

統計力学 I (2003 年度前期) メモ
北海道大学工学部応用物理学科

担当 固体量子工学講座
土家 琢磨

統計力学 I で学ぶこと

統計力学の基礎、平衡の統計力学、主に古典粒子を扱う

古典的な粒子

個々の粒子は区別できる

初期条件がわかれば、その後の運動は完全に予測できる

統計力学の位置づけ

■ 古典力学・電磁気学・量子力学と並ぶ物理学の 4 本柱の一つ

■ 物質の有限温度（絶対零度でない温度）における物質の性質を論じるのに不可欠

注：「有限」は「無限でない」という意味で用いる場合と「0 でない」という意味で用いる場合がある。

統計力学成立の時代背景

19 世紀末

科学と自然哲学・科学哲学が未分化

古典力学・古典電磁気学の完成

現象論としての熱力学の確立

現象論：物理現象を正しく記述する。現象の根本的な原因は問わない

量子力学は未成立

マッハら多くの物理学者・科学哲学者

現象論が構築できれば十分である

原子の存在に懐疑的

「存在するかしないか分からないものを論じても意味がない」

熱は熱素（フロジストン）による。

ボルツマン：

現象論としての熱力学に満足できない。

原子の存在を信じる。熱は原子の力学的エネルギーと関連。

力学を基礎として熱力学の基礎を構築したい。

統計的手法の導入

エルゴード仮説（統計力学の基盤となる仮定）

1. 統計力学の基礎

統計力学とは？

(ほぼ) 独立して振る舞う多数の自由度 (たとえば粒子の運動) からなる系のマクロな (平均的な) 性質を、力学と統計的手法を用いて論じる学問体系

統計力学の目的

- 原子・分子を基礎として、物質の熱力学的性質を導き出すこと。
比熱・エントロピー・状態方程式など
- 原子・分子を基礎として、熱力学を基礎づけること。
熱力学の第 2 法則など

1-1 統計力学の考え方

物質を構成する粒子の数

アボガドロ数 (6×10^{23}) のオーダー
多量の粒子の運動を考えるのは無理

しかし

知りたい量

温度、圧力、体積など少数
個々の粒子の運動を細かく見る必要はない
「粗視化 = 平均化」すればよい

例 1 教科書図 1-1

気体分子が左の部屋から右の部屋に移る
全ての分子の位置・運動を知る必要はない

例 2 教科書図 1-2 気体分子の分布確率 (粒子が増えると予測が容易になる ???)

分子は穴を通して右に行ったり左に行ったりする

ある分子が右にいる確率と左にいる確率は $1/2$ ずつ

分子の総数を N 、右側の部屋に n 個あるとすると、左にいる分子の数は $N - n$

この状態が生じる確率 $P_N(n)$ を求める。

N 個の分子から n 個を選ぶ組み合わせの数は

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

その n 個が右側に来る確率は $(1/2)^n$ 、残りの $(N-n)$ 個が左側に来る確率は $(1/2)^{N-n}$ であるから

$$\begin{aligned} P_N(n) &= \left(\frac{1}{2}\right)^{N-n} \left(\frac{1}{2}\right)^n \binom{N}{n} \\ &= \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{n!(N-n)!} \end{aligned}$$

となることがわかる。

図 1-3 $N = 10$ と $N = 100$ の場合の $P_N(n)$ のグラフ

ピークは $n = N/2$

$N = 100$ のほうがピークが鋭い

ピークの幅の N 依存性

スターリングの公式 (重要)

$$\log N! \cong N \log N - N$$

を用いると、

$$\begin{aligned} \log P_N(n) &= \log N! - \log n! - \log(N-n)! - N \log 2 \\ &\cong -N \left(\frac{n}{N} \log \frac{n}{N} + \frac{N-n}{N} \log \frac{N-n}{N} + \log 2 \right) \end{aligned}$$

を得る。ここで、平均値からのずれを

$$x = \frac{n}{N} - \frac{1}{2}$$

とおくと、

$$\frac{n}{N} = \frac{1}{2} + x, \quad \frac{N-n}{N} = \frac{1}{2} - x$$

となる。これを使って

$$\begin{aligned}\log P_N(n) &\cong -N \left[\left(\frac{1}{2} + x \right) \log \left(\frac{1}{2} + x \right) + \left(\frac{1}{2} - x \right) \log \left(\frac{1}{2} - x \right) + \log 2 \right] \\ &= -N \left[\left(\frac{1}{2} + x \right) (\log(1+2x) - \log 2) + \left(\frac{1}{2} - x \right) (\log(1-2x) - \log 2) + \log 2 \right] \\ &= -N \left[\left(\frac{1}{2} + x \right) \log(1+2x) + \left(\frac{1}{2} - x \right) \log(1-2x) \right]\end{aligned}$$

を得る。ここで対数関数の展開式

$$\log(1+t) = t - \frac{1}{2}t^2 + \frac{1}{3}t^3 - \dots \quad (|t| \ll 1)$$

を用いて、

$$\begin{aligned}\log P_N(n) &\cong -N \left[\left(\frac{1}{2} + x \right) 2x + \left(\frac{1}{2} - x \right) (-2x) \right] \\ &= -4Nx^2\end{aligned}$$

としてはいけない！というのは展開式の第 2 項から同じ次数の項が出るからである。正しくは

$$\begin{aligned}\log P_N(n) &\cong -N \left[\left(\frac{1}{2} + x \right) \left(2x - \frac{1}{2}(2x)^2 \right) + \left(\frac{1}{2} - x \right) \left(-2x - \frac{1}{2}(-2x)^2 \right) \right] \\ &= -2Nx^2\end{aligned}$$

となる。このようなことはしばしば起こるので、テーラー展開を用いた近似計算を行って最低次の項が消えたときに注意が必要がある。これより

$$P_N(x) \cong \exp(-2Nx^2)$$

となるが、 $N \gg 1$ なので x を連続変数と見なし、さらにこのとき $P_N(x)$ の値が $|x| > 1/2$ で十分に小さいことを考えて x の変域を $-1/2 < x < 1/2$ から $-\infty < x < \infty$ に変え、

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

を用いて規格化する（積分すると 1 になるようにする）と

$$p_N(x) = \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \exp(-2Nx^2)$$

を得る。この分布は**ガウス分布**と言われるのである。分布の広がりの程度（**ゆらぎ**）をあらわす標準偏差 σ は

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \left\langle (x - \langle x \rangle)^2 \right\rangle \\ &= \left\langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \right\rangle \\ &= \left\langle x^2 \right\rangle - \langle x \rangle^2\end{aligned}$$

で定義される。ここで $\langle x \rangle$ は x の平均値を表す。今の場合 $\langle x \rangle = 0$ であるから

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \left\langle x^2 \right\rangle - \langle x \rangle^2 = \left\langle x^2 \right\rangle \\ &= \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp[-2Nx^2] dx\end{aligned}$$

となるが、ここで先ほどの積分公式の両辺を a で微分すると

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

となることを用いて

$$\sigma = \frac{1}{2\sqrt{N}}$$

を得る。この式から $N \sim 10^{24}$ のとき $\sigma \sim 10^{-12}$ とゆらぎは大変小さく、分布は大変鋭いことがわかる。しかしこれに対応する気体分子の個数は $N\sigma \sim 10^{12}$ と決して小さくはない。小さいのは N に対するゆらぎの割合である。 $\delta x \sim 10^{-6}$ 以上ゆらぐ確率は 10^{-12} と計算できるが、これは x を観測したとすると、測定値が平均値から 10^{-6} 以上離れた値が観測されるのは 10^{12} 回にたった 1 回であることを示している。

このことは**分子の数が多くなれば多くなるほど観測される値のゆらぎの割合は小さくなってゆく**ことを示している。

可逆と不可逆

可逆：ボールを投げ上げる

不可逆：多数のビー玉を投げ上げる

コップの水を投げ上げる

独立な粒子の個数が多い、ばらばらになる

ここで、先ほどの気体の話に戻る。全ての分子が偶然に左側に集まることを考えると、その確率は $(1/2)^{10^{24}} \sim 10^{-10^{22}}$ となるが、このように確率の小さいことは事実上決して起こらないと言って良い。このことは系がいったん均一になると、その後分布が偏ることは事実上決してないこと

(**不可逆性**)を示していると考えられる。

しかし、運動方程式には**時間反転対称性**(教科書 図 1-5)がある。すなわち時間の進行方向を逆にしても成り立っている。このことは、すべての分子が左側に集まった状態から始めて、分子の分布がほとんど均一になった状態から時間の進行を逆向きにすると、分子の運動は最初と逆の道筋をたどって、ある時点ですべて左側に集まることを示している。このことと不可逆性とは矛盾しないのでしょうか？

答えは「矛盾しない」です。というのは何種類くらいの初期状態を用意して運動方程式に従った時間発展をさせたら、その中にすべての分子が左側に集まるものが含まれるかを考えてみれば

わかります。その数は $10^{10^{22}}$ 個です。こんなに多くの初期状態は用意しきれものではありません。

もしも粒子が1個だったら、すべて左側に集まる確率は考えるまでもなく $1/2$ ですね。分子の数が大変多いことで、起きる現象が質的に全く変わってしまうということに注意が必要です。

1-2 エネルギーの移動と熱平衡

平衡と非平衡

熱平衡状態

マクロに見て状態が時間変化しない(本講義で扱う)

マクロに見て物質やエネルギーの移動がない

静かな池の水、閉め切った部屋の空気

非平衡状態

時間変化する

物質やエネルギーの移動

川の流れ、風、電流

熱力学の第0法則(熱平衡の存在)を、統計力学的に考える。

熱伝導→熱平衡状態：代表的な不可逆現象

温度 = ミクロな原子運動の激しさ

固体の熱伝導 = 原子の運動のエネルギーが移動する。原子は移動しない。

平衡位置の周りの原子の運動(振動)

x, y, z 方向は独立

3つの調和振動子とみなす。

N_a 個の原子からなる固体→ $3N_a$ 個の調和振動子の集合

調和振動子のエネルギー

量子化

固有振動数 ω の振動子のエネルギー

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \simeq 1.054 \times 10^{-34} \text{ [Js]}$$

(プランク定数)

零点エネルギー $\hbar\omega/2$: 無視できる

量子数 n : 振動子の状態を指定

固体の量子状態

N 個ある振動子のそれぞれの量子状態 $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N)$ で指定される

このときエネルギーは

$$\begin{aligned} E_{(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N)} &= n_1 \hbar \omega + n_2 \hbar \omega + n_3 \hbar \omega + \dots + n_N \hbar \omega \\ &= (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_N) \hbar \omega \\ &= M \hbar \omega \end{aligned}$$

である。ここで M が等しいが異なる $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N)$ の状態の数を数える。これは M 個のりんご

を N 人の子供に分配する方法の数である。その方法は (教科書 図 1 - 7)

1. $M + N - 1$ 個の白玉を一行に並べる。
2. そのうちの $N - 1$ 個を選び黒玉と置き換える
3. 黒玉が境界で、一番目の黒玉が現れるまでの白玉を 1 の子供に、次に黒玉が来るまでの白玉を 2 の子供に渡すことにすれば、 M 個の白玉を N 人に分配したことになる。

このようにすると分配の方法の数は

$$W_N(M) = \binom{M+N-1}{N-1} = \frac{(M+N-1)!}{(N-1)!M!}$$

となる。ここで $M, N \gg 1$ としてスターリングの公式を用いると

$$\begin{aligned}
 \log W_N(M) &\cong (N+M-1)[\log(N+M-1)-1] - (N-1)[\log(N-1)-1] - M[\log M-1] \\
 &\cong (N+M)[\log(N+M)-1] - N[\log N-1] - M[\log M-1] \\
 &= N \left[\left(1 + \frac{M}{N}\right) \log(N+M) - \log N - \frac{M}{N} \log M \right] \\
 &= N \left[\left(1 + \frac{M}{N}\right) \log(N+M) - \left(1 + \frac{M}{N}\right) \log N + \left(1 + \frac{M}{N}\right) \log N - \log N - \frac{M}{N} \log M \right] \\
 &= N \left[\left(1 + \frac{M}{N}\right) \log \left(\frac{N+M}{N} \right) + \frac{M}{N} \log \frac{N}{M} \right] \\
 &= N \left[\left(1 + \frac{M}{N}\right) \log \left(\frac{N+M}{N} \right) - \frac{M}{N} \log \frac{M}{N} \right]
 \end{aligned}$$

これを指数関数の方に乗せて $W_N(M) \sim e^N$ を得る。これより、エネルギー $M\hbar\omega$ を有する量子状態の種類は、莫大な数になることがわかる。

ここまでは振動子は独立であると考えたが、実際には弱い相互作用によってエネルギーのやりとりがあることを考えなくてはならない。そうでないと量子状態がいつまでも変化しない。

二つの固体 A と B が接触しエネルギーをやりとりする場合を考える。この A と B からなる系が周囲から孤立している（相互作用していない、エネルギーなどのやりとりがない）場合には、トータルのエネルギー E は保存される。（**熱力学の第 1 法則、エネルギー保存則**）A と B のエネルギーをそれぞれ E_A 、 E_B とすると E は

$$E = E_A + E_B$$

と書ける。

前項と同様に A と B とがそれぞれ N_A 個、 N_B 個の調和振動子から成ると考える。トータルのエネルギー（全エネルギー）を $E = M\hbar\omega$ と書き、 $N = N_A + N_B$ とすると、この系は $W_N(M)$ 個の状態を移り変わる。ここで**どの量子状態も同じ確率で実現するという大胆な仮定**を導入する。これを認めると A と B への特定のエネルギー配分が実現する**確率は、その配分を満足する量子状態の数に比例することになる**。 $E_A = M_A\hbar\omega$ 、 $E_B = M_B\hbar\omega$ とすると $M = M_A + M_B$ で、これらの量子状態の数はそれぞれ $W_{N_A}(M_A)$ 、 $W_{N_B}(M_B)$ であるから実現確率は

$$\begin{aligned}
 P(E_A, E_B) &= \frac{W(E_A, E_B)}{W_N(M)}, \\
 W(E_A, E_B) &= W_{N_A}(M_A) W_{N_B}(M_B)
 \end{aligned}$$

となる。分母は変化しないので分子の変化だけに注目し、その対数を

$$\Sigma(E_A, E_B) = \log W(E_A, E_B)$$

とし、これにスターリングの公式を適用して $E = E_A + E_B$ を考慮すると、

$$\begin{aligned} \Sigma(E_A, E_B) = & N_A \left[\left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) \log \left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) - \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \log \left(\frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) \right] \\ & + N_B \left[\left(1 + \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \right) \log \left(1 + \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \right) - \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \log \left(\frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \right) \right] \end{aligned}$$

となる。極値を求めるためにエネルギーを連続変数だとみなして、これを E_A で微分すると

$$\frac{d}{dx} \log x = \frac{1}{x}$$

を用いて、

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\hbar \omega} \left[\log \left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) - \log \left(\frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) \right] - \left[\log \left(1 + \frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \right) - \log \left(\frac{E - E_A}{N_B \hbar \omega} \right) \right] \\ & = \frac{1}{\hbar \omega} \left[\log \left(1 + \frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) - \log \left(\frac{E_A}{N_A \hbar \omega} \right) \right] - \left[\log \left(1 + \frac{E_B}{N_B \hbar \omega} \right) - \log \left(\frac{E_B}{N_B \hbar \omega} \right) \right] \\ & = 0 \end{aligned}$$

となる。これをさらに E_A で微分すると

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\hbar \omega} \left[\frac{1}{N_A \hbar \omega + E_A} - \frac{1}{E_A} + \frac{1}{N_B \hbar \omega + E - E_A} - \frac{1}{E - E_A} \right] \\ & = \frac{1}{\hbar \omega} \left[\frac{1}{N_A \hbar \omega + E_A} - \frac{1}{E_A} + \frac{1}{N_B \hbar \omega + E_B} - \frac{1}{E_B} \right] \\ & = -\frac{1}{\hbar \omega} \left[\frac{N_A \hbar \omega}{E_A (N_A \hbar \omega + E_A)} + \frac{N_B \hbar \omega}{E_B (N_B \hbar \omega + E_B)} \right] \\ & < 0 \end{aligned}$$

となり、 Σ は

$$\frac{E_A}{N_A} = \frac{E_B}{N_B} = \frac{E}{N}$$

で最大となることがわかる。すなわち確率が最大になるのは、各調和振動子当たりの平均のエネルギーが等しいときである。この関係を使って二階微分を書き換えると、確率最大の所で

$$\frac{d^2 \Sigma(E_A, E - E_A)}{dE_A^2} = -\frac{N}{E(N\hbar\omega + E)} \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_B} \right)$$

となるから、ここで Σ をテーラー展開すると

$$\begin{aligned}\Sigma(E_A) &= \Sigma(E_A = EN_A/N) + \frac{d\Sigma(E_A)}{dE_A} \bigg|_{E_A=EN_A/N} \Delta E + \frac{1}{2!} \frac{d^2\Sigma(E_A)}{dE_A^2} \bigg|_{E_A=EN_A/N} (\Delta E)^2 + \dots \\ &\cong N \left[\left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} \right) \log \left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} \right) - \frac{E}{N\hbar\omega} \log \left(\frac{E}{N\hbar\omega} \right) \right] \\ &\quad - \frac{N}{2E(N\hbar\omega + E)} \left(\frac{N}{N_A} + \frac{N}{N_B} \right) (\Delta E)^2\end{aligned}$$

となる。この式を指数関数の肩に乗せると、最大値の周辺では

$$P(E_A) \propto \exp \left[- \frac{N}{2E(N\hbar\omega + E)} \left(\frac{N}{N_A} + \frac{N}{N_B} \right) (\Delta E)^2 \right]$$

のように確率が変化することがわかる。 $(\Delta E)^2$ の係数のオーダーは N/E^2 となるから

$$\frac{N}{E^2} (\Delta E)^2 \sim 1$$

すなわち

$$\Delta E \sim \frac{E}{\sqrt{N}}$$

程度のところで変化が見え始めることを考えると、ゆらぎの大きさは $1/\sqrt{N}$ 程度の大変小さなものであることがわかる。このことは**多数の粒子からなる系が一旦熱平衡に達すると、そこから大きく外れることが事実上ありえない**ことを示している。

統計力学 I (2003 年度前期) メモ (その 2)

北海道大学工学部応用物理学科

2003 年 4 月

担当 固体量子工学講座

土家 琢磨

1-3 等確率の原理とエントロピー

時間平均とアンサンブル平均 (位相平均、統計的平均)

今まで考えてきた大きな自由度 (多数の調和振動子) から構成されている系の様々な量子状態は、時間の経過とともにある一定の時間的割合で実現されると考えられる。このとき各量子状態の実現確率は、この時間的割合で定義することができる。実際の物理量の観測には有限の時間が必要であるが、その時間の内にすべての可能な量子状態が上記の割合で実現するとすれば、観測される値は各々の量子状態で予想される観測値に割合を掛けて平均したものになるはずである。(時間平均) これは、この系のとっている量子状態を特定の時間間隔で観測 (サンプリング) し、それらの時系列的サンプルについて平均値を取ることに対応している。

