k_B T} \right) \right] \cdot \left[ \sum_{n_1} \exp \left( -\frac{(\varepsilon_1 - \mu) n_1}{k_B T} \right) \right] \cdots \\ &= \prod_r \left[ \sum_{n_r} \exp \left( -\frac{(\varepsilon_r - \mu) n_r}{k_B T} \right) \right] \end{aligned}$$

ボーズ粒子とフェルミ粒子での  $n_r$  のとり得る値を考えることで

$$\sum_{n_r} \exp \left( -\frac{(\varepsilon_r - \mu) n_r}{k_B T} \right) = \begin{cases} 1 + \exp \left( -\frac{\varepsilon_r - \mu}{k_B T} \right), & \text{フェルミ粒子} \\ \frac{1}{1 - \exp \left( -\frac{\varepsilon_r - \mu}{k_B T} \right)}, & \text{ボーズ粒子} \end{cases}$$

と計算される. ここから大分配関数は

$$\Xi(T, \mu) = \begin{cases} \prod_r \left[ 1 + \exp \left( -\frac{\varepsilon_r - \mu}{k_B T} \right) \right], & \text{フェルミ粒子} \\ \prod_r \left[ \frac{1}{1 - \exp \left( -\frac{\varepsilon_r - \mu}{k_B T} \right)} \right], & \text{ボーズ粒子} \end{cases}$$

と導出される.

## 8.2.2 粒子数分布

粒子数分布を求めるために次のように  $\alpha, \beta$  をおく.

$$\alpha = -\frac{\mu}{k_B T}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

そして,  $\alpha, \beta$  を変数とする関数  $\Psi$  を導入する.

$$\Psi(\alpha, \beta) = \ln \Xi(\beta, \alpha) = \begin{cases} \sum_r \ln(1 + e^{-\beta \varepsilon_r - \alpha}), & \text{フェルミ粒子系} \\ -\sum_r \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon_r - \alpha}), & \text{ボーズ粒子系} \end{cases}$$

この  $\Psi$  を  $\alpha$  で微分する.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha} &= \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \left( \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z_N \right) \\ &= \frac{\sum_{N=0}^{\infty} (-N) e^{-\alpha N} Z_N}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{-\alpha N} Z_N} \\ &= -\langle N \rangle \end{aligned}$$

となる. よって

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial \Psi(\alpha, \beta)}{\partial \alpha} = \sum_r \frac{1}{e^{\beta \varepsilon_r + \alpha} \pm 1}$$

と計算される. 符号は + がフェルミ粒子系, - がボーズ粒子系だ. これで状態  $r$  を占める粒子数の平均値は

$$\langle n_r \rangle = \begin{cases} \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_r - \mu}{k_B T}\right) + 1}, & \text{フェルミ粒子系} \\ \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_r - \mu}{k_B T}\right) - 1}, & \text{ボーズ粒子系} \end{cases}$$

フェルミ粒子系では  $n_r = 0, 1$  であるので,  $\langle n_r \rangle$  は 0 から 1 の値をとる. そのため確率としての扱い<sup>\*1</sup>をすることがある.

## 8.3 理想気体

一辺が  $L$  の立方体内の理想気体を考える.

### 8.3.1 状態密度関数

3次元のうち  $x$  成分にのみに注目したときの波動方程式の解を  $\varphi_x$  とする.

$$\varphi_x(x) = A e^{j k_x x} + B e^{-j k_x x}$$

---

<sup>\*1</sup> フェルミ分布における占有確率.



である。次のように、辺の長さが  $L$  であるという周期的境界条件をあたえる。

$$\varphi_x(x) = \varphi_x(x + L)$$

これを実際に解に適用すると

$$e^{jk_x L} = 1 \Rightarrow k_x L = 0, \pm 2\pi, \pm 4\pi, \dots$$

つまりは

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L} \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

となる。境界条件によって波数が量子化されていることが確認できた。y 成分, z 成分に対しても同様のことがわかる。波数を用いてエネルギーを計算すると

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

となる。 $(n_x, n_y, n_z)$  空間の格子点と量子状態に対応している。

エネルギーがわかったので 1 粒子に対する分配関数を求める。

$$Z = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp \left[ -\frac{\hbar^2}{2mk_B T} \left( \frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right]$$