さて、上記の時系列的サンプリングの代わりに、考えている系のコピーを多数用意し、それらが上記の時間的割合と同じ割合で、各量子状態にあるものとする。この集合を**位相集団 (アンサンブル)** という。このとき、特定の時間経過の時点でサンプリングされた量子状態は、このアンサンブルから抽出されたものと同等であると考えることができる。

ということは、**時間平均は位相平均 (アンサンブル平均) に等しくなる**と考えてよいことになる。

位相 (phase) 空間: 粒子の位置と運動量からなる $6N$ (N は粒子の数) 次元空間。

等確率の原理

アンサンブル平均を求めるには、各々の量子状態が実現する確率を知らなくてはならない。これは本来力学を用いて求めなくてはならないが、非常に多数の粒子で構成される系を解くことは困難である。

そこで少々大胆かもしれないが、エネルギーが一定であるという条件の下で、**実現可能な各状態の出現確率は等しい**という仮定をおく。これを**等確率の原理**または**等重率の原理**と言う。

エルゴード仮説

等確率の原理は、力学の法則に従って運動する多数の粒子からなる系を考え、全エネルギー一定の条件の下で時間発展させたとき、系は全ての可能な状態を通過し、各状態に止まる時間は均一であるという仮定 (**エルゴード仮説**) を基礎としている。この仮説は本来力学の法則から証明されなくてはならないが、これはまだ完全になされているわけではない。ここではこれを正しいと認めることとして論理を展開し、そこから導かれる結果が実験と矛盾しなければこ

の仮説が実験的に証明されたと考える立場を取ることにする。

統計力学の基本原則

統計力学は

1. 時間平均はアンサンブル平均に等しい
2. 実現可能な全ての量子状態の出現確率は等しい (等確率の原理)

の 2 つを根本的な仮定・原理として論理を展開していく。

エントロピーと温度

孤立した 2 つの物体 A、B を考える。ここでは一般的に A と B は異なる物質から成るとする。

それぞれがエネルギー E_A 、 E_B を持つときの量子状態の数を $W_A(E_A)$ 、 $W_B(E_B)$ とすると、

これら 2 つの物体を合わせた全系の状態数は

$$W(E_A, E_B) = W_A(E_A) W_B(E_B)$$

となる。

ここで A と B を接触させると、これらの物体の間でエネルギーのやり取りが可能となるので E_A 、 E_B は変化するが、A・B が外部から孤立しているとすればその和 $E = E_A + E_B$ は一定である。このとき全系がエネルギー E を持つ量子状態の数は

$$W(E) = \sum_{E=E_A+E_B} W(E_A, E_B)$$

である。等確率の原理より、これらの量子状態はすべて同じ確率で実現するので、特定のエネルギー配分 (E_A, E_B) が実現する確率は、含まれる量子状態の数に比例し

$$P(E_A, E_B) = \frac{W(E_A, E_B)}{W(E)}$$

となる。

熱平衡におけるエネルギー配分は最大確率を与える配分であると考え、 $W(E_A, E_B)$ が最大となる場所を探せばよい。 $W(E_A, E_B)$ を直接扱ってもよいが、その対数を扱うのが便利である。そこでエントロピーを

$$S(E) = k_B \log W(E) \quad (\text{重要})$$

と定義する。この定義は**ボルツマンの原理**と呼ばれる。係数

$$k_B = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ [J/K]}$$

はボルツマン定数である。

(熱力学でのエントロピーの定義：

$$\Delta S = \int_A^B \frac{dQ}{T},$$

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

この定義に従うと、特定の E_A 、 E_B の場合のエントロピーは

$$S(E_A, E_B) = k_B \log W(E_A, E_B)$$

$$= S_A(E_A) + S_B(E_B),$$

$$S_A(E_A) = k_B \log W_A(E_A),$$

$$S_B(E_B) = k_B \log W_B(E_B)$$

となる。 E = 一定の条件下でこの最大値を求めることを考えると

$$\frac{dS(E_A, E_B)}{dE_A} = \frac{dS_A(E_A)}{dE_A} - \frac{dS_B(E_B)}{dE_B} = 0,$$

$$\frac{d^2 S(E_A, E_B)}{dE_A^2} = \frac{d^2 S_A(E_A)}{dE_A^2} + \frac{d^2 S_B(E_B)}{dE_B^2} < 0$$

がその条件で、系はこのとき熱平衡状態にある。このとき第 1 式から

$$\frac{dS_A(E_A)}{dE_A} = \frac{dS_B(E_B)}{dE_B}$$

である。一般に $d^2 S/dE^2 < 0$ であれば第 2 式が満たされるが、これは dS/dE がエネルギーの上昇に伴って減少することを示している。熱平衡でない場合、

$$(a) \quad \frac{dS_A(E_A)}{dE_A} > \frac{dS_B(E_B)}{dE_B},$$

$$(b) \quad \frac{dS_A(E_A)}{dE_A} < \frac{dS_B(E_B)}{dE_B}$$

のいずれかが成り立つが、上記の dS/dE の変化を考えると(a)では E_A が熱平衡の場合より小さく、(b)では大きいことがわかる。従って熱平衡に近づくためには、(a)の場合は E_A が増加し(b)では減少する。これはエネルギーが(a)では A から B へ、(b)では B から A へ移動することである。これは日常経験する温度の高い物体から低い物体への熱伝導であり、 dS/dE が小さい物体から大きい物体へエネルギーが移動している。このことから dS/dE が大きいものほど温度 T

低いことがわかる。そこでこれを使って温度を

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} \quad (\text{重要})$$

と定義する。この式で定義される温度 T を**絶対温度**という。

(熱力学的絶対温度：可逆機関で高温熱源から受け取る熱量を Q_2 、低温熱源に与える熱量を Q_1 として

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{Q_2}{Q_1})$$

エントロピー増大の法則

いま見てきたように、等確率の原理を認めれば、系が熱平衡でない状態から熱平衡の状態に変化するとエントロピーは増加して最大の状態となることになる。この変化は「統計的に不可逆」な過程である。これを**エントロピー増大の法則**という。

「統計的に不可逆」と表現したのは、この法則が 100%成り立つ法則ではないからである。たとえば、 $E_A = E$ 、 $E_B = 0$ となる可能性は完全に 0 ではなく、この場合のエントロピーは最大ではない。しかし、このように熱平衡から大幅にはずれることが起こる確率は大変小さく、一般的な大きさの物体では、少なくとも太陽系が出来てから一度も起こっていないと言って良い。

不確定性原理

ここでボルツマンの原理をもう少し詳しく考察する。前節で調和振動子のエネルギーは離散的(とびとび)で、 $\hbar\omega$ を単位として変化することを述べた。これを認めれば全エネルギー E も離散的で、特定の E ($\hbar\omega$ の整数倍)では量子状態が縮退(異なる量子状態のエネルギーが一致していること)していて状態数は大きな値をとるが、そのほかでは 0 となるはずである。また物体中の量子状態間の相互作用を考えると量子状態間の縮退が解けるが、完全に解けたとしても取りうるエネルギーは離散的である。この場合にはエネルギーを決めると、取り得る状態が 1 つだけになってしまい、等確率の原理が成り立たなくなってしまう。

この不都合は、量子力学の**不確定性原理**によって解消される。不確定性原理によれば系が一つの量子状態に止まる時間 Δt が短ければ短いほど、その状態のエネルギー E がはっきりとは決まらなくなり

$$\Delta t \Delta E \sim \hbar$$

で決まる ΔE の程度に揺らぐのである。いま対象としている系の量子状態はめまぐるしく変化していると考えているから ΔE は有限であり、 $W(E)$ はエネルギーが E の周囲の ΔE の範囲に

あるものの状態数を表していて、状態密度 $\Omega(E)$ を用いて

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

で表すべきであると考えることができる。またこの ΔE を変化させても、状態数の対数で定義されているエントロピーの変化は微少であるから、その影響は無視することができる。

ミクロ・カノニカル分布

いままで考えてきたエネルギーが一定である孤立系の各量子状態が実現する確率の分布を、**ミクロ・カノニカル分布**または**小さな正準分布**、**小正準分布**と言う。その分布はエネルギーが ΔE の範囲内にある量子状態はすべて等確率で実現するというものである。エネルギー以外の物理量は量子状態によって異なる値をとるが、**マクロな性質はこれらの分布に従った平均値として求めることができる。**

状態量：示量的と示強的

状態量：エネルギー・エントロピー・温度など、系のマクロな状態によって定まる物理量

示量的な量：物質の量に比例（エネルギー、エントロピーなど）

示強的な量：物質の量によらない（温度など）

第 1 章のまとめ

■ キーワード

マクロな系

多数（たとえばアボガドロ数）のミクロな粒子（原子や分子）で構成される体系

スターリングの公式

粗視化

ゆらぎ

位相平均（アンサンブル平均）と時間平均

等確率の原理、エルゴード仮説

絶対温度

熱力学の第 0 法則（熱平衡の存在）

熱力学の第 1 法則（エネルギー保存則）

熱力学の第 2 法則（エントロピー増大則）

エントロピー、ボルツマンの原理

不可逆性、時間反転対称性

ミクロ・カノニカル分布（小正準分布）

■ 式の導出

気体分子の分布確率の導出

調和振動子系の状態数・エントロピーの導出

統計力学 I (2003 年度前期) メモ (その 3)

北海道大学工学部応用物理学科

2003 年 5 月

担当 固体量子工学講座

土家 琢磨

2. ミクロカノニカル分布とエントロピー

前章の終わりに、ミクロ・カノニカル分布では与えられたエネルギー値のすべての量子状態は等確率で実現すると仮定されることを学んだ。本章ではこれを理想気体に適用してその性質を調べることを通して、統計力学の基礎的な考えに親しむ。

理想気体：

ボイル・シャルルの法則が完全に成り立つ = 分子間力の働かない = 各分子の運動が完全に独立な仮想的気体

(ボイル・シャルルの法則 = ボイルの法則 + シャルルの法則： $PV = RT$ 、

ボイルの法則： $PV = \text{一定}$ 、

シャルルの法則： $V = \frac{V(T = 273.15K)T}{273.15}$)

2-1 自由粒子の量子力学

理想気体の各分子の運動は独立 → 自由な 1 粒子の運動がわかればよい

本節では自由粒子の量子力学の基本的な性質について学ぶ

(詳しくは量子力学 I の講義で学ぶはずですが。ここではこういうものだと思って覚えてください。)

自由粒子の量子力学

古典粒子的の運動：位置ベクトル $\vec{r}$ と運動量 $\vec{p}$ で指定される

量子力学的粒子の運動：波動関数 $\varphi(\vec{r})$ で指定される

波動関数の意味： $|\varphi(\vec{r})|^2 = \text{確率密度 (存在確率)}$

粒子の位置は確率的にしかわからない！ (定まっていない！)

■ 一次元系の自由粒子

波動関数： $\varphi(x) = a \exp(ikx)$ (進行波)

このときの確率密度： $|\varphi(x)|^2 = \varphi^*(x)\varphi(x) = a^* \exp(-ikx) a \exp(ikx) = |a|^2 = \text{一定}$

a ：規格化定数（確率密度を全空間で積分すると 1 になるようにする）
波数 k と運動量 p の関係は $p = \hbar k$ で表される。ここで

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \simeq 1.054 \times 10^{-34} \text{ [Js]}$$

（プランク定数）

このときの粒子のエネルギー ε は

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

である。

波数の正負は

$k > 0$ ：正の方向に進む波

$k < 0$ ：負の方向に進む波

のように波の進行方向を表している。

有限の領域に閉じこめられた粒子

粒子が長さ L の有限の領域（ $0 < x < L$ ）に閉じこめられた状況を考える。壁のポテンシャルは ∞ であるとする。

古典力学の場合には、壁（領域の両端）で反射されて運動量の方向が逆になる

量子力学：壁で波動関数が 0 になる（**境界条件**）

$$\varphi(0) = \varphi(L) = 0$$

（cf. ポテンシャルが有限：トンネル効果）

これを満たす波動関数は

$$\begin{aligned} \varphi(x) &= a \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) = a \sin(kx) \\ &= \frac{a}{2i} [\exp(ikx) - \exp(-ikx)], \\ &\quad (n = 1, 2, 3, \dots) \end{aligned}$$

ここで運動量が

$$p = \frac{n\pi\hbar}{L} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

のように**量子化**されている（離散的な（とびとびの）値しかとれない）ことに注意。

この波動関数は、正の向きの進行波と負の向きの進行波を重ね合わせたものになっており、古典力学の往復運動に対応している。

3 次元粒子の波動関数とエネルギー

ここではまず、教科書の周期的境界条件は用いずに、一辺の長さが L の立方体 ($0 < x, y, z < L$) に粒子が閉じこめられているとする。(周期的境界条件は必要になった時点で学ぶ。) 前項と同様に壁で波動関数が 0 になるとすると

$$\begin{aligned}\varphi(\vec{r}) &= a \sin\left(\frac{n_1\pi}{L}x\right) \sin\left(\frac{n_2\pi}{L}y\right) \sin\left(\frac{n_3\pi}{L}z\right) \\ &= a \sin(k_1x) \sin(k_2y) \sin(k_3z), \\ &\quad (n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots)\end{aligned}$$

となる。運動量は

$$p_x = \frac{\pi\hbar}{L}n_1, p_y = \frac{\pi\hbar}{L}n_2, p_z = \frac{\pi\hbar}{L}n_3$$

のように量子化され、 $p_x, p_y, p_z > 0$ の運動量空間に体積 $(\pi\hbar/L)^3$ に一つの割合で一様に分布する。

エネルギー ε と運動量 $\vec{p}$ との関係は

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \frac{|\vec{p}|^2}{2m} \\ &= \frac{(\pi\hbar)^2}{2mL^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)\end{aligned}$$

であり、運動量同様エネルギーも量子化されていることがわかる。エネルギーが ε より小さい量子状態の数 $\Omega(\varepsilon)$ は、波数空間における半径 $\sqrt{2m\varepsilon}$ の球の第一象限の部分の体積が

$(1/8)(4\pi/3)(2m\varepsilon)^{3/2}$ であることから、

$$\begin{aligned}\Omega(\varepsilon) &= \frac{1}{\left(\frac{\pi\hbar}{L}\right)^3} \left(\frac{1}{8}\right) \left(\frac{4\pi}{3}\right) (2m\varepsilon)^{3/2} \\ &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left(\frac{1}{8}\right) \left(\frac{4\pi}{3}\right) (2m\varepsilon)^{3/2}\end{aligned}$$

となる。ただし $V = L^3$ は容器の体積である。

教科書とは境界条件が異なるにもかかわらず、量子状態の数が同じ式で表されていることに注意！

2-2 理想気体のエントロピー：同種粒子が区別できないこと

前節で調べた一粒子の量子状態についての知識をもとに、本節では N 個の自由粒子からなる系のエントロピーを調べる。

多粒子系の量子状態とエントロピー

まず系全体の量子状態を考える。一粒子の量子状態はその量子数によって定まるから、独立な多粒子系の量子状態は、それぞれの粒子の波数を定めることで一意的に定まる。各粒子に 1, 2, 3, ... と番号を付け、 i 番目の粒子の波数ベクトルを $\vec{k}_i = (k_{x,i}, k_{y,i}, k_{z,i})$ とすれば、 N 個のベクトルの組 $(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3, \dots, \vec{k}_N)$ がこの系の量子状態を定める。それぞれのベクトルは 3 つの成分から成るから、これは $3N$ 次元の波数ベクトル $(k_1, k_2, k_3, \dots, k_{3N})$ と考えることも出来る。前節で見たように、これらのベクトルの成分は

$$k_j = \frac{\pi}{L} n_j \quad (n_j = 1, 2, 3, \dots)$$

のように量子化されている。 N 個の粒子の量子状態を表す $3N$ 次元の波数ベクトルの取り得る点は、 $3N$ 次元の波数空間の体積 $V_0 = \pi^{3N}/V^N$ に一つの割合で一様に分布する。

この系全体のエネルギーは各粒子のエネルギーの和をとることで

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N |\vec{k}_i|^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^{3N} k_j^2 \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} K^2 \end{aligned}$$

となる。ここで

$$K = \left(\sum_{j=1}^{3N} k_j^2 \right)^{1/2}$$

は、 $3N$ 次元の波数空間における波数ベクトルの大きさを表す。

エントロピーを求めるためには、特定のエネルギー周辺の状態数を求めることが必要であるが、このためにまずエネルギーが E より小さい量子状態の数 $\Omega(E)$ を求める。これは $3N$ 次元の波数空間で、半径が $K_0 = \sqrt{2mE}/\hbar$ の球内の第一象限に存在する量子状態の数として求めることが出来る。 n 次元空間の半径 R の球の体積 $V_n(R)$ は

$$V_n(R) = \frac{2\pi^{n/2}}{n\Gamma(n/2)} R^n$$

で与えられる。ここでガンマ関数 $\Gamma(z)$ は

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt$$

で定義される関数で、 $n = 0, 1, 2, \dots$ の場合には

$$\begin{aligned}\Gamma(n+1) &= n!, \\ \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) &= \frac{(2n)!}{2^{2n} n!} \sqrt{\pi}\end{aligned}$$

となる。これを用いると

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \frac{V_{3N}(K_0)/2^{3N}}{V_0} \\ &= \left[\frac{1}{2^{3N}} \frac{2\pi^{3N/2}}{3N\Gamma(3N/2)} \frac{(2mE)^{3N/2}}{\hbar^{3N}} \right] \bigg/ \left(\frac{\pi^{3N}}{V^N} \right) \\ &= \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{2\pi^{3N/2}}{3N\Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2}\end{aligned}$$

が得られる。

エネルギーが E と $E + \Delta E$ の間にある状態数 $W(E)$ は、 $\Omega(E)$ が滑らかで ΔE が十分小さければ

$$W(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} \Delta E$$

と書けるから、

$$W(E) = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2} \frac{\Delta E}{E}$$

である。これからボルツマンの原理によりエントロピーを求めると、

$$\begin{aligned}
 S(E) &= k_B \log W(E) \\
 &= k_B \log \left[\frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2} \frac{\Delta E}{E} \right] \\
 &= k_B \left[N \log V - 3N \log(2\pi\hbar) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{3N}{2} \log \pi - \log \Gamma(3N/2) \right. \\
 &\quad \left. + \frac{3N}{2} \log(2mE) + \log \left(\frac{\Delta E}{E} \right) \right] \\
 &= Nk_B \left[\log V + \frac{3}{2} \log \left(\frac{2\pi mE}{(2\pi\hbar)^2} \right) \right] \\
 &\quad - k_B \log \Gamma(3N/2) + k_B \log \left(\frac{\Delta E}{E} \right)
 \end{aligned}$$

となる。ガンマ関数の対数は、スターリングの公式

$$\log n! \cong n \log n - n$$

を用いて

$$\begin{aligned}
 \log \Gamma(n+1) &= \log n! \cong n \log n - n, \\
 \log \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) &= \log \left(\frac{(2n)!}{2^{2n} n!} \sqrt{\pi} \right) \\
 &= \log(2n)! - 2n \log 2 - \log n! + \frac{1}{2} \log \pi \\
 &\cong (2n \log 2n - 2n) - 2n \log 2 \\
 &\quad - (n \log n - n) + \frac{1}{2} \log \pi \\
 &= n \log n - n + \frac{1}{2} \log \pi
 \end{aligned}$$

となるが、 $n \gg 1$ の場合には $(n \log n - n) \gg (1/2) \log \pi$ であり、また $(3N)/2$ と比べると 1 または $1/2$ が無視できることから、いずれの場合にも

$$\log \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) \cong \left(\frac{3N}{2}\right) \log \left(\frac{3N}{2}\right) - \left(\frac{3N}{2}\right)$$

となる。これを代入し N に比例する項に比べて小さい $k_B \log(\Delta E/E)$ を無視すると、エントロピーは

$$S(E) \cong Nk_B \left\{ \frac{3}{2} \log \left[\frac{4\pi m E}{3(2\pi\hbar)^2 N} \right] + \log V + \frac{3}{2} \right\}$$

となる。

同種粒子から成る系の状態数

前章でエントロピーは示量的な量であり、系の大きさが 2 倍になるとエントロピーも 2 倍になると述べた。上で得られたエントロピーの式で、状態を変えずに系の大きさを 2 倍にするには、 N, E, V をすべて 2 倍すればよい。すなわち

$$\begin{aligned} S_2(2E) &= (2N)k_B \left\{ \frac{3}{2} \log \left[\frac{4\pi m(2E)}{3(2\pi\hbar)^2 (2N)} \right] + \log(2V) + \frac{3}{2} \right\} \\ &= 2Nk_B \left\{ \frac{3}{2} \log \left[\frac{4\pi m E}{3(2\pi\hbar)^2 N} \right] + \log V + \log 2 + \frac{3}{2} \right\} \\ &= 2S(E) + 2Nk_B \log 2 \end{aligned}$$

である。どういうわけか 2 倍にならず $2Nk_B \log 2$ という余計な項がついてしまった。何かおかしいのだろうか？

じつはこれには同じ種類の粒子が区別出来るかどうかという問題が関係している。上の議論では各粒子に番号を付け、その量子数を決めることで全体の量子状態が定まるものと考えた。古典力学においてはこのことは正しい。一つの粒子に注目し、その粒子の動きを追い続けることが出来ることは、日常的に経験していることである。しかし、量子力学に従うミクロな世界では粒子は波として振る舞うので、一つの粒子に着目してその運動を追いかけることは不可能なのである。従って二つの粒子状態 (n_a, n_b) と (n_b, n_a) は同じ状態であって、これを 2 つの状態と数えてはいけない。従って上で求めた W は過大評価されているのである。

これを修正するには、 N 個の粒子の入れ替え方である $N!$ で割ればよいから、

$$W(E) = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{N! \Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2} \frac{\Delta E}{E}$$

となり、エントロピーは

$$\begin{aligned}
 S(E) &\cong Nk_B \left\{ \frac{3}{2} \log \left[\frac{4\pi mE}{3(2\pi\hbar)^2 N} \right] + \log V + \frac{3}{2} \right\} - k_B \log N! \\
 &\cong Nk_B \left\{ \frac{3}{2} \log \left[\frac{4\pi mE}{3(2\pi\hbar)^2 N} \right] + \log V + \frac{3}{2} \right\} - Nk_B [\log N - N] \\
 &= Nk_B \left\{ \frac{3}{2} \log \left[\frac{4\pi mE}{3(2\pi\hbar)^2 N} \right] + \log \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} \right\}
 \end{aligned}$$

となる。この式で N, E, V をすべて 2 倍すれば S も 2 倍になり、理想気体のエントロピーを示量的な量とすることが出来た。

この式から温度を求めると

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

となるから、理想気体のエネルギーは

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

となり、**エネルギー等分配則**が得られる。

気体の分子配分のエントロピー

教科書では、1-1 節で分子を区別していると言っているが、 $1/n!(N-n)!$ のファクターがかかっているの、左右それぞれの部屋に入っている粒子は区別してはいない(と思う)。

統計力学 I (2003 年度前期) メモ (その 4)

北海道大学工学部応用物理学科

2003 年 5 月

担当 固体量子工学講座

土家 琢磨

2-3 理想気体の速度分布則

本節では、理想気体における分子のエネルギー分布を調べる。

粗視化された分子分布

もしもある瞬間の理想気体のミクロな状態が観測出来るとすれば、各分子はさまざまな量子状態に分布しているはずである。しかし前章で述べたように、 10^{24} 個もの分子の状態を知ることが不可能であるし、その必要も無い。実際には粗視化することにより必要かつ十分な情報を得ることが出来る。

分子分布に粗視化を行うため、まず 1 粒子状態をエネルギーによってグループに分け、エネルギーの低いほうから 1, 2, 3, ... と番号をつける。このとき次の方針に従ってグループ分けを行う。

1. エネルギーの幅は十分に小さく、一つのグループに属する量子状態のエネルギーは、中心の値で代表させることが出来る。
2. 各グループに属する量子状態の数は十分に多い。

グループ l に属する量子状態の数、エネルギーおよびそれを占める分子の数をそれぞれ M_l, E_l, N_l とする。このとき $(N_1, N_2, N_3, \dots)$ が粗視化された分子分布である。全粒子数と全エネルギーは

$$N = \sum_l N_l,$$
$$E = \sum_l N_l E_l$$

となる。

分子分布の関数としてのエントロピー

特定の分子分布 $(N_1, N_2, N_3, \dots)$ が成立している場合のエントロピーを求めるために、まず全系の量子状態の数を求める。グループ 1 に注目すると、 M_1 個の量子状態に N_1 個の分子が分布している。 $M_1 \gg N_1$ の場合には、同じ状態を二つ以上の分子が占める可能性は無視して良いから、 N_1 個の分子の M_1 個の量子状態への分布の仕方は、分子が区別できないことを考慮すると

$$\frac{M_1^{N_1}}{N_1!}$$

通りである。他のグループについても同様であるから、分布 $(N_1, N_2, N_3, \dots)$ の全系の量子状態の数は

$$W(N_1, N_2, N_3, \dots) = \prod_l \frac{M_l^{N_l}}{N_l!}$$

となる。エントロピーはボルツマンの原理とスターリングの公式を

$$\begin{aligned} S(N_1, N_2, N_3, \dots) &= k_B \log W(N_1, N_2, N_3, \dots) \\ &= k_B \log \prod_l \frac{M_l^{N_l}}{N_l!} \\ &= k_B \sum_l (\log M_l^{N_l} - \log N_l!) \\ &\cong k_B \sum_l (N_l \log M_l - N_l \log N_l + N_l) \\ &= k_B \sum_l N_l \left(\log \frac{M_l}{N_l} + 1 \right) \end{aligned}$$

となる。

熱平衡状態の分子分布を求めるためには、このエントロピーを最大にすれば良いが、このとき全粒子数と全エネルギーは

$$\begin{aligned} N &= \sum_l N_l, \\ E &= \sum_l N_l E_l \end{aligned}$$

を満たさなくては成らない。このような条件付きの極値問題を解く方法に、ラグランジュの未定係数法がある。

ラグランジュの未定係数法

条件

$$g(x, y) = C$$

の下で

$$u = f(x, y)$$

の極値を求めることを考える。そのためには条件式によって y は x の関数として定まっているとして

$$\begin{aligned}\frac{du}{dx} &= \frac{d}{dx} f(x, y(x)) \\ &= \frac{\partial}{\partial x} f(x, y) + \frac{\partial}{\partial y} f(x, y) \frac{dy}{dx} \\ &= 0\end{aligned}$$

を解けば良い。条件式を x で微分して変形すると

$$\frac{dy}{dx} = - \frac{\partial g(x, y) / \partial x}{\partial g(x, y) / \partial y}$$

となるが、これを上の式に代入して変形すると

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \frac{\partial g(x, y)}{\partial y} - \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \frac{\partial g(x, y)}{\partial x} = 0$$

を得る。

一方、**ラグランジュの未定係数法**では、未定定数 α を用いて

$$\tilde{u} = f(x, y) - \alpha g(x, y)$$

とおき、その極値を求めるために x と y で偏微分すると

$$\begin{cases} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial x} = \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} - \alpha \frac{\partial g(x, y)}{\partial x} = 0, \\ \frac{\partial \tilde{u}}{\partial y} = \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} - \alpha \frac{\partial g(x, y)}{\partial y} = 0 \end{cases}$$

が成り立たなくてはならないことがわかる。この連立方程式から α を消去すると

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \frac{\partial g(x, y)}{\partial y} - \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \frac{\partial g(x, y)}{\partial x} = 0$$

と、先ほどと同じ式が得られる。従って**この連立方程式の解が条件付き極値の問題の解**となっていることがわかる。

熱平衡の分子分布

ではこのラグランジュの未定係数法を用いて、エントロピーの条件付き極値を求めてみよう。この問題では条件式が 2 つあるため、2 つの未定係数 a, b を用いて

$$\tilde{S}(N_1, N_2, N_3, \dots) = k_B \sum_l N_l \left(\log \frac{M_l}{N_l} + 1 \right) - a \sum_l N_l - b \sum_l N_l E_l$$

を最大にすることを考える。 N_l で偏微分すると

$$\frac{\partial \tilde{S}(N_1, N_2, N_3, \dots)}{\partial N_l} = k_B \log \frac{M_l}{N_l} - a - b E_l = 0$$

より

$$\log \frac{N_l}{M_l} = -\frac{a + bE_l}{k_B}$$

となるから、これを指数関数の肩に乗せて

$$\frac{N_l}{M_l} = e^{-\alpha - \beta E_l}$$

を得る。ただし $\alpha = a/k_B, \beta = b/k_B$ である。

α と β は全粒子数と全エネルギーの条件式

$$\begin{aligned} \sum_l M_l e^{-\alpha - \beta E_l} &= N, \\ \sum_l M_l E_l e^{-\alpha - \beta E_l} &= E \end{aligned}$$

を用いて、 N と E の関数として得られる。占有確率 N_l/M_l をエントロピーの式に代入すると

$$\begin{aligned} S(N_1, N_2, N_3, \dots) &\cong k_B \sum_l N_l \left(\log \frac{M_l}{N_l} + 1 \right) \\ &= k_B \sum_l N_l (\alpha + \beta E_l + 1) \\ &= k_B \{ N(\alpha + 1) + \beta E \} \end{aligned}$$

となる。この式と上記の条件式の第一式を α, β が E の関数であることを考慮して E で微分すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial S(N_1, N_2, N_3, \dots)}{\partial E} &= k_B \left(N \frac{\partial \alpha}{\partial E} + E \frac{\partial \beta}{\partial E} + \beta \right), \\ \sum_l M_l \left(\frac{\partial \alpha}{\partial E} + E_l \frac{\partial \beta}{\partial E} \right) e^{-\alpha - \beta E_l} &= 0 \end{aligned}$$

となるが、この第 2 式に条件式を適用すると

$$\begin{aligned} \sum_l M_l \left(\frac{\partial \alpha}{\partial E} + E_l \frac{\partial \beta}{\partial E} \right) e^{-\alpha - \beta E_l} &= \sum_l M_l e^{-\alpha - \beta E_l} \frac{\partial \alpha}{\partial E} + \sum_l M_l E_l e^{-\alpha - \beta E_l} \frac{\partial \beta}{\partial E} \\ &= N \frac{\partial \alpha}{\partial E} + E \frac{\partial \beta}{\partial E} = 0 \end{aligned}$$

を得る。これを $\partial S/\partial E$ の式に代入すると

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

となるが

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

であるから

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

であることがわかる。

先ほど求めた

$$\frac{N_l}{M_l} = e^{-\alpha - \beta E_l}$$

より、グループ l に属する一つの量子状態 i を粒子が占める確率を $\bar{n}_i$ 、エネルギーを ε_i とすると $\varepsilon_i = E_l$ であるから、

$$\bar{n}_i = e^{-\alpha - \varepsilon_i / k_B T}$$

となる。粒子数は N であるから、各量子状態 i を粒子が占める確率の和をとると

$$\sum_i \bar{n}_i = N$$

が成り立つ。従って

$$\sum_i \bar{n}_i = e^{-\alpha} \sum_i e^{-\varepsilon_i / k_B T} = N$$

より、

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_i e^{-\varepsilon_i / k_B T}}$$

となり

$$\bar{n}_i = \left(\frac{N}{\sum_j e^{-\varepsilon_j / k_B T}} \right) \exp \left[-\frac{\varepsilon_i}{k_B T} \right]$$

を得る。このエネルギー ε_i の量子状態を粒子が占有する確率が $\exp[-\varepsilon_i / k_B T]$ に比例する分布

を**マックスウェル・ボルツマン分布**（**マックスウェル分布**、**ボルツマン分布**）という。この分布は、導き出した際の仮定からわかるように、 $\bar{n}_i \ll 1$ の場合に成立する。

等確率の原理というとてもシンプルな仮定から、マックスウェル・ボルツマン分布が導き出してしまうことは、凄いと思いませんか？

マックスウェル・ボルツマンの速度分布則

次に、理想気体の分子の速度分布を求めてみよう。一辺の長さが L の箱に閉じこめられた理想気体では、1 粒子量子状態は運動量空間の第一象限に密度 $V/(\pi \hbar)^3$ で均一に分布しているので、1 粒子状態の和は

$$\sum_i \dots \rightarrow \frac{V}{(\pi\hbar)^3} \iiint_0^\infty dp_x dp_y dp_z \dots$$

のように波数空間での積分で置き換えることができる。波数 $\vec{k}$ の 1 粒子状態のエネルギーは

$$\varepsilon_i = \frac{p^2}{2m} = \frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m}$$

であるから、

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\frac{V}{(\pi\hbar)^3} \iiint_0^\infty \exp\left[-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2mk_B T\right] dp_x dp_y dp_z}$$

となる。分母の積分は

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

より、 $a = 1/2mk_B T$ とおくと

$$\int_0^\infty \exp\left[-p_x^2/2mk_B T\right] dk_x = \frac{\sqrt{2\pi mk_B T}}{2}$$

となり、 p_y, p_z についても同様なので、

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\frac{V}{(\pi\hbar)^3} \left(\frac{\sqrt{2\pi mk_B T}}{2}\right)^3} = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right)^{3/2}$$

を得る。これより運動量の大きさ p の 1 粒子状態を粒子が占める確率は

$$\bar{n}_p = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right)$$

となる。 $p = mv$ の関係を用いると占有確率は比例定数 C を用いて

$$f(v) = C \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) = C \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)$$

と表すことが出来る。これを**マックスウェル・ボルツマンの速度分布則**（マックスウェルの速度分布則）と言う。

運動量の大きさが p と dp の間にある分子の割合は

$$F(p) = C' p^2 \exp\left[-\frac{p^2}{2mk_B T}\right]$$

となるが、この関数は p とともに増大する p^2 と減少する $\exp(-p^2/2mk_B T)$ との積から成っていて、結局教科書の図 2 - 6 のようになっている。この図から大部分の分子は $p \sim \sqrt{mk_B T}$ 付近に分布していることがわかる。

理想気体のエントロピー

今までに得られた結果を使って、理想気体のエントロピーを具体的に求めてみよう。先に求めた理想気体のエントロピーの式

$$S = k_B \left[(1 + \alpha) N + \beta E \right]$$

に、

$$\alpha = -\log \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \right],$$

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

$$E = \frac{3}{2} N k_B T$$

を代入すると、

$$\begin{aligned} S &= k_B \left\{ \left(1 - \log \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} \right] \right) N + \frac{3}{2} N k_B T \right\} \\ &= N k_B \left\{ \log \left[\frac{V}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\} \end{aligned}$$

となることがわかる。

この式でたとえば温度が低く対数関数の引数が 1 より小さくなる場合にはエントロピーが負になるが、これは $\bar{n} \ll 1$ の仮定が成り立たなくなるからである。このような場合は第 7 章で扱う。

2-4 熱と仕事

本節では、孤立系を外部から何らかの方法で変化させた場合の状態の変化について考える。

熱の出入りと温度

系のエネルギー E が増すと系の量子状態数 $W(E)$ が増し、エントロピー $S(E)$ も増加するこ

とを、これまで見てきた。その増加の割合は

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}$$

で、これが温度の定義にもなっている。しかし W および S はエネルギー E だけでなく、他の物理量にも依存し得る。たとえば気体の場合には体積 V にも依存するが、そのことを表して

$S = S(E, V)$ と書くと上の式は

$$\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

あるいは、熱力学でそうしたように V を一定に保つことを添字を使って表し

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{T}$$

としなければならない。

実際に気体の体積を一定にしたままエネルギーを変えるには、気体容器を暖めたり冷やしたりすればよい。そのことによって、気体と容器の壁との間でエネルギーのやりとりが生じる。このように温度の異なる物体を接触させることによって移動したエネルギーを**熱**という。

(教科書では、熱は「ミクロな過程によって移動するエネルギー」と定義されています。熱をうまく定義することはそれほど簡単ではないようです。たとえば「物理学辞典」の定義を要約すると「外界から作用して体系の状態を変化させるもののうち、力学的作用と物質の授受以外のもの。」となっています。)

体積一定の条件下では、エネルギーの変化 ΔE は熱 q として系に加わるから、上の式をから

$$q = T \Delta S$$

となることがわかる。

断熱変化：仕事と圧力

熱の出入り以外で系のエネルギーを変えるには、系のパラメータを変える方法がある。気体の場合にはその体積を変えるのが一つの方法である。

教科書の図 2-7 のように、気体がピストン付きの容器に入っているとする。ピストンの動く方向を x 方向、体積が大きくなる方向を正とする。古典力学の場合、分子の衝突が弾性的であるとする。衝突前後の相対速度の大きさは変化せず、ピストンが動いていない時には、分子の x 方向の運動量は衝突前の $p_x = mv_x$ から衝突後は $-p_x$ へと $-2p_x$ だけ変化し、分子の運動エネルギーは不変である。ところがピストンが $v_p (< v_x)$ で移動しているとする、分子とピストン

の壁の相対速度は $v_x - v_p$ であるから、衝突後の相対速度は $-(v_x - v_p)$ となり、分子の速度の x

成分は $v_p - (v_x - v_p) = 2v_p - v_x$ となる。このことからピストンが正の方向に移動し、気体の体

積が大きくなる場合には分子の運動エネルギーはピストンとの衝突により減少し、体積が小さくなる場合には増加することがわかる。これはマクロに見ると、気体はその圧力でピストンを押すことによる仕事でエネルギーを失ったり、逆にピストンから仕事を受けることによってエネルギーが増加したりするものと考えることが出来る。

量子力学的に考えると、運動量の大きさが $p_x = (\pi\hbar/L)n$ の状態にあった分子が、 L を L' まで限りなくゆっくりと（無限の時間をかけて）変化させたときに、 n が変化せずに $p'_x = (\pi\hbar/L')n$ まで変化し、エネルギーが変わったと考えることが出来る。このように**量子状態間の遷移が起こらない（ n が変わらない）ようにパラメータを限りなくゆっくりと変える**仮想的な変化を**断熱変化（断熱過程）**という。