となる。ここで系の大きさが無限大だとする。 $L \rightarrow \infty$  ということだ。このように考えると状態は連続分布すると考えていい。したがって

$$Z = \int_0^\infty D(\omega) e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon$$

となる。この  $D(\omega)$  というのが 1 粒子状態の状態密度関数だ。ミクロカノニカル集団を扱ったときの話を思い出すと、状態密度関数は状態数の関数を微分することで得られた\*2。

状態数を表す関数  $N(\varepsilon)$  をエネルギーが  $\varepsilon$  以下の粒子の個数を表すものとして用意する。これは

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \leq \frac{2m\varepsilon L^2}{\hbar^2}$$

を満たす  $(n_x, n_y, n_z)$  の個数ということができる。これは  $(n_x, n_y, n_z)$  空間における半径が  $\sqrt{2m\varepsilon}L/\hbar$  の球の体積だ。

$$N(\varepsilon) = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{\sqrt{2m\varepsilon}L}{\hbar} \right)^3 = \frac{4\pi}{3} (2m\varepsilon)^{3/2} \frac{V}{\hbar^3} \quad (V = L^3)$$

状態数を表す関数が得られたので、微分する。

$$D(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = 2\pi(2m)^{3/2} \frac{V}{\hbar^3} \sqrt{\varepsilon} \quad (8.1)$$

### 8.3.2 量子補正

量子論を進めると古典論にはなかった影響を考えることができる。高温の理想気体の圧力  $p$  を考える。高温とは、気体分子の間隔が十分に広く\*3分子間の相互作用が無視できる状態であることを意味している。

\*2  $\Omega$  の導出をするために  $\Omega_0$  を計算した。詳しくは戻って読み直してほしい。

\*3 ド・ブローイ波長に比べて十分に大きい。

体積一定の状態を考えると化学ポテンシャルは

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -k_B T \ln \left( \frac{V}{N\lambda^3} \right)$$

となる。ここから

$$\alpha = -\frac{\mu}{k_B T} = \ln \left( \frac{V}{N\lambda^3} \right)$$

となる。分子間距離が大きいとは気体の体積  $V$  がド・ブローイ波長の 3 乗  $\lambda^3$  に対して十分に大きいといいかえることができる。ここから

$$e^\alpha = \frac{V}{N\lambda^3} \quad \Leftrightarrow \quad \alpha \gg 1$$

であることがわかる。 $e^\alpha \ll 1$  なので、これを用いて  $\Psi$  を  $e^\alpha$  でべき級数展開する。

$$\pm \ln(1 \pm e^{-\beta\epsilon_r} e^{-\alpha}) \approx e^{-\alpha} e^{-\beta\epsilon_r} \mp \frac{1}{2} e^{-2\alpha} e^{-2\beta\epsilon_r} + \dots$$

という対数の展開を利用すると

$$\Psi \approx e^{-\alpha} \sum_r e^{-\beta\epsilon_r} \mp \frac{1}{2} e^{-2\alpha} \sum_r e^{-2\beta\epsilon_r} + \dots$$

と展開される。+ 符号はボーズ粒子、- 符号はフェルミ粒子だ。

1 個粒子の分配関数を  $Z = \sum_r e^{-\beta\epsilon_r} = f(\beta)$  とすると、

$$f(\beta) = \frac{V}{\lambda^3} = V \left( \frac{\sqrt{2\pi m/\beta}}{h} \right)^3$$

となる\*4。ここから  $\Psi$  の展開は

$$\Psi = \frac{V}{\lambda^3} \left( e^\alpha \mp \frac{e^{-2\alpha}}{2^{5/2}} + \dots \right)$$

と書き換えられる。この展開の結果を用いて圧力の補正をする。

圧力の補正には熱力学の関係式の

$$p = - \left( \frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T,\mu}$$

を使う。

$$\begin{aligned} \frac{p}{k_B T} &= \left( \frac{\partial \Psi}{\partial V} \right)_{\alpha,\beta} \\ &= \frac{1}{\lambda^3} \left( e^\alpha \mp \frac{e^{-2\alpha}}{2^{5/2}} + \dots \right) \\ \therefore e^{-\alpha} &= \frac{N\lambda^3}{V} \pm \frac{1}{2^{3/2}} \left( \frac{N\lambda^3}{V} \right)^2 + \dots \end{aligned}$$