（断熱変化には少なくとも 2 種類ある。一つは今述べたパラメータを限りなくゆっくりと変化させるもの。もう一つは**外部との熱的接触を断って行う**ものである。どちらかを指している場合もあれば、両方同時に含んでいる場合もあり、そのどれなのかは個々に判断する必要がある。今の場合には実は両方を含んでいる。）

今の例では体積の変化によってエネルギーは変化しているが、エントロピーの変化はどうだろうか。各量子状態 n のエネルギーは上で述べたように変化しているが、各量子状態のエネルギーの大小関係は変化しないとすれば、領域 $E \sim E + \Delta E$ にある量子状態は、領域 $E' \sim E' + \Delta E'$ に移る。従ってその領域の量子状態の数は変化せず

$$W(E, V) = W(E', V')$$

が成り立つから、エントロピーも変化しない。このことから、**断熱変化ではエントロピーは変化しない**ことがわかる。（cf. 図 1-1(a)で仕切を取り去る：エネルギー不変、エントロピー増大）

このときエネルギーがどのように変化するかを考えよう。（教科書の図 2-8）ピストンの面積を A 、気体の圧力を p とすると、気体がピストンに加える力 f は $f = pA$ であるから、ピストンが ΔL だけ移動したときに気体がピストンにする仕事は

$$f \Delta L = pA \Delta L = p \Delta V.$$

である。これによって、気体のエネルギーは

$$\Delta E = -p \Delta V$$

だけ減少することがわかる。

全微分式

系のマクロな状態を指定する全てのパラメータの変化に伴うエネルギーの変化について考えよう。気体の場合には

$$E = E(S, V)$$

と書くことが出来るから、今まで求めた関係式を用いて

$$dE = TdS - pdV$$

となる。ここで微小変化を dE, dS, dV で表した。この式をエネルギー E の**全微分式**という。

またエネルギーの変化は

$$\begin{aligned} dE(S, V) &= \frac{\partial E(S, V)}{\partial S} dS + \frac{\partial E(S, V)}{\partial V} dV \\ &= \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S dV \end{aligned}$$

と表されるから、2つの式を比較して

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_V, p = - \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S$$

が得られる。

理想気体の状態方程式

2-2 節で求めた理想気体のエントロピーとエネルギーの式

$$\begin{aligned} S(E, V) &= Nk_B \left\{ \frac{3}{2} \log \left[\frac{4\pi m E}{3(2\pi\hbar^2)N} \right] + \log \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} \right\}, \\ E &= \frac{3}{2} Nk_B T \end{aligned}$$

を用いて、理想気体の状態方程式を導くことが出来る。断熱変化を考え、エントロピーの式の両辺を S を一定にして V で微分する。このとき S を一定に保つために E が V に伴って変化する。従って

$$\begin{aligned} 0 &= Nk_B \left\{ \frac{3}{2} \left(\frac{\partial \log E}{\partial V} \right)_S + \frac{\partial \log V}{\partial V} \right\} \\ &= Nk_B \left\{ \frac{3}{2} \frac{1}{E} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S + \frac{1}{V} \right\} \end{aligned}$$

を得る。前項の圧力の式を代入すると

$$\begin{aligned} 0 &= Nk_B \left\{ \frac{3}{2} \frac{1}{E} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_S + \frac{1}{V} \right\} \\ &= Nk_B \left\{ -\frac{3}{2} \frac{1}{E} p + \frac{1}{V} \right\} \end{aligned}$$

となる。この式を変形し、上のエネルギーの式を代入すると、

$$pV = \frac{2}{3} E = \frac{2}{3} \left(\frac{3}{2} Nk_B T \right) = Nk_B T$$

を得る。これは**理想気体の状態方程式**である。

理想気体の状態方程式が、絶対温度

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

を使って導き出せたと言うことは、**統計力学における絶対温度は気体温度計で測られる温度と同じである**ことを意味している。

(気体温度計：理想気体の状態方程式によって、一定量の気体では pV が T に比例することを利用した温度計。)

エンタルピー

教科書の図 2-9 のような、系を考える。ピストン上の^{おもり} 錘の質量を M 、ピストンの面積を A 、気体の圧力を p とすると、錘に働く重力とピストンが気体から押される力は釣り合っているから

$$pA = Mg$$

が成り立ち、この系では圧力が一定に保たれる。

このような系のエネルギーを考える場合には、気体のエネルギー E だけでなく、錘の位置エネルギーも含める必要がある。気体の体積が 0 の場合を基準にとると、錘の位置エネルギーは、釣り合いの位置での錘の高さを L として

$$MgL = pAL = pV$$

と表される。従って系全体のエネルギーは

$$H = E + pV$$

となる。このように表される量を**エンタルピー (熱関数)**と言い、圧力が一定の系について調べる場合に用いられる。。

(教科書のように動的な過程を考えると、錘の運動エネルギーも含めなくてはいけなくなってしまうと思いませんか?)

エンタルピーの微小変化は

$$dH = dE + pdV + Vdp$$

であるが、 $dE = TdS - pdV$ より

$$dH = TdS + Vdp$$

が得られる。 H が S と p との関数として $H = H(S, p)$ と書けるとすると

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp$$

となるから、

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$$

となることがわかる。

定積比熱と定圧比熱

物体に熱を加えると温度が上昇するが、微小な熱 ΔQ で温度上昇 ΔT があるとき

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

を物体の**熱容量**、特に単位量の物質の熱容量を**比熱**(比熱容量)という。 $Q = TdS$ の関係から、比熱は

$$C = T \frac{\Delta S}{\Delta T}$$

と書くことができる。

比熱は何を一定にして加熱するかによって値が異なる。体積を一定に保った場合の比熱を**定積比熱** C_V という。この場合には微分は体積を一定に行うので

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

と書ける。また $dE = TdS - pdV$ の関係で、 $dV = 0$ とすることで

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

とあらわすこともできる。

圧力を一定に保った場合の比熱を**定圧比熱** C_p といひ、

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

と表され、 $dH = TdS + Vdp$ で $dp = 0$ とすれば

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

と表すこともできる。

理想気体のエネルギーは $E = (3/2)Nk_B T$ で与えられ、エンタルピーは、状態方程式を用いると

$$H = E + pV = \frac{3}{2}Nk_B T + Nk_B T = \frac{5}{2}Nk_B T$$

となるから、理想気体の定積比熱、定圧比熱は

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B, C_p = \frac{5}{2}Nk_B$$

で与えられる。

統計力学 I (2003 年度前期) メモ (その 5)

北海道大学工学部応用物理学科

2003 年 5 月

担当 固体量子工学講座

土家 琢磨

2-5 局在した粒子系への応用

ミクロカノニカル分布の応用の例として、さらに局在した調和振動子の集合の問題と、2 準位系の問題を考えてみよう。これらの問題では、前節までの自由粒子の問題とは異なり、構成粒子が局在している。

調和振動子

1 次元空間で平衡位置の周りで振動する粒子の運動を、量子力学的に考えてみよう。一般に平衡位置から x だけ変位した場合に粒子が感じるポテンシャル V は、 x の方向に依らない場合

$$V(x) = \sum_{i=1}^{\infty} V_i x^{2i} = V_1 x^2 + V_2 x^4 + V_3 x^6 + \dots$$

と書くことが出来る。一般に振幅が微小、すなわち $x \ll 1$ の場合には、高次の項は無視できる。(というのは、たとえば $x = 10^{-10} \ll 1$ の場合には $x^2 = 10^{-20} \gg x^4 = 10^{-40} \gg x^6 = 10^{-60} \gg \dots$ となるので、高次の項の係数が極端に大きくない限り、高次の項は無視できるからである。) このため、

$$V(x \ll 1) \cong V_1 x^2$$

と近似することができ、平衡位置からの微小な変位の運動の問題は調和振動子の問題として考えることが出来るのである。

調和振動子のハミルトニアン

調和振動子のエネルギーを表す古典力学のハミルトニアンは、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和として

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

と書ける。ここで m は振動する粒子の質量、 p は運動量、 x は平衡位置からの変位、 ω は固有振動数である。振動子のエネルギーは、任意の値をとることができ、最低値は粒子が静止している場合の 0 である。

古典力学のハミルトニアンを量子力学のハミルトニアンに変換するには、

$$p = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

の関係をを用いる。これを代入すると

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

と、運動エネルギーの項が変化するが、この項は微分演算子を含んでいるのでこのままではエネルギーを与えることは出来ない。量子力学では、このハミルトニアン H を波動関数 φ に

$$H\varphi(x) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) \varphi(x) = \varepsilon \varphi(x)$$

演算することによってエネルギー ε の値を得るのである。

零点エネルギー

調和振動子の量子力学における最低エネルギー状態を定性的に理解するための準備として、波動関数が平面波

$$\varphi(x) = e^{ikx}$$

である場合の運動エネルギーについて考えてみる。この波動関数に運動エネルギーの項を演算すると

$$T\varphi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} e^{ikx} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} e^{ikx}$$

となり、運動エネルギーは波数の二乗に比例する。すなわち量子力学では、波動関数の波長が短くなればなるほど運動エネルギーは大きくなるのである。

調和振動子の問題に戻って、古典力学で最低エネルギーを与える状態が量子力学でも最低エネルギーの状態となるのかどうか考えてみよう。教科書の図 2-10 に、粒子の感じるポテンシャルエネルギー V と、2 種類の波動関数が示してある。古典力学の基底状態では粒子は原点に静止している。波動関数の二乗は存在確率を表すから、この場合の波動関数は A のように原点以外では 0 となり、原点でのみ大きな値を取るようになる。この場合、ポテンシャルエネルギーは最低であるが、運動エネルギーは大きくなる。というのはフーリエ変換の考え方によって平面波の重ね合わせによってこのような波動関数を表そうとすると、無限小の波長の平面波も含めなくてはならず、運動エネルギーは大変大きなものとなるからである。このように粒子を狭い空間に閉じこめようとする運動エネルギーが上昇することは、古典力学には見られない量子力学の特徴の一つである。

では量子力学における最低エネルギーの状態はどのようなものだろうか？この状態を得るためには、運動エネルギーを下げる必要がある。今までの話から分かると思うが、そのためには波動関数が短い波長の平面波成分を含まないようにすればよい。すなわち波動関数の広がりを大きくするのである。このとき、ポテンシャルエネルギーの有限な場所に粒子の存在する確率が出てくるからポテンシャルエネルギーは上昇するので、運動エネルギーの低下とポテンシャルエネルギーの上昇が釣り合った状態が最低エネルギーの状態となる。図の B の波動関数はそれを模式的に示したものである。

この問題を数学的に解くことは量子力学の授業に任せるとして、ここでは結果のみを示すと、調和振動子のエネルギーは

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

となり、基底状態のエネルギーは $\varepsilon_0 = \hbar \omega / 2$ となる。これを**零点エネルギー**という。零点エネルギーは調和振動子の問題に限らず、量子力学の様々な問題に顔を出す。

多数の調和振動子から成る系のエネルギーと比熱

1-3 節で N 個の調和振動子からなる系のエントロピーを

$$S(E) \cong N k_B \left[\left(\frac{E}{N \hbar \omega} + 1 \right) \log \left(\frac{E}{N \hbar \omega} + 1 \right) - \left(\frac{E}{N \hbar \omega} \right) \log \left(\frac{E}{N \hbar \omega} \right) \right]$$

と求めた。このとき零点エネルギーは考慮しなかったが、その影響はエネルギーの原点を移動させるだけである。零点エネルギーを考慮した時のエネルギー E' は、考慮しない時のエネルギー E よりも $N \hbar \omega / 2$ だけ高く、 $E = E' - N \hbar \omega / 2$ となるから、これを代入して

$$S(E') \cong N k_B \left[\left(\frac{E'}{N \hbar \omega} + \frac{1}{2} \right) \log \left(\frac{E'}{N \hbar \omega} + \frac{1}{2} \right) - \left(\frac{E'}{N \hbar \omega} - \frac{1}{2} \right) \log \left(\frac{E'}{N \hbar \omega} - \frac{1}{2} \right) \right]$$

を得る。エネルギーと温度の関係は $1/T \equiv dS/dE$ を用いて

$$E' = \frac{1}{2} N \hbar \omega + \frac{N \hbar \omega}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1}$$

となるが、これは零点エネルギーを考えに入れずに求めた式に零点エネルギーの $N \hbar \omega / 2$ を足しただけである。比熱は

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{N (\hbar \omega)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\hbar \omega / k_B T}}{(e^{\hbar \omega / k_B T} - 1)^2}$$

となる。比熱の温度依存性は教科書の図 2-11 のように低温で 0、高温で一定となる。

比熱は温度の変化によって分布が大きく変わる場合に大きくなる。今の例で低温で 0 となるのは、 $\hbar \omega \gg k_B T$ ではほとんどすべての振動子が基底状態にあり、少しの温度変化では励起状態に上がることが出来ないからである。高温で一定になるのは、ある程度以上の高いエネルギー準位に上がった粒子から見れば、どのエネルギー準位にしようとも下にも下にも同じ間隔で準位が並んでいるので、そこからの変化は準位によらないからである。

電子スピン：2 準位系の例

多数の局在した電子を磁場中に置いた場合のスピンの問題を考えてみよう。スピンは古典力学の電子の自転による角運動量に対応する量子力学独特の量で、電子の場合には $\pm \hbar / 2$ の二つの値に量子化されている。 $+\hbar / 2$ と $-\hbar / 2$ はそれぞれ「上向き」、「下向き」と呼ばれる。

電子を磁場 B の中に置くと、そのエネルギーはスピンの上下に従って

$$\varepsilon_{\pm} = \mp \mu B$$

となり、上向きと下向きで $2\mu B$ のエネルギー差のある **2 準位系** となることがわかる。ここで μ はスピン磁気モーメントの大きさである。

2 準位系の統計力学

この系の性質を調べるために、まず 2 準位系のエントロピーを求めてみよう。一般的に粒子の取る二つの量子状態を 1 と 2、そのエネルギーを $\varepsilon_1, \varepsilon_2 (> \varepsilon_1)$ とする。このような粒子が N 個あるとし、そのうちの N_1 個が量子状態 1、 N_2 個が量子状態 2 にあるとすると、全粒子数は

$$N = N_1 + N_2,$$

全エネルギーは

$$E = N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2$$

となる。この場合の状態数 W は N 個の粒子から N_1 個の粒子を選ぶ組み合わせの数に等しく、第 1 章で考えた気体分子が左右の部屋に分布している問題と同様に、

$$W = \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

となる。エントロピーはボルツマンの原理とスターリングの公式を使って、

$$\begin{aligned} S &= k_B \log W \\ &= k_B \log \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} \\ &= k_B [\log N! - \log N_1! - \log N_2!] \\ &\cong k_B [N \log N - N - (N_1 \log N_1 - N_1) - (N_2 \log N_2 - N_2)] \\ &= k_B (N \log N - N_1 \log N_1 - N_2 \log N_2) \end{aligned}$$

である。さらに全粒子数の式と全エネルギーの式を用いて、 $\Delta \varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ と置くと

$$\begin{aligned} N_1 &= -\frac{E - N \varepsilon_2}{\Delta \varepsilon}, \\ N_2 &= \frac{E - N \varepsilon_1}{\Delta \varepsilon} \end{aligned}$$

と書けるから、これを代入してエントロピーは

$$S(E) \cong k_B \left[N \log N - \left(-\frac{E - N \varepsilon_2}{\Delta \varepsilon} \right) \log \left(-\frac{E - N \varepsilon_2}{\Delta \varepsilon} \right) - \left(\frac{E - N \varepsilon_1}{\Delta \varepsilon} \right) \log \left(\frac{E - N \varepsilon_1}{\Delta \varepsilon} \right) \right]$$

となる。 $\Delta \varepsilon > 0$ を考えてエントロピーをエネルギー E で微分して変形すると、温度 T は

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{T} &= \frac{dS}{dE} \\
 &= k_B \left[\frac{1}{\Delta \varepsilon} \log \left(\frac{-E + N\varepsilon_2}{\Delta \varepsilon} \right) - \left(\frac{-E + N\varepsilon_2}{\Delta \varepsilon} \right) \frac{-1}{-E + N\varepsilon_2} \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{\Delta \varepsilon} \log \left(\frac{E - N\varepsilon_1}{\Delta \varepsilon} \right) - \left(\frac{E - N\varepsilon_1}{\Delta \varepsilon} \right) \frac{1}{E - N\varepsilon_1} \right] \\
 &= \frac{k_B}{\Delta \varepsilon} \left[\log \left(\frac{-E + N\varepsilon_2}{\Delta \varepsilon} \right) - \log \left(\frac{E - N\varepsilon_1}{\Delta \varepsilon} \right) \right] \\
 &= \frac{k_B}{\Delta \varepsilon} \log \left(\frac{N\varepsilon_2 - E}{E - N\varepsilon_1} \right)
 \end{aligned}$$

となる。両辺の指数関数を考えると

$$\exp \left(\frac{\Delta \varepsilon}{k_B T} \right) = \exp \left(\frac{\varepsilon_2}{k_B T} \right) \exp \left(-\frac{\varepsilon_1}{k_B T} \right) = \frac{N\varepsilon_2 - E}{E - N\varepsilon_1}$$

となるから、これを E について解くと、

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{N(\varepsilon_1 e^{-\varepsilon_1/k_B T} + \varepsilon_2 e^{-\varepsilon_2/k_B T})}{e^{-\varepsilon_1/k_B T} + e^{-\varepsilon_2/k_B T}} \\
 &= \frac{N}{z} (\varepsilon_1 e^{-\varepsilon_1/k_B T} + \varepsilon_2 e^{-\varepsilon_2/k_B T})
 \end{aligned}$$

を得る。ここで

$$z = e^{-\varepsilon_1/k_B T} + e^{-\varepsilon_2/k_B T}$$

と置いた。これらの式は、 N 個の粒子のうちの $[N \exp(-\varepsilon_n/k_B T)]/z$ 個が量子状態 n にあるこ

と、言い換えると一つの粒子が量子状態 n にある確率が $\exp(-\varepsilon_n/k_B T)/z$ であることを示して

いる。 $\exp(-\varepsilon_n/k_B T)$ の因子は、2-3 節のマックスウェル・ボルツマン分布ので現れたものと同じである。

ここで

$$\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2}$$

とすると

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_1 &= \varepsilon_0 - \frac{\Delta \varepsilon}{2}, \\
 \varepsilon_2 &= \varepsilon_0 + \frac{\Delta \varepsilon}{2}
 \end{aligned}$$

と書けるから、これをエネルギーの式に代入して整理すると、

$$\begin{aligned} E &= N \left[\varepsilon_0 + \frac{(-\Delta\varepsilon/2)e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} + (\Delta\varepsilon/2)e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T}}{e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} + e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T}} \right] \\ &= N \left[\varepsilon_0 - \frac{\Delta\varepsilon}{2} \frac{e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} - e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T}}{e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} + e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T}} \right] \\ &= N \left[\varepsilon_0 - \frac{\Delta\varepsilon}{2} \tanh\left(\frac{\Delta\varepsilon}{2k_B T}\right) \right] \end{aligned}$$

と書くことができる。

比熱を計算すると

$$\begin{aligned} C &= \frac{dE}{dT} \\ &= -\frac{N\Delta\varepsilon}{2(e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} + e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T})^2} \left[(e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} + e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T}) \frac{d}{dT} (e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} - e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T}) \right. \\ &\quad \left. - (e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} - e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T}) \frac{d}{dT} (e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} + e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T}) \right] \\ &= -\frac{N\Delta\varepsilon}{2(e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} + e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T})^2} \left[(e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} + e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T}) \left(-\frac{\Delta\varepsilon}{2k_B T^2} e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} - \frac{\Delta\varepsilon}{2k_B T^2} e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T} \right) \right. \\ &\quad \left. - (e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} - e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T}) \left(-\frac{\Delta\varepsilon}{2k_B T^2} e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} + \frac{\Delta\varepsilon}{2k_B T^2} e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T} \right) \right] \\ &= -\frac{N\Delta\varepsilon}{2(e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} + e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T})^2} \frac{\Delta\varepsilon}{2k_B T^2} \left[-(e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} + e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T})^2 + (e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} - e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T})^2 \right] \\ &= -\frac{N(\Delta\varepsilon)^2}{4k_B T^2} \frac{1}{(e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} + e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T})^2} (-4) \\ &= \frac{N(\Delta\varepsilon)^2}{k_B T^2} \frac{1}{(e^{\Delta\varepsilon/2k_B T} + e^{-\Delta\varepsilon/2k_B T})^2} \\ &= \frac{N(\Delta\varepsilon)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\Delta\varepsilon/k_B T}}{(e^{\Delta\varepsilon/k_B T} + 1)^2} \end{aligned}$$

となる。温度依存性は教科書の図 2-12 (P.62) のようになり、 $T \cong \Delta\varepsilon/2k_B$ 付近にピークを有する。

今の例で、低温で比熱が小さい原因は、 $\Delta\varepsilon \gg k_B T$ では励起準位への分布確率が大変小さく、温度を変えてもその効果がほとんど無いことである。 $\Delta\varepsilon \ll k_B T$ の高温では、励起準位・基底準位の確率がどちらも $1/2$ に近づいてほとんど変化しなくなるために、やはり比熱は小さくなる。

図 2-11 と図 2-12 の低温での振る舞いはよく似ている。また、上の比熱の式で $\Delta\varepsilon = \hbar\omega$ とすると、先に求めた調和振動子から成る系の式と比較して、分母の括弧の中の「1」の符号が異なるだけである。このことは、調和振動子系で $n \geq 2$ の準位を考えなければ、2 準位系となることから理解できる。低温では $n \geq 2$ の準位に粒子はほとんど分布しないため、2 準位系と同様の振る舞いをするのである。

(余談： この符号の違いは、統計力学 II で出てくるフェルミ分布とボーズ分布の違いに対応するものである。フェルミ粒子と呼ばれる粒子は、同じ量子状態に 2 つ以上の粒子が入ることが出来ない。これに対してボーズ粒子は同じ量子状態にいくつでも入ることができる。一つの調和振動子の量子数 n を粒子の数に、エネルギー間隔の $\hbar\omega$ を粒子の入る量子状態のエネルギーに対応させたと考えれば良いのである。)

常磁性体の磁化とキュリーの法則

2 準位系の結果を電子スピンの問題に摘要してみよう。そのためには $\varepsilon_1 = -\mu B, \varepsilon_2 = \mu B$ 置けばよい。この系のエネルギーは前項の結果から $\varepsilon_0 = 0, \Delta\varepsilon = 2\mu B$ として

$$E = -N\mu B \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)$$

となる。上向きスピンと下向きスピンの電子のエネルギーはそれぞれ $-\mu B, \mu B$ であるから、 E は上向きスピンの電子の数を $N_\uparrow$ 、下向きスピンの電子の数を $N_\downarrow$ として

$$E = -\mu B(N_\uparrow - N_\downarrow)$$

に等しい。磁化 M は

$$M = \mu(N_\uparrow - N_\downarrow)$$

で定義されるが、これは E を使って

$$M = -\frac{E}{B} = N\mu \cdot \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)$$

と書けることがわかる。 $\tanh x$ は $x \ll 1$ で

$$\begin{aligned} \tanh x &= \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \frac{(1+x+x^2+x^3+\cdots) - (1-x+x^2-x^3+\cdots)}{(1+x+x^2+x^3+\cdots) + (1-x+x^2-x^3+\cdots)} \\ &= \frac{x+x^3+\cdots}{1+x^2+\cdots} \cong x \end{aligned}$$

と近似できるから、磁化 M は $\mu B/k_B T \ll 1$ の弱磁場で

$$M = \frac{N\mu^2}{k_B T} B = \chi B,$$
$$\chi = \frac{N\mu^2}{k_B T}$$

と書くことが出来る。ここで χ は**磁化率**であり、これが温度 T に反比例する関係を**キュリーの法則**という。この例のように磁化の方向が引加した磁場に平行な物質は**常磁性体**と言われる。常磁性にはここで出てきた局在スピンによるものの他に、金属などの伝導電子のフェルミ面によって生じるパウリ常磁性などがある。

第 2 章のまとめ

- エネルギーが一定である孤立系の統計力学
- ミクロカノニカル分布
- エントロピー最大
- 量子力学のさわり
 - 同種粒子は区別できない

■ キーワード

波動関数
量子数
量子状態
理想気体
ラグランジュの未定係数法
マックスウェル・ボルツマン分布
マックスウェル・ボルツマンの速度分布則
断熱変化：エントロピーは一定
全微分（式）
エンタルピー（圧力が一定の場合）
定積比熱
定圧比熱
調和振動子
零点エネルギー
零点振動
スピン
2 準位系
磁化率
常磁性体
キュリーの法則

■ 式の導出

マックスウェル・ボルツマン分布の導出
マックスウェル・ボルツマンの速度分布則の導出
2 準位系のエネルギー、比熱の導出

統計力学 I (2003 年度前期) メモ (その 6)

北海道大学工学部応用物理学科

2003 年 6 月

担当 固体量子工学講座

土家 琢磨

第 3 章 カノニカル分布と自由エネルギー

前章ではエネルギー一定である孤立系の平衡状態について調べ、熱平衡状態ではエントロピーが最大になっていることを学んだ。しかし実際には孤立系を用意することは難しく、実験の対象となる系は外部と相互作用しているのが普通である。このような系ではエネルギーを一定にすることは不可能で、温度を一定にして系の性質を調べるのが一般的である。

本章では、前章のミクロカノニカル分布を基礎として、**温度一定の条件下**における系の性質を調べてみよう。

3-1 カノニカル分布：温度一定の系

対象とする系を A とし、温度一定という条件の下でこの系の性質を考える。今、この系は外部とエネルギーのやりとりをするから、これを考えるために系 A はこれと比べて十分に大きな外部の系 B と熱的に接触しているものとし、A と B を合わせた全系はエネルギー一定の孤立系であるとする。(教科書の図 3-1) 系 A と B のエネルギーをそれぞれ E_A 、 E_B とすると、全系のエネルギー E_T は、

$$E_T = E_A + E_B$$

である。

全系のエネルギー E_T は一定であるから、各量子状態の分布確率はミクロカノニカル分布で表すことが出来る。これを利用して系 A がある量子状態 n (エネルギー E_n) にある確率を求めよう。系 B の量子状態を m とすると、系全体の量子状態 (n, m) は n と m の両方を決めること

で指定できる。これに等確率の原理 (ミクロカノニカル分布) を適用すると全ての (n, m) は同じ確率で出現する。いま、系 A は量子状態 n にあるから、系 B はエネルギー $E_T - E_n$ のエネルギーを有する量子状態のいずれかにあるはずである。従って、エネルギーが E_B である系 B の量子状態の数を $W_B(E_B)$ とすると、系 A が量子状態 n にある確率はそのエネルギーの関数として、

$$P_n \propto W_B(E_T - E_n)$$

と表されるはずである。

この式を系 B のエントロピー S_B で表そうとすると $S_B = k_B \log W_B$ より

$$W_B(E_B) = \exp\left(\frac{S_B(E_B)}{k_B}\right)$$

であるから、

$$P_n \propto \exp\left[\frac{S_B(E_T - E_n)}{k_B}\right]$$

となる。

系 A のエネルギーが $E_n \ll 1$ であるとすると $S_B(E_T - E_n)$ を E_n で展開出来て、

$$\begin{aligned} S_B(E_T - E_n) &\cong S_B(E_T) + \left(\frac{dS_B}{dE}\right)_{E=E_T} (-E_n) \\ &= S_B(E_T) - \frac{E_n}{T} \end{aligned}$$

となる。ここで $dS/dE = 1/T$ を用いた。従って

$$P_n \propto \exp\left[\frac{S_B(E_T)}{k_B} - \frac{E_n}{k_B T}\right]$$

となるが、この式の n に依存する部分だけを残して

$$P_n \propto \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right]$$

を得る。これを確率の合計が 1 となるように規格化すると

$$\begin{aligned} P_n &= \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right], \\ Z &= \sum_n \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right] \end{aligned} \quad \text{（超重要）}$$

となる。この分布を**カノニカル分布**または**正準分布**、規格化定数 Z を**分配関数**または**状態和**という。分配関数は単なる規格化定数ではなく、これを用いて様々な物理量をもとめることが出来る大切な量である。

カノニカル分布は温度一定の系で実現される分布で、その温度は外部すなわち系 B の温度で決定される。系 A のエネルギーが揺らぐことは許されているが、このエネルギーの変化によって、系 B の温度が揺らいでは困る。そのため系 B はその温度が系 A のエネルギーの揺らぎに影響されない、非常に大きな系であることが必要である。このような系を**熱浴**(heat bath, reservoir)という。

マクロな系のカノニカル分布

前項では、系 A をミクロな系と考えてカノニカル分布を導いた。これはマクロな系でも成り立つだろうか。

系 A をマクロな系であると考え、それを部分系 a,b,c,d,...に分けることを考え、それぞれの部分系の量子状態 i,j,k,l,...で表す。このとき系 A の状態は各部分系の量子状態の組み合わせ (i,j,k,l,...) で指定できる。部分系間の相互作用は弱く、部分系間の相互作用エネルギーは無視できると仮定すると、系 A のエネルギーは部分系のエネルギーの和として

$$E_{(i,j,k,l,\dots)} = E_i^{(a)} + E_j^{(b)} + E_k^{(c)} + E_l^{(d)} + \dots$$

と書くことができる。また、その確率は各部分系の確率の積で書けるから、

$$\begin{aligned} P_{(i,j,k,l,\dots)} &= \frac{1}{Z_a Z_b Z_c Z_d \dots} \exp \left[-\frac{E_i^{(a)}}{k_B T} - \frac{E_j^{(b)}}{k_B T} - \frac{E_k^{(c)}}{k_B T} - \frac{E_l^{(d)}}{k_B T} - \dots \right] \\ &= \frac{1}{Z} \exp \left(-\frac{E_{(i,j,k,l,\dots)}}{k_B T} \right), \\ Z &= Z_a Z_b Z_c Z_d \dots \\ &= \sum_i \exp \left[-\frac{E_i^{(a)}}{k_B T} \right] \sum_j \exp \left[-\frac{E_j^{(b)}}{k_B T} \right] \sum_k \exp \left[-\frac{E_k^{(c)}}{k_B T} \right] \sum_l \exp \left[-\frac{E_l^{(d)}}{k_B T} \right] \dots \\ &= \sum_{(i,j,k,l,\dots)} \exp \left(-\frac{E_{(i,j,k,l,\dots)}}{k_B T} \right) \end{aligned}$$

となる。結局マクロな系の分布も、前項のカノニカル分布で表すことが出来ることが分かった。またこの考えている弱く結合した部分系から成る系の分配関数は部分系の分配関数の積で書ける。

エネルギーの平均値

確率分布 P_n がカノニカル分布で与えられたので、これを用いてエネルギーの平均値は

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \sum_n E_n P_n \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-E_n/k_B T} \end{aligned}$$

となる。ここで $\beta = 1/k_B T$ とおくと

$$\frac{d}{d\beta} e^{-\beta E_n} = -E_n e^{-\beta E_n}$$

であるから、

$$\begin{aligned}\bar{E} &= -\frac{1}{Z} \sum_n \frac{d}{d\beta} e^{-\beta E_n} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{d}{d\beta} \sum_n e^{-\beta E_n} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} \\ &= -\frac{d}{d\beta} \log Z\end{aligned}$$

であることがわかる。温度に書き直すと

$$\begin{aligned}\bar{E} &= -\frac{d}{d\beta} \log Z \\ &= -\frac{dT}{d\beta} \frac{d}{dT} \log Z \\ &= -\frac{1}{d\beta/dT} \frac{d}{dT} \log Z \\ &= k_B T^2 \frac{d}{dT} \log Z\end{aligned}$$

となる。このように平均エネルギーは分配関数から簡単に求めることが出来る。

3-2 エネルギーのゆらぎ

前節で、系 A のエネルギーは一定である必要がないことを述べた。本節ではこのエネルギーのゆらぎについて調べてみよう。

熱浴に接した系のエネルギー分布

対象とする系（前節の系 A）がエネルギー E の、ある一つの量子状態にある確率は、前節で求めたように $\exp(-E/k_B T)$ で与えられる。エネルギーが E の量子状態が $W(E)$ 種類あるとすると、系がエネルギー E の量子状態のいずれかにある確率は

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

で与えられるが、これをさらに変形すると

$$\begin{aligned}
 P(E) &= \frac{1}{Z} \exp \left[\log W(E) - \frac{E}{k_B T} \right] \\
 &= \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\frac{E}{k_B T} \left[E - k_B T \log W(E) \right] \right\} \\
 &= \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\frac{E}{k_B T} \left[E - TS(E) \right] \right\}
 \end{aligned}$$

となる。 $P(E)$ の最大値は、 $E - TS(E)$ が最小となるところで得られるから

$$\frac{d}{dE} [E - TS(E)] = 0$$

より

$$1 - T \frac{dS(E)}{dE} = 0$$

を変形して、

$$\frac{dS(E)}{dE} = \frac{1}{T}$$

を得る。(温度の定義はミクロカノニカル分布の場合と同じ)

ゆらぎの大きさを調べるために、最大確率を与えるエネルギーを E_0 、そこからのエネルギーのずれを ε とすると、 $E - TS(E)$ は ε の 2 次までで

$$\begin{aligned}
 E - TS(E) &\cong E_0 + \varepsilon - T \left[S(E_0) + \left(\frac{dS}{dE} \right)_{E=E_0} \varepsilon + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 S}{dE^2} \right)_{E=E_0} \varepsilon^2 \right] \\
 &= E_0 - TS(E_0) - \frac{T}{2} \left(\frac{d^2 S}{dE^2} \right)_{E=E_0} \varepsilon^2
 \end{aligned}$$

となる。この式の $d^2 S/dE^2$ をさらに変形すると、比熱 C を使って

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{d^2 S}{dE^2} \right)_{E=E_0} &= \left(\frac{d}{dE} \frac{dS}{dE} \right)_{E=E_0} \\
 &= \left(\frac{d}{dE} \frac{1}{T(E)} \right)_{E=E_0} \\
 &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{dT}{dE} \right)_{E=E_0}^{-1} \\
 &= -\frac{1}{T^2 C}
 \end{aligned}$$

と書ける。これを用いて

$$E - TS(E) \cong E_0 - TS(E_0) + \frac{\varepsilon^2}{2TC}$$

となる。これを確率 $P(E)$ の式に代入して

$$\begin{aligned} P(E) &\cong \frac{1}{Z} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \left[E_0 - TS(E_0) + \frac{\varepsilon^2}{2TC} \right] \right\} \\ &= P(E_0) \exp \left(-\frac{\varepsilon^2}{2k_B T^2 C} \right) \end{aligned}$$

を得る。この式から ε^2 の平均を求めると、

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon^2 \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon^2 P(E_0) \exp(-\varepsilon^2/2k_B T^2 C) d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} P(E_0) \exp(-\varepsilon^2/2k_B T^2 C) d\varepsilon} \\ &= \frac{\left(\sqrt{(2k_B T^2 C)^3 \pi / 2} \right)}{\sqrt{2k_B T^2 C \pi}} \\ &= k_B T^2 C \end{aligned}$$

となる。エネルギー E に対するゆらぎの割合は、 $\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle} / E$ で与えられる。 $k_B T^2 C$ のうちの $k_B T$ のオーダーは、エネルギー等分配則からもわかるように一粒子あたりのエネルギーのオーダー $O(E/N)$ であり、また $C = dE/dT$ でエネルギー E の T に対する微分係数であるから、

これに T を掛けた量 CT のオーダーは $O(E)$ である。従って

$$O\left(\frac{\sqrt{\langle \varepsilon^2 \rangle}}{E}\right) = O\left(\frac{E/\sqrt{N}}{E}\right) = O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \ll 1$$

となる。これより**温度一定のマクロな系におけるエネルギーのゆらぎの割合はたいへん小さい**ことがわかる。

これからわかるように、マクロな系ではカノニカル分布であってもエネルギーのゆらぎは小さい。このためエネルギーが一定な系に対しても、ゆらぎを問題にしない平衡状態の平均値の問題に対しては、カノニカル分布をしているとして取り扱うことができる。温度は $dS(E)/dE = 1/T$ を用いて決めればよい。一般にはミクロカノニカル分布を用いるよりもカノニカル分布を用いた方が扱いやすく、カノニカル分布が多用される。

3-3 自由エネルギー

自由エネルギーは、孤立系でのエントロピーと同様の役割をする、重要な状態量です。

分配関数と自由エネルギー

熱力学で温度 T と圧力 V を独立変数とした場合には、**ヘルムホルツの自由エネルギー F** （あるいは単に**自由エネルギー**）

$$F = U - TS$$

を使うのが便利であった。系の自由エネルギーがわかると、内部エネルギー U はギブス・ヘルムホルツの式によって

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

で与えられる。これと前に求めた

$$\bar{E} = k_B T^2 \frac{d}{dT} \log Z$$

とは等しいから、これを比較して

$$F = -k_B T \log Z \quad (\text{超重要})$$

を得る。

自由エネルギーと温度、圧力

分配関数・自由エネルギーがわかれば、そこから様々な物理量を導出することが出来る。エネルギーの平均値は、先ほど使ったギブス・ヘルムホルツの式で

$$\bar{E} = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{F}{T} \right)$$

と与えられ。エントロピーは $F = E - TS$ より

$$\begin{aligned} S &= \frac{E - F}{T} \\ &= \frac{-T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{F}{T} \right) - F}{T} \\ &= \frac{-T^2 \left[\frac{T (dF/dT) - F}{T^2} \right] - F}{T} \\ &= -\frac{dF}{dT} \end{aligned}$$