ここから

$$\frac{p}{k_B T} = \frac{N}{V} \left( 1 \pm \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda^3 N}{V} + \dots \right)$$

---

\*4 この関係の成立は教科書 P.109 の例題にある。

という結果を得る．この式はすなわち，理想気体の状態方程式  $pV = Nk_B T$  が微小量  $N\lambda^3/V$  で展開される量子補正を受けていることを示している．

## 第 9 章

# フェルミ縮退・ボーズ縮退

## 9.1 自由電子気体

### 9.1.1 フェルミエネルギー

質量  $m$  の自由電子  $N$  個を考える．エネルギー  $E$  の状態を占める平均の電子数は，電子がフェルミ粒子であることから

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-\mu}{k_B T}\right) + 1}$$

となる．フェルミ準位とは絶対零度のときの化学ポテンシャルのことで，このときの平均電子数が  $1/2$  となる． $f(E)$  を図示すると図 9.1 のグラフとなる．グラフは  $T > 0$  のときのものだ．

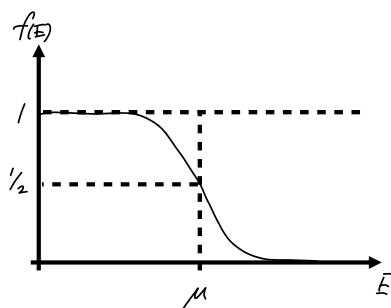


図 9.1 エネルギー  $E$  の状態を占める平均の電子数

体積  $V$  を占める電子数  $N$  の電子気体のフェルミエネルギーを  $\varepsilon_F$  とする．これは  $\varepsilon_F$  以下のエネルギーで状態数を計算すれば  $N$  に一致することを利用して求められる．ただし，電子のスピンは 2 通りあることを注意し状態数を 2 倍することを忘れてはならない．

$$2 \times \frac{4\pi}{3} (2m_e \varepsilon_F)^{3/2} \frac{V}{h^3} = N \quad \Rightarrow \quad \varepsilon_F = \frac{h^2}{2m_e} \left( \frac{3N}{8\pi V} \right)$$

### 9.1.2 フェルミ球

エネルギーと運動量の対応から，フェルミエネルギー  $\varepsilon_F$  が決定すると，それに対応する運動量  $p_F$  が決定する．この運動量をフェルミ運動量という．運動量空間に大きさがフェルミ運動量となる点を無数にとると，これは球の表面となる (図 9.2)．これをフェルミ面といい，フェルミ面で作られる球をフェルミ球という．

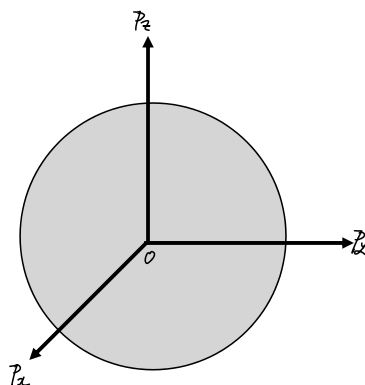


図 9.2 フェルミ球

一般の自由電子気体を考えると各々の電子が運動量空間でとる点はフェルミ球の内外にわたる．しかし，絶対零度においては電子の運動量がすべてフェルミ球の内部に収まることになる．

エネルギーの低い状態から空席なく電子が埋まっている状態を電子縮退という．またフェルミ粒子に対してはフェルミ縮退という．

## 9.2 有限温度における電子気体

有限温度での電子気体を考える．ただし有限温度のうち考えるのは低温化だ．これは量子効果が起きる温度という意味だ．数値としては  $\alpha = \mu/k_B T \gg 1$  が成り立つ温度ということだ．

### 9.2.1 関数 $\Psi(T, \mu)$ の低温展開

$$\Psi = \ln \Xi = \sum_r \ln(1 + e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T})$$