である。

体積変化

上の関係式では実は体積など温度以外のパラメータは一定であると仮定した。ここでは体積が変化する場合を考えてみよう。体積 V が変わると量子状態のエネルギー E_n が変化することを前章で見た。体積を断熱的に ΔV だけ変化させたとすると、エネルギーの変化分は $\Delta E_n = (dE_n/dV)\Delta V$ と書けるが、これは外部からこの系にした仕事によるものである。一般に

$$\Delta E = -p\Delta V$$

であるから、これらの式を比較して、量子状態 n にある系の圧力は

$$p_n = -\frac{dE_n}{dV}$$

であることがわかる。実際の系では量子状態は一定ではなく変化するから、観測される圧力は量子状態に関する平均値で与えられ、

$$\begin{aligned} p &= \sum_n P(E_n) \left(-\frac{dE_n}{dV} \right) \\ &= \sum_n \frac{1}{Z} e^{-E_n/k_B T} \left(-\frac{dE_n}{dV} \right) \\ &= \frac{1}{Z} \sum_n k_B T \frac{d}{dV} e^{-E_n/k_B T} \\ &= \frac{k_B T}{Z} \frac{d}{dV} \sum_n e^{-E_n/k_B T} \\ &= \frac{k_B T}{Z} \frac{dZ}{dV} \\ &= k_B T \frac{d}{dV} \log Z \end{aligned}$$

となる。これを自由エネルギーで書き直すと、

$$p = -\frac{dF}{dV}$$

が得られる。

以上のことから、自由エネルギーが $F = F(T, V)$ のように温度と体積の関数で表されると、エントロピーと圧力が

$$\begin{aligned} S &= -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \\ p &= -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \end{aligned} \quad \text{（重要）}$$

と表されることがわかった。これより自由エネルギーの全微分式が

$$\begin{aligned} dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \\ &= -SdT - pdV \end{aligned}$$

となることがわかる。またエネルギーは

$$\bar{E} = -T^2 \left[\frac{d}{dT} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_V \quad (\text{重要})$$

で与えられる。

弱く結合した部分系の集まりの自由エネルギー

系を部分系 $a, b, c, d, \dots$ に分けた場合の自由エネルギーを考える。この場合の分配関数が $Z = Z_a Z_b Z_c Z_d \dots$ と部分系の分配関数の積で書けることは 3-1 節で見た。従って自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \log Z = -k_B T \log (Z_a Z_b Z_c Z_d \dots) \\ &= F_a + F_b + F_c + F_d + \dots \end{aligned}$$

となる。従って弱く結合した部分系から成る系の自由エネルギーは、部分系の自由エネルギーの和で書くことができる。

3-4 自由エネルギーの最小原理

前章のエネルギーが一定の孤立系では、熱平衡状態でエントロピーが最大の状態が実現されていることを学んだ。温度が一定の系の熱平衡では、どのような状態が実現されているのだろうか？

部分平衡の自由エネルギー

考えている系を特徴付ける何らかのパラメータを x とし、量子状態を x で分類することを考えよう。このときパラメータが $x = x_0$ となる確率は

$$P(x_1) = \sum_{n(x_n=x_0)} P_n$$

で与えられる。各量子状態 n の確率は

$$P_n = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{E_n}{k_B T} \right]$$

で与えられるから、結局

$$P(x_0) = \frac{1}{Z} \sum_{n(x_n=x_0)} \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right]$$

$$= \frac{Z(x_0)}{Z},$$

$$Z(x_0) = \sum_{n(x_n=x_0)} \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right]$$

となる。平衡状態は $P(x)$ が最大の状態である。ここでパラメータが x の場合の自由エネルギー

—

$$F(x) = -k_B T \log Z(x)$$

を導入すると、 $P(x)$ の最大は $Z(x)$ の最大、すなわち $F(x)$ の最小で与えられることがわかる。

すなわち**温度一定の系の熱平衡状態は自由エネルギーが最小の状態である**。このことは**自由エネルギー最小の原理**と呼ばれ、ミクロカノニカル分布でのエントロピー最大に対応するものである。

自由エネルギー最小原理の表面吸着への摘要

自由エネルギー最小の原理を使って、表面吸着の問題を考えてみよう。

体積 V の容器の中に、分子数 N の理想気体と、表面に M 個の吸着中心（気体分子が吸着する場所）を有する固体を入れる。各中心には分子は 2 つ以上つくことはなく、一つの分子の吸着によりエネルギーが ε だけ下がるとする。また固体の体積は無視できるとする。

吸着した分子の個数を n とすると、分子が吸着した吸着中心の選び方は

$$W = \binom{M}{n} = \frac{M!}{n!(M-n)!}$$

である。従って分子吸着によるエントロピーは

$$\begin{aligned} S &= k_B \log W \\ &= k_B \left\{ \log M! - \log n! - \log[(M-n)!] \right\} \\ &= k_B \left\{ M(\log M - 1) - n(\log n - 1) - (M-n)[\log(M-n) - 1] \right\} \\ &= k_B \left\{ M \log M - n \log n - (M-n) \log(M-n) \right\} \end{aligned}$$

となる。またエネルギーは

$$E = -\varepsilon n$$

であるから、吸着分子の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F_{\text{abs}}(n, T) &= E - TS \\ &= -n\varepsilon - Tk_B \left\{ M \log M - n \log n - (M - n) \log (M - n) \right\} \end{aligned}$$

となる。残りの $N - n$ 個の分子からなる理想気体のエントロピーは、2-3 節で求めたように

$$S = (N - n)k_B \left\{ \log \left[\frac{V}{N - n} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar} \right) \right] + \frac{5}{2} \right\},$$

エネルギーは $E = (3/2)(N - n)k_B T$ であるから、理想気体の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F_g &= \frac{3}{2}(N - n)k_B T - T(N - n)k_B \left\{ \log \left[\frac{V}{N - n} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\} \\ &= -T(N - n)k_B \left\{ \log \left[\frac{V}{N - n} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \right] + 1 \right\} \end{aligned}$$

である。これらの結果から系全体の自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F &= F_{\text{abs}} + F_g \\ &= -n\varepsilon - k_B T \left\{ M \log M - n \log n - (M - n) \log (M - n) \right\} \\ &\quad - (N - n)k_B T \left\{ \log \left[\frac{V}{N - n} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} \right] + 1 \right\} \end{aligned}$$

となる。

熱平衡状態での分子数は、自由エネルギー最小の原理で与えられるから、 F を n で微分して

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dn} &= -\varepsilon - k_B T \left\{ -\log n - 1 + \log (M - n) - (M - n) \cdot \frac{-1}{M - n} \right\} \\ &\quad + k_B T \left\{ \log \left[\frac{V}{N - n} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + 1 \right\} \\ &\quad - k_B T \\ &= -\varepsilon + k_B T [\log n - \log (M - n)] + k_B T \log \left[\frac{V}{N - n} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] \\ &= 0 \end{aligned}$$

より、

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon}{k_B T} &= [\log n - \log (M - n)] + \log \left[\frac{V}{N - n} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] \\ &= \log \left[\frac{nV}{(M - n)(N - n)} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] \end{aligned}$$

となる。この両辺の指数関数を取り、変形すると

$$\begin{aligned}\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) &= \frac{nV}{(M-n)(N-n)} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \\ &= \frac{(n/M)(V/N)}{(1-n/M)(1-n/N)} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\end{aligned}$$

となる。さらに変形して

$$\frac{(1-n/M)(1-n/N)n/M}{n/M} = \frac{V}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

が得られる。 $n \leq M \ll N$ の場合には

$$\frac{(1-n/M)(1-n/N)}{n/M} \cong \frac{1-n/M}{n/M}$$

であるから、

$$\frac{n}{M} \cong \left[\frac{V}{N} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1}$$

を得る。

エネルギーとエントロピーの競合

温度一定の条件で自由エネルギーを減少させるには、エネルギーを小さくして、エントロピーを大きくすればよい。しかし絶対温度の定義式 $1/T = dS/dE$ より

$$dS = TdE$$

で $T \geq 0$ であるから、エネルギーを小さくするとエントロピーも同時に小さくなるから、上の要求を満たすことは出来ない。**温度が低い時にはエントロピーよりもエネルギーが重要で、エネルギーの低い状態が比較的安定に、逆に温度が高い時はエントロピーが大きい状態が比較的安定になる。**

統計力学 I (2003 年度前期) メモ (その 7)

北海道大学工学部応用物理学科

2003 年 6 月

担当 固体量子工学講座

土家 琢磨

3-5 ギブスの自由エネルギー

空気中にある物体は圧力が一定の条件に置かれていて、体積は一定ではない。このような場合に用いられるのがギブスの自由エネルギーである。

温度・圧力が一定の系

圧力一定の系は 2-4 節で扱ったが、本節でも同様に質量 m の錘が乗った面積 A のピストンのついた容器を考え、錘の位置エネルギーを考慮に入れる。2-4 節との違いは、温度一定の熱浴と接していてエネルギーがゆらいでいることである。

体積も変化するため、これを $E_n(V)$ と書く。系全体のエネルギーはこれに錘の位置エネルギー $mgL = pAL = pV$ を加えた $E_n(V) + pV$ だから、系が体積 V かつ量子状態 n にある確率は、

$$P_n(V) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} [E_n(V) + pV] \right\}$$

となる。系の体積が V である確率を知りたいければ、 n で和をとって

$$P(V) = \sum_n P_n(V) \propto Z(V) \exp \left[-\frac{pV}{k_B T} \right],$$
$$Z(V) = \sum_n \exp \left[-\frac{E_n(V)}{k_B T} \right]$$

となる。ここで $Z(V)$ は系の体積が V の場合の分配関数である。これを使って体積 V の場合の自由エネルギーを

$$F(V) = -k_B T \log Z(V)$$

とすると、

$$P(V) \propto \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} [F(V) + pV] \right\}$$

を得る。

実現確率が最大の体積は $F(V) + pV$ の最小で与えられるから、

$$\frac{\partial}{\partial V} [F(V) + pV] = \frac{\partial F}{\partial V} + p = 0$$

より、

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = p$$

となる。この式は、系の圧力が外圧と等しいことを示している。

体積のゆらぎの大きさはどの程度になるであろうか。上の式で定まる実現確率最大の体積を V_0 とし、体積のゆらぎを v とすると $V = V_0 + v$ と書ける。 $F(V) + pV$ を v で展開し、上で求めた圧力 p の式を使うと、

$$\begin{aligned} F(V_0 + v) + p(V_0 + v) &\cong F(V_0) + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T v^2 + pV_0 + pv \\ &= F(V_0) + pV_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T v^2 \\ &= F(V_0) + pV_0 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T v^2 \end{aligned}$$

となる。これより

$$\begin{aligned} P(V) &\propto P(V_0) \exp \left[\frac{1}{2k_B T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T v^2 \right] \\ &\propto \exp \left[-\frac{v^2}{2k_B T \kappa_T V} \right] \end{aligned}$$

を得る。ここで

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

は**等温圧縮率**であり、温度を一定に保って圧力を増した時に体積が減少する割合を表している。

体積のゆらぎは、3-2 節でエネルギーのゆらぎを求めた時と同様の手続きを行って

$$\langle v^2 \rangle = k_B T \kappa_T V$$

となる。理想気体では $pV = Nk_B T$ より $\kappa_T = 1/p$ となるから、体積のゆらぎの割合は

$$\frac{\sqrt{\langle v^2 \rangle}}{V} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

で与えられる。これは、**圧力一定の条件下でマクロな系の体積ゆらぎは非常に小さいことを示している。**

ギブスの自由エネルギー

体積ゆらぎは小さいことがわかったので、マクロ見た場合の系の体積は

$$G = F(V) + pV \quad (\text{超重要})$$

の最小で与えられる。これを**ギブスの自由エネルギー**という。ここで温度 T と圧力 p が変化したとすると

$$\begin{aligned} dG &= dF + d(pV) \\ &= -SdT + Vdp. \end{aligned}$$

また

$$dG(T, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$$

であるから、これらの式を比較して

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

を得る。

温度と圧力が一定の条件下での熱平衡状態を求めるには、系を指定するパラメータエラー！
編集集中のフィールド コードからは、オブジェクトを作成できません。**が定まった値の場合のギブスの自由エネルギー $G(T, p; x)$ を導出し、これを最小にするエラー！** 編集集中のフィールド コードからは、オブジェクトを作成できません。**を探せばよい。**

3-6 熱力学の諸関係

今までに出てきた事項のまとめ。「熱力学」の講義で履修済みのはずなので省略。自分で復習しておいて下さい。

第 4 章 古典統計力学の近似

物質を構成するミクロな粒子は量子力学に従って運動する。従って統計力学も量子力学に基づかなければならないし、これまでもそのようにして議論を展開してきた。しかし、粒子を古典的に取り扱うことが良い近似となることもあり、このような場合には**古典統計力学近似**を用いることができる。これによって、量子統計力学では扱えない複雑な問題も扱うことが出来る場合がある。

4-1 量子論と古典論

本節ではミクロな粒子の運動を古典力学で近似できる条件を考えてみる。

古典力学における位相空間

古典力学では粒子の運動の状態は位置と運動量で一意的に指定され、その時間変化を知れば粒子の運動が完全にわかったことになる。3次元空間中の粒子なら位置座標 $\vec{q}$ について 3 次元、運動量 $\vec{p}$ について 3 次元の合計 6 次元空間の点が、ある瞬間の粒子の運動状態を示し、その軌跡が粒子の運動を完全に表している。この $(\vec{p}, \vec{q})$ 空間を**位相空間**という。粒子が N 個の場合には位相空間の次元は $6N$ となる。

古典力学で学習したと思うが、ハミルトン形式における運動方程式は

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}$$

である。

一次元の調和振動子では、粒子の質量を m 、固有振動数を ω とすると、 $q = x$ において

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

となる。エネルギーは保存されるから $H = E$ として (p, x) 空間での軌道は半径が

$$p_0 = \sqrt{2mE}, q_0 = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}}$$

の楕円となる。(教科書の図 4-1) 古典力学ではエネルギーの値に制限はないから、楕円の大きさも任意である。

長さ L の 1 次元空間を往復運動する粒子の運動では、速さ一定で端の壁に当たると速度の符号が反対になるから、位相空間における軌跡は長方形(教科書の図 4-2)になる。

前期量子論：軌道の量子化

量子力学の初期には、前項で説明した位相空間における「軌道」が量子化されると考えられたことがあった。前項の一次元調和振動子の軌跡の面積は

$$A = \pi p_0 q_0 = \frac{2\pi E}{\omega}$$

であるが、これが

$$A_n = n(2\pi\hbar) \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

のように離散的な値しか取らないと考えるのである。(教科書の図 4-3)

一次元有限領域の自由粒子では

$$A = 2pL = n(2\pi\hbar) \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

とすると

$$p_n = \frac{\pi\hbar}{L} n$$

となり、量子力学と一致する。

以上のように位相空間における軌道に囲まれる面積を量子化する考えを、**ボーア・ゾンマーフェルトの量子化条件**という。

ハイゼンベルクの不確定性関係

不確定性については 1-3 節でエネルギーと時間の関係について簡単に説明した。同様のことは位置の不確定性 Δx と運動量の不確定性 Δp についても成り立ち、

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar$$

となる。

たとえばポテンシャルが一様な場合を考えると、運動量を決めて $\Delta p = 0$ とした場合には波動関数は平面波となって位置が定まらないので $\Delta x = \infty$ 。また、位置を決めて $\Delta x = 0$ とすると波動関数は δ 関数となるが、フーリエ変換すればわかるように、この関数はあらゆる波長の平面波の重ね合わせであるために運動量は決まらず $\Delta p = \infty$ となる。

古典近似が許される条件

量子力学によれば位置と運動量は不確定なのであるから、それらが確定することを前提として構成されている古典力学は本質的に誤っていると言えるかもしれない。しかし、日常目にする物体の運動は、古典力学に従っているように見える。実は量子力学のある極限が古典力学になっているのである。

運動量や位置が不確定であるといっても、運動量のゆらぎの大きさが運動量そのものの値よりはるかに小さく、位置座標のゆらぎが位置座標そのものの値あるいは物体の大きさよりもはるかに小さければ、不確定性は問題にならない。一次元調和振動子を例にとると、運動量と位置の大きさの目安は p_0, q_0 であるから

$$p_0 q_0 \gg \hbar$$

であれば良いことになる。ここで $p_0 q_0 = 2E/\omega$ であるから、この条件は

$$E \gg \hbar\omega$$

と書き換えることができる。このことは考えているエネルギーがエネルギー間隔よりもはるかに大きければ、エネルギーの離散性が無視できることを示している。

4-2 古典統計力学近似

温度一定の条件の下で実現するカノニカル分布について調べる場合、分配関数

$$Z = \sum_n \exp(-E_n/k_B T)$$

を求めることが一般に必要である。そのためには系の量子状態をすべて求めることが必要であるが、この作業は容易であるとは限らない。しかし古典近似が適用できる場合にはより簡単に計算できる。

分配関数の古典近似

量子準位のエネルギー間隔 ε と比較して $k_B T$ が十分に大きな場合には、エネルギー E が ε 程度変化しても $\exp(-E/k_B T)$ はほとんど変化しない。このような状況では、分配関数を位相空間での積分に置き換えることができる。

まず 1 次元の運動について考える。前期量子論で与えられる軌道は教科書の図 4-3 のようになっているとする。ここで各軌道の囲む面積は $(2\pi\hbar)n$ ($n=1,2,3,\dots$) なので、 $2\pi\hbar$ に一つの割合で軌道が存在することになる。また各軌道上で $H(p, q) = E_n$ は一定であるが、 $\varepsilon \ll k_B T$ の条件により、軌道から少々はずれても $\exp(-E/k_B T)$ の変化は小さい。このことにより分配関数の和を積分に置き換えて

$$\begin{aligned} Z &= \sum_n \exp(-E_n/k_B T) \\ &\cong \frac{1}{2\pi\hbar} \iint dp dq \exp(-H(p, q)/k_B T) \end{aligned}$$

と近似することが出来る。この結果を自由度 f の系に拡張すると

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \iint \exp(-H(\vec{p}, \vec{q})/k_B T) \prod_{i=1}^f dp_i dq_i$$

となる。

振動子系の古典近似

この結果を同一質量・同一振動数の N 個の振動子からなる系に適用してみよう。この系のハ

ミルトニアンは

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^2 \right)$$

であるから、分配関数は

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \iint \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^2 \right) \right] \prod_{i=1}^N dp_i dx_i \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \iint \prod_{i=1}^N \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^2 \right) \right] \prod_{j=1}^N dp_j dx_j \\ &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \prod_{i=1}^N \left\{ \iint \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^2 \right) \right] dp_i dx_i \right\} \\ &= z^N, \\ z &= \frac{1}{2\pi\hbar} \iint \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) \right] dp dx \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int \exp \left[-\frac{p^2}{2mk_B T} \right] dp \int \exp \left[-\frac{m\omega^2}{2k_B T} x^2 \right] dx \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} (2\pi mk_B T)^{1/2} \left(\frac{2\pi k_B T}{m\omega^2} \right)^{1/2} \\ &= \frac{k_B T}{\hbar \omega} \end{aligned}$$