を低温下で展開することを試みる．

$$\begin{aligned} \Psi &= 2 \int_0^\infty D(\varepsilon) \ln(1 + e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}) d\varepsilon \\ &= 2 \int_0^\mu D(\varepsilon) \ln(1 + e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}) d\varepsilon + 2 \int_\mu^\infty D(\varepsilon) \ln(1 + e^{-(\varepsilon_r - \mu)/k_B T}) d\varepsilon \end{aligned}$$

この式の第1項に対しては  $x = \mu - \varepsilon$  の置き換えを、第2項に対しては  $x = \varepsilon - \mu$  の置き換えをおこなう。

$$\begin{aligned}\Psi &= 2 \int_0^\mu D(\mu - x) \ln(1 + e^{x/k_B T}) dx + 2 \int_0^\infty D(\mu + x) \ln(1 + e^{-x/k_B T}) dx \\ &= \frac{2}{k_B T} \int_0^\mu D(\mu - x) x dx + 2 \int_0^\infty D(\mu - x) \ln(1 + e^{-x/k_B T}) dx + 2 \int_0^\infty D(\mu + x) \ln(1 + e^{-x/k_B T}) dx\end{aligned}$$

第2項、第3項は  $x$  が  $k_B T$  程度で有限の値を持つ。これは  $|\varepsilon - \mu|$  が  $k_B T$  程度の範囲のエネルギーが電気気体の性質に寄与することを示している。

## 9.2.2 電子気体の全エネルギー

電子気体の全エネルギーは  $E - \mu N$  で計算できる。

$$\begin{aligned}E - \mu N &= -\frac{\partial \Psi}{\partial \beta} \\ &= -\int_0^\mu D(\varepsilon)(\mu - \varepsilon) d\varepsilon + 2 \cdot \frac{\pi^2}{6} D(\varepsilon)(k_B T)^2 + \dots \\ N &= 2 \int_0^{\mu_0} D(\varepsilon) d\varepsilon \quad (\mu_0 = \varepsilon_F) \text{ より} \\ E &= -\int_0^\mu D(\varepsilon)(\mu - \varepsilon) d\varepsilon + 2 \cdot \frac{\pi^2}{6} D(\varepsilon)(k_B T)^2 + \dots + 2\mu \int_0^{\mu_0} D(\varepsilon) d\varepsilon\end{aligned}$$

ここからは、 $(k_B T)^3$  以降の項を無視して計算をする。すると

$$E = -2\mu \int_{\mu_0}^\mu D(\varepsilon) d\varepsilon + 2 \int_0^\mu \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon + 2 \cdot \frac{\pi^2}{6} D(\varepsilon)(k_B T)^2$$

## 9.2.3 $\mu$ の温度依存性

全粒子数  $N$  を通して  $\mu$  の温度依存性を求める。

$$N = -\frac{\partial J}{\partial \mu} = 2 \int_0^\mu D(\varepsilon) d\varepsilon + 2 \frac{\pi^2}{6} \frac{dD(\mu)}{d\mu} (k_B T)^2$$

$D(\varepsilon)$  を  $\mu = \mu_0$  を中心として展開したものを使うことで次の関係を得る。

$$0 = 2D(\mu_0)(\mu - \mu_0) + 2 \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{dD(\mu)}{d\mu} \right)_{\mu=\mu_0} (k_B T)^2$$

この関係式から

$$\mu = \mu_0 \frac{\pi}{6} \frac{1}{D(\mu_0)} \left( \frac{dD(\mu)}{d\mu} \right)_{\mu=\mu_0} (k_B T)^2$$

式 (8.1) より

$$D(\mu_0) = 2\pi(2m)^{3/2} \frac{V}{h^3} \sqrt{\mu_0}$$

なので、

$$\mu(T) = \varepsilon_F \left[ 1 - \frac{\pi}{12} \left( \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]$$

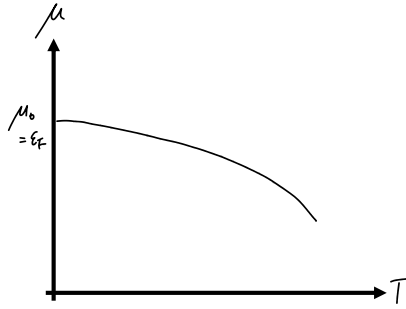


図 9.3 化学ポテンシャルの温度依存性

である．グラフで書くと図 9.3 のようになる．

絶対零度での系のエネルギー  $E_0$  は

$$E_0 = \int_0^{\mu_0} \mu D(\mu) d\mu$$

で与えられるので，これを用いると

$$E = E_0 + \frac{\pi^2}{3} D(\mu_0) (k_B T)^2 = E_0 + \frac{\pi^2}{4} N \frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F}$$