となる。従って分配関数は

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

となるから、これを用いて

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \log Z = -Nk_B T \log \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right), \\ S &= -\frac{dF}{dT} = Nk_B \log \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) + Nk_B T \left(\frac{k_B}{\hbar \omega} \right) \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^{-1} \\ &= Nk_B \left[\log \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) + 1 \right], \\ E &= F + TS = Nk_B T \end{aligned}$$

を得る。

3-3 節で得られた振動子系の自由エネルギーは

$$F = N \left[\frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \log(1 - e^{-\hbar \omega / k_B T}) \right]$$

であった。この式で $k_B T \gg \hbar \omega$ とすると

$$\begin{aligned} F &\cong N \left[\frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \log \left(1 - \left(1 - \frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right) \right] \\ &= N \left[\frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \log \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) \right] \\ &\cong -N k_B T \log \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) \end{aligned}$$

となる。したがって古典近似の結果は、量子力学の結果で $k_B T \gg \hbar \omega$ とした場合に一致することがわかった。

理想気体

N 個の分子からなる理想気体のハミルトニアンは

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_i) \right]$$

で与えられる。ただし容器に閉じこめられていることを表すために

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & (\text{容器の中}) \\ \infty & (\text{容器の外}) \end{cases}$$

とする。分配関数は、各分子が区別できないことを取り入れるために $N!$ で割って

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \iint \cdots \int \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U(\vec{r}_i) \right] \right\} \prod_{i=1}^N dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz} dx_i dy_i dz_i \\ &= \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} \left[\int \exp \left(-\frac{p^2}{2mk_B T} \right) dp \right]^{3N} \left[\int \exp \left(-\frac{U(\vec{r})}{k_B T} \right) dy dy dz \right]^N \\ &= \frac{1}{N!} \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi m k_B T)^{3N/2} \left[\int \exp \left(-\frac{U(\vec{r})}{k_B T} \right) dy dy dz \right]^N \end{aligned}$$

となる。座標での積分は、被積分関数が容器の中で 1, 外で 0 となることから体積 V となることが分かる。従って分配関数は

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi m k_B T)^{3N/2}$$

となる。これを用いて

$$\begin{aligned}
 F &= -k_{\text{B}}T \log Z = -k_{\text{B}}T \left[\frac{1}{N!} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} (2\pi m k_{\text{B}}T)^{3N/2} \right] \\
 &= -k_{\text{B}}T \left[\frac{3N}{2} \log \left(\frac{m k_{\text{B}}T}{2\pi\hbar^2} \right) + N \log V - \log N! \right] \\
 &\cong -k_{\text{B}}T \left[\frac{3N}{2} \log \left(\frac{m k_{\text{B}}T}{2\pi\hbar^2} \right) + N \log V - N (\log N - 1) \right] \\
 &= -N k_{\text{B}}T \left[\frac{3}{2} \log \left(\frac{m k_{\text{B}}T}{2\pi\hbar^2} \right) + \log \left(\frac{V}{N} \right) + 1 \right]
 \end{aligned}$$

のように、3-3 節で量子力学的に求めた場合と同じ結果を得る。

統計力学 I (2003 年度前期) メモ (その 8)

北海道大学工学部応用物理学科

2003 年 6 月

担当 固体量子工学講座

土家 琢磨

4-3 古典統計力学の応用

前節では、量子力学的にも解くことが出来る問題を古典統計力学近似を使って解いて結果を比較し、古典力学が成り立つ極限で正しい結果を与えることを確かめた。本節では量子力学的に解くことが困難な非調和振動子および相互作用のある一次元気体の問題を古典統計力学で扱い、その威力を実感しよう。

非調和振動子

ポテンシャル v が

$$v(x) = Ax^2 + Bx^4 \quad (A > 0, B > 0)$$

で与えられる非調和振動子の系を考えよう。(教科書の図 4-7, p.110) この粒子の量子状態を解析的に求めることは出来ない。

古典力学でのハミルトニアンは粒子の質量を m とすると

$$H = \frac{p^2}{2m} + v(x)$$

である。従って一粒子の分配関数は

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \left[\frac{p^2}{2m} + v(x) \right] \right\} \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} (2\pi m k_B T)^{1/2} I, \\ I &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp \left[-\frac{1}{k_B T} v(x) \right] \end{aligned}$$

となる。

x についての積分は解析的に実行できないが、温度の極限を考えると近似的に計算できる。

被積分関数の値は $v(x)/k_B T > 1$ で小さくなるから、積分の値に大きく影響するのは $v(x) \leq k_B T$

の領域であることがわかる。またポテンシャルの調和項 (Ax^2 の項) と非調和項 (Bx^4 の項) が等しくなる x を

$$x_0 = \sqrt{\frac{A}{B}}$$

とすると、 $x \ll x_0$ では調和項が、 $x \gg x_0$ では非調和項が支配的（他の項より大きいこと）になる。これら二つのことを考え合わせると、 $v(x_0) = 2A^2/B \gg k_B T$ の場合には、 $|x| \geq x_0$ すなわち非調和項が支配的になる領域では被積分関数がほとんど積分に寄与せず、調和項のみが積分に寄与するので

$$I \simeq \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left[-Ax^2/k_B T\right] = \sqrt{\frac{\pi k_B T}{A}}$$

と近似できる。これと反対の $v(x_0) = 2A^2/B \ll k_B T$ の場合には、 $|x|$ が大きくなっても被積分関数はゆっくりとしか減少しない。このため被積分関数が積分に寄与する区間の全体の幅と比べて、調和項が支配的な $|x| \leq x_0$ の領域の割合は大変小さくなり、その区間の寄与は無視できる。

従って、調和項を無視することが出来るので積分は

$$\begin{aligned} I &= \int_{-\infty}^{\infty} dx \exp\left[-Bx^4/k_B T\right] = \int_{-\infty}^{\infty} dt \left\{ \frac{d}{dt} \left[\left(\frac{k_B T}{B} \right)^{1/4} t \right] \right\} \exp\left[-t^4\right] \\ &= \left(\frac{k_B T}{B} \right)^{1/4} \alpha, \\ \alpha &= \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left[-t^4\right] \end{aligned}$$

となる。

以上の結果から、一振動子の分配関数 z 、自由エネルギー ϕ 、エントロピー s 、エネルギー ε 、

比熱 c は、 $T_0 = 2A^2/k_B B$ として

$$z \simeq \begin{cases} \frac{1}{2\pi\hbar} (2\pi m k_B T)^{1/2} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{A}} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{m}{2A} \right)^{1/2} k_B T & (T \ll T_0) \\ \frac{1}{2\pi\hbar} (2\pi m k_B T)^{1/2} \left(\frac{k_B T}{B} \right)^{1/4} \alpha = \frac{\alpha}{\hbar} \left(\frac{m^2}{4\pi^2 B} \right)^{1/4} (k_B T)^{3/4} & (T \gg T_0) \end{cases}$$

$$\phi = -k_B T \log z \simeq \begin{cases} -k_B T \log \left[\frac{1}{\hbar} \left(\frac{m}{2A} \right)^{1/2} k_B T \right] & (T \ll T_0) \\ -k_B T \log \left[\frac{\alpha}{\hbar} \left(\frac{m^2}{4\pi^2 B} \right)^{1/4} (k_B T)^{3/4} \right] & (T \gg T_0) \end{cases}$$

$$s = -\frac{dF}{dT} \cong \begin{cases} k_B \log \left[\frac{1}{h} \left(\frac{m}{2A} \right)^{1/2} k_B T \right] + k_B & (T \ll T_0) \\ k_B \log \left[\frac{\alpha}{h} \left(\frac{m^2}{4\pi^2 B} \right)^{1/4} (k_B T)^{3/4} \right] + \frac{3}{4} k_B & (T \gg T_0) \end{cases}$$

$$\varepsilon = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\phi}{T} \right) \cong \begin{cases} k_B T & (T \ll T_0) \\ \frac{3}{4} k_B T & (T \gg T_0) \end{cases}$$

$$c = \frac{d\varepsilon}{dT} \cong \begin{cases} k_B & (T \ll T_0) \\ \frac{3}{4} k_B & (T \gg T_0) \end{cases}$$

となる。

この結果は、比熱の温度依存性のグラフを書くと低温で k_B 、高温で $3k_B/4$ のように段差がつくことを示しているが、実は $k_B T \leq \hbar \omega = \hbar (A/m)^{1/2} = k_B T_c$ では古典力学近似が成り立たない。従って $T_c < T_0$ の場合には、教科書の図 4-8(p.112)のような温度変化となる。

相互作用のある一次元気体

今まで気体のモデルとして取り扱ってきた理想気体では、分子間には相互作用が無く、各分子は独立に運動すると仮定したために、分配関数を求めることは容易であった。しかし実際の気体では分子間に相互作用があり、分子の運動は互いに影響を及ぼし合う複雑なものである。このため一般には古典統計力学近似を用いても分配関数を厳密には計算できない。近似的な計算が可能な希薄気体の例は 4-5 節で述べるが、ここでは少々特殊な例として、1 次元空間中の気体を考えてみよう。

教科書の図 4-9(p.113)のように、 N 個の気体分子が長さ L の直線上を運動している。分子間のポテンシャルは分子の中心間の距離 X の関数として

$$v(X) = \begin{cases} \infty & (|X| < d) \\ 0 & (|X| \geq d) \end{cases}$$

であるとする、このポテンシャルにより気体分子同士は中心間距離が d までしか近づけないことになる。このようなモデルを**剛体球モデル**という。

分配関数の表式は前節と同様に運動量の積分と位置座標の積分とに分離できるが、運動量の積分は簡単に実行できて

$$Z = \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{N/2} \Omega,$$

$$\Omega = \int_{0 < x_1 < x_2 < \dots < x_N < L-d} \dots \int \prod_{i=1}^N dx_i \exp \left[-\frac{U}{k_B T} \right],$$

$$U = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N v(|x_i - x_j|)$$

と書ける。積分区間を $x_1 < x_2 < \dots < x_N$ と制限したのは、分子間のポテンシャルの影響で分子の順番が入れ替わることが不可能だからである。

いずれかの隣あった分子間の間隔が d 以下の場合にはポテンシャルが ∞ であるため、 Ω の被積分関数は 0 となり、どの分子間の間隔も d より大きい場合には $U = 0$ なので被積分関数は 1

である。従って Ω の積分は被積分関数を 1 として $|x_i - x_{i+1}| > d$ で積分すれば良い。積分の上限

が右側に分子があることで制限されるのを考慮して

$$\begin{aligned} \Omega &= \int_0^{L-Nd} dx_1 \int_{x_1+d}^{L-(N-1)d} dx_2 \dots \int_{x_{N-2}+d}^{L-2d} dx_{N-1} \int_{x_{N-1}+d}^{L-d} dx_N \\ &= \int_0^{L-Nd} dx_1 \int_{x_1+d}^{L-(N-1)d} dx_2 \dots \int_{x_{N-2}+d}^{L-2d} dx_{N-1} (L-2d-x_{N-1}) \\ &= \int_0^{L-Nd} dx_1 \int_{x_1+d}^{L-(N-1)d} dx_2 \dots \int_{x_{N-3}+d}^{L-3d} dx_{N-2} \left[-\frac{1}{2} (L-2d-x_{N-1})^2 \right]_{x_{N-2}+d}^{L-2d} \\ &= \int_0^{L-Nd} dx_1 \int_{x_1+d}^{L-(N-1)d} dx_2 \dots \int_{x_{N-3}+d}^{L-3d} dx_{N-2} \frac{1}{2} (L-3d-x_{N-2})^3 \\ &= \dots = \frac{1}{N!} (L-Nd)^N \end{aligned}$$

を得る。従って分配関数は

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{N/2} (L-Nd)^N$$

となる。

これを用いて、自由エネルギー F 、エントロピー S 、エネルギー E 、比熱 C は

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \log Z \\ &= -k_B T \left[-\log N! + \frac{N}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + N \log (L-Nd) \right] \\ &\cong -k_B T \left[-N (\log N - 1) + \frac{N}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + N \log (L-Nd) \right] \\ &= -Nk_B T \left[\frac{1}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + \log \left(\frac{L-Nd}{N} \right) + 1 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S &= -\left(\frac{dF}{dT}\right)_L \\
 &\cong -Nk_B \left[\frac{1}{2} \log\left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2}\right) + \log\left(\frac{L - Nd}{N}\right) + 1 \right] - \frac{Nk_B}{2} \\
 E &= -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{F}{T} \right) \cong \frac{Nk_B T}{2} \\
 C_L &= \left(\frac{dE}{dT} \right)_L \cong \frac{Nk_B}{2} \\
 P &= -\left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T \cong \frac{Nk_B}{L - Nd}
 \end{aligned}$$

となる。

このモデルの場合でもエネルギー等分配則が成り立っている。また実質的な体積は分子間の斥力のために $L \rightarrow L - Nd$ になっていることがわかる。

4-4 エネルギー等分配の法則

理想気体のエネルギーは1分子1自由度あたり $(1/2)k_B T$ であることというエネルギー等分配則が度々出てきた。いままでは重心運動のみを考えてきたが、じつはこの法則はもう少し一般的に成り立つ法則である。本節では、2原子から成る分子の回転運動についてもこの法則が成り立つことを確かめてみよう。

回転分子系

He や Ne などの単原子から成る気体分子では重心運動のみを考えていれば良く、回転運動を考える必要はない。回転運動を考えなくて良いことは、普段目にするボールなどが回転運動することを考えると不思議な気がするかもしれない。1原子の回転を考えるとそれは原子核に束縛された電子の原子核の周りの回転を考えることになる。これはすなわち電子の角運動量の問題であるが、量子力学的な角運動量は離散的で、これを変化させるには一般に 1eV すなわち温度に直すと 10000K よりも大きいエネルギーが必要である。これは理想気体で想定している温度領域よりもはるかに高い温度でないと問題にならないのである。

しかし水素分子や酸素分子などの複数の原子が結合した分子では、分子の回転運動も考えなくては行けない。教科書の図 4-10(p.116)に 2 原子分子を模式的に示してある。この図で θ や φ が変化して二つの原子を結ぶ軸の方向が変化することが 2 原子分子の回転運動である。軸方向を変えずに軸自体を回す回転も考えられるが、これは単原子分子の回転と同様に今は問題にならない。

原子 A, B の質量を m_1, m_2 とする。重心からそれぞれの原子までの距離を a_1, a_2 とすると、重心を原点とした時のそれぞれの原子の座標は

$$x_1 = a_1 \sin \theta \cos \varphi, y_1 = a_1 \sin \theta \sin \varphi, z_1 = a_1 \cos \theta$$

$$x_2 = -a_2 \sin \theta \cos \varphi, y_2 = -a_2 \sin \theta \sin \varphi, z_2 = -a_2 \cos \theta$$

となる。原子 A の速度成分は

$$\dot{x}_1 = a_1 (\cos \theta \cos \varphi \cdot \dot{\theta} - \sin \theta \sin \varphi \cdot \dot{\varphi})$$

$$\dot{y}_1 = a_1 (\cos \theta \sin \varphi \cdot \dot{\theta} + \sin \theta \cos \varphi \cdot \dot{\varphi})$$

$$\dot{z}_1 = -a_1 \sin \theta \cdot \dot{\theta}$$

であるから、その運動エネルギーは

$$K_1 = \frac{m_1}{2} (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2)$$

$$= \frac{m_1 a_1^2}{2} (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \cdot \dot{\varphi}^2)$$

となる。原子 B についても同様であるから、分子回転の運動エネルギーは

$$K = \left(\frac{m a_1^2}{2} + \frac{m a_2^2}{2} \right) (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \cdot \dot{\varphi}^2)$$

$$= \frac{I}{2} (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \cdot \dot{\varphi}^2),$$

$$I = m a_1^2 + m a_2^2$$

と書ける。ここで I は慣性モーメントである。ポテンシャルエネルギーは 0 であるから、回転運動のラグランジアンは

$$L = K = \frac{I}{2} (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \cdot \dot{\varphi}^2)$$

である。これより正準共役な運動量は

$$p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = I \dot{\theta},$$

$$p_\varphi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\varphi}} = I \sin^2 \theta \cdot \dot{\varphi}$$

となることがわかる。これらを用いてハミルトニアンは

$$H = (p_\theta \cdot \dot{\theta} + p_\varphi \cdot \dot{\varphi}) - L$$

$$= \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot p_\varphi^2 \right)$$

となる。(この問題ではポテンシャルエネルギーの項がないので、ラグランジアンと同等です。) 従って 1 分子の回転運動の分配関数は、

$$z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-\infty}^\infty dp_\theta \int_{-\infty}^\infty dp_\varphi \exp \left[-\frac{1}{2Ik_B T} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot p_\varphi^2 \right) \right]$$

と書ける。この積分を実行すると

$$\begin{aligned} z &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sqrt{2\pi I k_B T} \sqrt{2\pi I k_B T \sin^2 \theta} \\ &= \frac{2\pi I k_B T}{(2\pi\hbar)^2} \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \sin \theta \\ &= \frac{2\pi I k_B T}{(2\pi\hbar)^2} (2\pi) [-\cos \theta]_0^\pi \\ &= \frac{2I k_B T}{\hbar^2} \end{aligned}$$

を得る。これを用いると 1 分子あたりの回転運動の自由エネルギー ϕ 、エントロピー s 、エネルギー ε 、比熱 c は

$$\begin{aligned} \phi &= -k_B T \log z = -k_B T \log \left(\frac{2I k_B T}{\hbar^2} \right) \\ s &= -\frac{d\phi}{dT} = -k_B \log \left(\frac{2I k_B T}{\hbar^2} \right) - k_B \\ \varepsilon &= -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\phi}{T} \right) = k_B T \\ c &= \frac{d\varepsilon}{dT} = k_B \end{aligned}$$

となることが分かる。従って、分子の回転運動においてもエネルギーは 1 自由度あたり $(1/2)k_B T$ であることがわかった。

エネルギー等分配則の一般論

エネルギー等分配則が理想気体の重心運動のエネルギーと分子の回転運動で成り立つことを見てきたが、本項ではその数学的な理由を考えることにしよう。

一般の運動を考えても、運動エネルギーは運動量の 2 次関数で表され、自由度を f とすると

$$K = \sum_{i=1}^f a_i p_i^2$$

と書くことが出来る。ポテンシャルエネルギーを U と書くと、分配関数は

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \iint \cdots \int \exp\left[-\frac{1}{k_B T}(K+U)\right] \prod_{i=1}^f dp_i dq_i \\
 &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \iint \cdots \int \exp\left[-\frac{1}{k_B T}\left(\sum_{j=1}^f \alpha_j p_j^2 + U\right)\right] \prod_{i=1}^f dp_i dq_i \\
 &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \iint \cdots \left[\int \prod_{i=1}^f \exp\left(-\frac{\alpha_i}{k_B T} p_i^2\right) dp_i \right] \exp\left[-\frac{1}{k_B T} U\right] \prod_{i=1}^f dq_i \\
 &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^f} \iint \cdots \prod_{i=1}^f \sqrt{\frac{\pi k_B T}{\alpha_i}} \exp\left[-\frac{1}{k_B T} U\right] \prod_{i=1}^f dq_i \\
 &= \left(\frac{k_B T}{4\pi\hbar^2}\right)^{f/2} \iint \cdots \exp\left[-\frac{1}{k_B T} U\right] \prod_{i=1}^f \frac{dq_i}{\alpha_i^{1/2}}
 \end{aligned}$$