となる．ここから電子の比熱は温度に比例することもわかる．

## 9.3 ボーズ・アインシュタイン凝縮

### 9.3.1 凝縮の原理

理想ボーズ気体が有限温度においてマクロな<sup>\*1</sup>粒子数がエネルギー 0 の状態に落ち込んでしまう現象をボーズ凝縮という．この現象を扱うために  $N$  個の粒子のうち， $\varepsilon_r = 0$  の粒子の個数を  $N_0$  として残りの個数を  $N'$  とする．すると次の 2 式が成立する．

$$N = N_0 + N' = \sum_r \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_r - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

$$N_0 = \frac{1}{\exp\left(\frac{-\mu}{k_B T}\right) - 1}$$

ボーズ粒子は同じ状態にいくつでも粒子が入ることができる．そして絶対零度ではすべての粒子が  $\varepsilon_r$  の状態になるだろう．このことから， $N_0$  はマクロな数であろう． $N_0$  がマクロな数になる条件は， $T = 0$  のときに  $\mu = 0$  である．また  $\mu = 0$  であれば  $\varepsilon_r$  の状態に入る粒子数がマクロな数になることはわかるだろう．

さらに， $N_0$  の値は温度によらず正の数である．このことから一般に

$$\mu \leq 0 \quad (\forall T \geq 0)$$

でなければならないことがわかる．

<sup>\*1</sup> 極めて大きな正の数．

次は励起状態にある粒子の数を表す  $N'$  の個数を考える．ボーズ分布関数

$$b(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1}$$

を利用して

$$\begin{aligned} N' &= \sum_{r \neq 0} \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1} = \int_0^\infty D(\varepsilon) b(\varepsilon) d\varepsilon \\ &= 2\pi(2m)^{3/2} \frac{V}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) - 1} d\varepsilon \end{aligned}$$

となる．

ここで  $x = \varepsilon/k_B T$ ,  $\alpha = -\mu/k_B T$  をおき関数  $F_{3/2}(\alpha)$  を次のように定義する．

$$F_{\frac{3}{2}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x+\alpha} - 1} dx$$

すると  $N'$  は

$$N' = \frac{V}{\lambda^3} F_{3/2}(\alpha)$$

となる．

$F_{3/2}(\alpha)$  は  $\alpha$  の減少関数なので

$$F_{3/2}(\alpha) \leq F_{3/2}(0)$$

である．ここで臨界温度  $T_c$  をつぎで定義する．

$$N = V \left( \frac{2\pi m k_B T_c}{h^2} \right)^{3/2} F_{3/2}(0)$$

この  $T_c$  より大きな温度  $T$  のときはある  $\alpha$  ( $\mu$ ) が存在して,

$$N = N' = V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} F_{3/2}(\alpha)$$

となる．逆に温度を臨界温度より低いものにするといかなる  $\alpha$  でも  $N' = N$  とはならない．つまり，基底状態にある粒子が存在する．

以上の議論から化学ポテンシャルのとり得る値がわかる．

$$\mu = \begin{cases} = 0 & (T < T_c) \\ < 0 & (T \geq T_c) \end{cases}$$

温度と励起する粒子数の関係は

$$\frac{N'}{N} = \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

によって表され，図 9.4 のようなグラフになる．

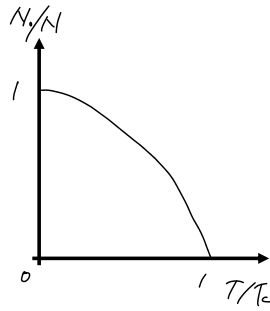


図 9.4 基底状態にある粒子数の温度依存性

## 終わりに

授業ではこのあとイジング模型を扱ったが，触れる程度であったため記録していない．そしてここで参考文献として扱った教科書を示しておく

北原和夫・杉山忠男（2010）『統計力学』（講談社基礎物理学シリーズ8）講談社．