となる。これより自由エネルギーは

$$\begin{aligned}
 F &= -k_B T \log Z \\
 &= -k_B T \log \left\{ \left(\frac{k_B T}{4\pi\hbar^2}\right)^{f/2} \iint \cdots \exp\left[-\frac{1}{k_B T} U\right] \prod_{i=1}^f \frac{dq_i}{\alpha_i^{1/2}} \right\} \\
 &= K_T + K_U, \\
 K_T &= -\frac{fk_B T}{2} \log\left(\frac{k_B T}{4\pi\hbar^2}\right), \\
 K_U &= -k_B T \iint \cdots \exp\left[-\frac{1}{k_B T} U\right] \prod_{i=1}^f \frac{dq_i}{\alpha_i^{1/2}},
 \end{aligned}$$

のように運動エネルギーによる部分とポテンシャルエネルギーによる部分とに分けることが出来る。ポテンシャルエネルギーが 0 である場合にはエネルギーは運動エネルギーのみで与えられる

$$\begin{aligned}
 E &= -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{F}{T} \right) = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{K_T}{T} \right) \\
 &= \frac{1}{2} f k_B T
 \end{aligned}$$

となるので、エネルギーは自由度の種類とは関係なく 1 自由度あたり $(1/2)k_B T$ であることがわ

かった。この計算から、 $(1/2)k_B T$ のエネルギーは自由エネルギーの $(k_B T)^{1/2}$ の因子から来ていて、これはさらに運動エネルギーが運動量の 2 乗に比例する所から来ていることがわかる。

この事情は、ポテンシャルエネルギーについても、それが座標の 2 乗に比例している場合、すなわち調和振動子の場合にのみ同様である。この場合にはポテンシャルエネルギーから 1 自

自由度あたり $(1/2)k_B T$ のエネルギーが与えられるので、運動エネルギーと合計して 1 自由度あたりのエネルギーが $k_B T$ となっている。

エネルギー等分配則は古典統計力学に基づいて現れるものであるから、量子力学的に扱う必要がある場合には成り立たないことに注意が必要である。

4-5 不完全気体

ここまでの理想気体の議論では、分子間の相互作用を無視してきた。しかし現実の物質を構成する粒子間には相互作用があり、互いの運動が複雑に絡み合っている。その振る舞いを精密に記述することは現在の物理学では不可能であるが、極限的な状況を考えると近似的に答えを得ることが出来る場合がある。

運動エネルギーとポテンシャルエネルギー

ハミルトニアンやラグランジアンが運動エネルギーの項とポテンシャルエネルギーの項で書けることからわかるように、粒子の振る舞いはこれら 2 種類のエネルギーで決まる。従って一方が他方よりも圧倒的に大きい場合には、小さい方を無視することが出来る。(第 0 近似) この一つの例が理想気体、すなわち運動エネルギーのみを考えポテンシャルエネルギーを完全に無視したモデルである。これは密度が低い場合には良い近似である。逆に密度が高い場合には、運動エネルギーを無視してポテンシャルエネルギーのみを考えることが出来る。この場合には粒子はポテンシャルエネルギーが低くなる位置に規則的に配列し、固体結晶を形成する。

しかしながら、実際にはいずれの場合にも無視したエネルギーの影響はある程度は残っているはずで、これを取り入れなければ説明出来ない物理現象も数多くある。結晶における運動エネルギーの影響は原子の振動として現れるが、これについては 5-5 節で学ぶ。また気体の場合にもポテンシャルエネルギーの効果を無視できない場合があり、これを**不完全気体**という。本節の目的はこの不完全気体の性質を調べることである。

不完全気体の分配関数

問題を簡単にするために単原子分子の気体を考え、分子間のポテンシャルを $v(R)$ とする。こ

こで R は分子間の距離である。一般には R が小さい場合には強い斥力、大きい場合には弱い引力が働く。このおおよその様子を表したのが教科書の図 4-11 (p.120) である。これを用いると系全体のエネルギー

$$\begin{aligned}
 H &= K + U, \\
 K &= \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}, \\
 U &= \sum_{(i,j)} v(R_{ij}) \quad (R_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|)
 \end{aligned}$$

と書くことができる。ここで (i, j) は全ての分子対を表す。

分配関数は、粒子が区別できないことを考慮して $N!$ で割って (重要)

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^N N!} \iint \cdots \int \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (K + U) \right] \prod_{i=1}^N d\vec{p}_i d\vec{r}_i$$

となる。運動量の積分は前節までと同様に容易に実行できて

$$\begin{aligned}
 Z &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N} N!} \iint \cdots \int (2\pi m k_B T)^{3N/2} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} U \right] \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i \\
 &= \left(\frac{m k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \Omega, \\
 \Omega &= \frac{1}{N!} \iint \cdots \int_V \exp \left[-\frac{1}{k_B T} U \right] \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i
 \end{aligned}$$

となるので、残りの仕事は Ω を求める事である。

Ω を厳密に求める一般的な方法は見つかっていない。この場合、計算機を用いて数値的に求める方法と、何らかの極限を考えて解析的に計算する方法が考えられる。

密度による展開

Ω を解析的に計算する方法として、気体が希薄であると考えて微小なパラメータで展開する方法を見てみよう。気体が希薄であるということは、平均的な分子間距離が分子間力の到達する距離よりもはるかに大きく、ポテンシャルエネルギーの平均値が小さいことである。

まず初めに

$$\exp \left[-\frac{v(R)}{k_B T} \right] \equiv 1 + f(R)$$

と定義する。この式の値は $R \rightarrow 0$ では $v(R) \rightarrow \infty$ となるので 0、 $R \rightarrow \infty$ では $v(R) \rightarrow 0$ となる

ので 1 となる。従って $f(R)$ は教科書の図 4-12 (p.121) のようになる。さらに $f(R_{ij}) = f_{ij}$ とすると

$$\begin{aligned}\exp\left[-\frac{1}{k_{\text{B}}T}\sum_{(i,j)}v(R_{ij})\right] &= \prod_{(i,j)}\exp\left[-\frac{1}{k_{\text{B}}T}v(R_{ij})\right] \\ &= \prod_{(i,j)}(1+f_{ij}) \\ &= 1 + \sum_{(i,j)}f_{ij} + \sum_{(k,l)\neq(i,j)}f_{ij}f_{kl} + \cdots\end{aligned}$$

となる。

この式を Ω の表式に代入し、各項ごとに積分することを考える。第 1 項、すなわち f の 0 乗の項は

$$\Omega_0 = \frac{1}{N!} \iint \cdots \int_V \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i = V^N$$

である。第 2 項は

$$\begin{aligned}\Omega_1 &= \frac{1}{N!} \iint \cdots \int_V \sum_{(i,j)} f_{ij} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i \\ &= \frac{1}{N!} \binom{N}{2} \iint \cdots \int_V f_{12} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i \\ &= \frac{1}{N!} \frac{N!}{(N-2)!2!} V^{N-2} \iint_V f(r_{12}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &= \frac{N(N-1)}{N!} V^{N-1} \int_V f(R) d\vec{R} \\ &\cong \frac{N^2}{N!} V^{N-1} \int_V f(R) d\vec{R}\end{aligned}$$

となる。ここで

$$B = -\frac{1}{2} \int_V f(R) d\vec{R}$$

とおく。 $|f(R)|$ は分子間力が到達する範囲より外では 0 で、到達する範囲内でも 1 より小さいから、 B の値は分子間力が到達する範囲の体積のオーダーである。さらに分子数密度 $n = N/V$ を用いて

$$\Omega_1 \cong -\frac{N}{N!} V^N n B$$

となる。

本項の最初に気体が希薄であることの意味を述べておいたが、それを n と B を用いて表すと

$$n|B| \ll 1$$

である。この式は、ある分子のポテンシャルの到達する体積の中に、別の分子が存在する確率が大変小さいことを意味している。

f^2 のオーダーの

$$\Omega_2 = \frac{1}{N!} \iint \cdots \int_V \sum_{(k,l) \neq (i,j)} f_{ij} f_{kl} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i$$

の項は、さらに二つに分けることが出来る。一つは(a) i, j, k, l が全て異なる場合、もう一つは(b) 一つの分子が $(i, j), (k, l)$ のどちらにも含まれる場合である。(a)の項の数は N 個の分子から (i, j) の 2 個を選ぶ選び方に、残りの $N-2$ 個の分子から (k, l) の 2 個を選ぶ選び方を掛けて、さらに特定の (i, j) と (k, l) を入れ替えたものを数えすぎてるのでそれを修正するために 2 で割って、

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \binom{N}{2} \binom{N-2}{2} &= \frac{1}{2} \frac{N!}{(N-2)!2!} \frac{(N-2)!}{(N-4)!2!} \\ &= \frac{1}{2} \frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{2^2} \\ &\cong \frac{1}{2^3} N^4 \end{aligned}$$

となる。(b)の項の数は、まず (i, j) と (k, l) に共通の分子を N 個の中から 1 つ選ぶ選び方に、残った $N-1$ 個の分子から (i, j) の残りの 1 つ、さらに残った $N-2$ 個の分子から (k, l) の残りの 1 つを選ぶ選び方を掛けて、先ほどと同様に (i, j) と (k, l) を入れ替えたものを数えすぎてるのでそれを修正するために 2 で割って、

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \binom{N}{1} \binom{N-1}{1} \binom{N-2}{1} &= \frac{1}{2} \frac{N!}{(N-1)!1!} \frac{(N-1)!}{(N-2)!1!} \frac{(N-2)!}{(N-3)!1!} \\ &= \frac{1}{2} N(N-1)(N-2) \\ &\cong \frac{1}{2} N^3 \end{aligned}$$

となる。(a),(b)それぞれの一つの項の積分の値は

$$\begin{aligned}
 \iint \cdots \int_V f_{12} f_{34} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i &= V^{N-4} \iiint \int_V f_{12} f_{34} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \\
 &= V^{N-4} \iint_V f_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \iint_V f_{34} d\vec{r}_3 d\vec{r}_4 \\
 &= V^{N-4} \left[\iint_V f_{12} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right]^2 \\
 &= V^{N-4} \left[V \int_V f(R) d\vec{R} \right]^2 \\
 &= V^{N-4} [V(-2B)]^2 \\
 &= 4V^{N-2} B^2
 \end{aligned}$$

および

$$\begin{aligned}
 \iint \cdots \int_V f_{12} f_{13} \prod_{i=1}^N d\vec{r}_i &= V^{N-3} \iiint_V f_{12} f_{13} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \\
 &= V^{N-3} \cdot V \iint_V f(R) f(R') d\vec{R} d\vec{R}' \\
 &= V^{N-2} \left[\int_V f(R) d\vec{R} \right]^2 \\
 &= V^{N-2} [(-2B)]^2 \\
 &= 4V^{N-2} B^2
 \end{aligned}$$

とどちらも同じである。従って、項の数が N の因子だけ大きい (a) の項が支配的で (b) の項は無視して良い、従って

$$\begin{aligned}
 \Omega_2 &\cong \frac{1}{N!} \frac{1}{2^3} N^4 \cdot 4V^{N-2} B^2 \\
 &= \frac{1}{N!} \frac{1}{2} N^2 V^N (nB)^2
 \end{aligned}$$

を得る。

さらに $\Omega_{p(>2)}$ の項も同様にして全ての分子対が異なる項が支配的で

$$\begin{aligned}
 \Omega_p &\cong \frac{1}{N!} \left[\frac{1}{p!} \binom{N}{2} \binom{N-2}{2} \binom{N-4}{2} \cdots \binom{N-2p+2}{2} \right] [V^{N-p} (-2B)^p] \\
 &= \frac{1}{N! p!} N^p V^N (-nB)^p
 \end{aligned}$$

となる。これらの項を足し合わせると

$$\begin{aligned}\Omega &= \sum_{p=1}^{N/2} \Omega_p = \sum_{p=1}^{N/2} \frac{1}{N! p!} N^p V^N (-nB)^p \\ &\cong \frac{V^N}{N!} \left[1 + (-nNB) + \frac{(-nNB)^2}{2!} + \frac{(-nNB)^3}{3!} + \dots \right] \\ &= \frac{V^N}{N!} \exp(-nNB)\end{aligned}$$

が得られる。これより分配関数 Z と自由エネルギー F は

$$\begin{aligned}Z &= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \exp(-nNB), \\ F &= -k_B T \log Z \\ &= -k_B T \log \left[\frac{V^N}{N!} \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \right] + k_B T nNB \\ &\cong -k_B T \left\{ N \log V - N (\log N - 1) + \frac{3N}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) \right\} + \frac{N^2 k_B T}{V} B \\ &= -Nk_B T \left[\frac{3}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + \log \left(\frac{V}{N} \right) + 1 \right] + \frac{N^2 k_B T}{V} B \\ &= F_0 + \frac{N^2 k_B T}{V} B, \\ F_0 &= -Nk_B T \left[\frac{3}{2} \log \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + \log \left(\frac{V}{N} \right) + 1 \right]\end{aligned}$$

となる。

ビリアル展開

前項で用いた B を近似して、分子同士が近づいた場合の強い斥力の影響による項と、少し離れた場合の弱い引力の影響による項に分けることが出来る。 $v(R)=0$ となる距離を d とすると、

$R < d$ で R が減少すると $v(R)$ は急激に増大するから、 $v(R < d) = \infty$ とおくことが出来る。ま

た十分高温では $v(R > d) \ll k_B T$ であるから

$$f(R) \cong \begin{cases} -1 & (R < d) \\ -\frac{v(R)}{k_B T} & (R > d) \end{cases}$$

と近似できる。従って B の積分は

$$\begin{aligned}
 B &= -\frac{1}{2} \int_0^d (-1) 4\pi R^2 dR - \frac{1}{2} \int_d^\infty \left[-\frac{v(R)}{k_B T} \right] 4\pi R^2 dR \\
 &= -\frac{1}{2} \left(-\frac{4}{3} \pi d^3 \right) - \frac{1}{k_B T} \frac{1}{2} \int_d^\infty [-v(R)] 4\pi R^2 dR \\
 &= b - \frac{a}{k_B T}, \\
 b &= \frac{2}{3} \pi d^3 = 4 \left[\frac{4\pi}{3} \left(\frac{d}{2} \right)^3 \right] \equiv 4v_0, \\
 a &= \frac{1}{2} \int_d^\infty [-v(R)] 4\pi R^2 dR
 \end{aligned}$$

となる。 $d/2$ は分子の半径に当たるものであるから、 v_0 は分子の体積と見なせる。 b は分子同士が近づいた時の強い斥力の効果を、 a は分子同士が少し離れた時に働く弱い引力の効果を表している。領域 (d, ∞) で $v(R) < 0$ であるから $a > 0$ である。

前項で求めた自由エネルギーより圧力を計算すると

$$\begin{aligned}
 p &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \\
 &= \frac{Nk_B T}{V} + \frac{N^2 k_B T}{V^2} B \\
 &= \frac{Nk_B T}{V} \left(1 + \frac{N}{V} B \right)
 \end{aligned}$$

となり、状態方程式が得られる。

密度が 0、すなわち一分子あたりの体積 v が無限大の極限では、分子同士が近づく確率は 0 であるから分子間のポテンシャルが無視できて、希薄気体の状態方程式は理想気体の状態方程式に近づくはずである。従って状態方程式は

$$\frac{pV}{Nk_B T} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

のように v^{-1} で展開できる。この展開をビリアル展開といい、係数 $B, C, \dots$ をそれぞれ第 2 ビリアル係数、第 3 ビリアル係数などと呼ぶ。上で求めた状態方程式はビリアル展開の第 2 項までを残した近似式になっている。

不完全気体の自由膨張

希薄な不完全気体のエネルギーは、 $B = b - a/k_B T$ であることを考慮すると

$$\begin{aligned}
 E &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right)_V \\
 &= \frac{3}{2} N k_B T - \frac{N^2 a}{V} \\
 &= E_0 - \frac{N^2 a}{V}
 \end{aligned}$$

となる。ここで E_0 は理想気体のエネルギーである。 E_0 は温度のみの関数で系の体積には依存しないが、分子間に引力がある場合には分子間の距離が縮まるとポテンシャルエネルギーが減少するので、気体の全エネルギーも減少する。

理想気体は自由膨張しても温度は変わらなかったが、不完全気体では温度が変化する。教科書の図 1-1(a)(p.3)のように二つに仕切られた容器を考え、一方は真空、もう一方には単原子分子気体が入っているとす。仕切を取り除くと気体は自由膨張して容器全体に広がる。外部との熱の出入りがないとすればエネルギーは膨張の前後で変わらない。膨張前と膨張後の温度と体積をそれぞれ T_1, T_2 、 V_1, V_2 とすると、このことは

$$\frac{3}{2} N k_B T_1 - \frac{N^2 a}{V_1} = \frac{3}{2} N k_B T_2 - \frac{N^2 a}{V_2}$$

と書ける。これを変形すると

$$T_1 - T_2 = \frac{2Na}{3k_B} \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) > 0$$

となり、温度が低下することがわかる。理想気体では $a=0$ であるから温度は変化しない。ポテンシャルエネルギーが有限であることによって温度変化が引き起こされると言うことは、気体の温度は運動エネルギーによって決定されることを示している。

ジュール・トムソン効果

教科書の図 4-13(p.127)のような装置を考える。すなわち管の中に細孔のある詰め物をして一方に気体を入れ、管の両側からピストンを入れる。気体分子は細孔を通して反対側に移動するが、その際、気体を入れた側の圧力を一定値 p_1 、細孔を通して反対側の圧力を $p_2 (< p_1)$ に保つものとする。このようにして、最初圧力 p_1 、体積 V_1 だった気体が、圧力 p_2 、体積 V_2 の気体に変化する。この過程で外部から気体に $p_1 V_1$ の仕事が行われ、同時に気体から外部に $p_2 V_2$ の仕事が行われる。過程の前後での気体のエネルギーを E_1, E_2 とするとエネルギーの保存則によって

$$E_1 + p_1 V_1 = E_2 + p_2 V_2$$

がなりたつ。すなわちエンタルピーが一定に保たれていることがわかる。

本節で求めた不完全気体のエネルギーを用いると、希薄な気体のエンタルピーは

$$\begin{aligned}
 H &= E + pV \\
 &= \left(\frac{3}{2} Nk_B T - \frac{N^2 a}{V} \right) + \left[\frac{Nk_B T}{V} \left(1 + \frac{N}{V} B \right) \right] V \\
 &= \frac{5}{2} Nk_B T - \frac{N^2 a}{V} + \frac{N^2 k_B T}{V} \left(b - \frac{a}{k_B T} \right) \\
 &= Nk_B T \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V} b \right) - \frac{2N^2 a}{V}
 \end{aligned}$$

となる。従って変化の前後の温度をそれぞれ T_1, T_2 とすると

$$Nk_B T_1 \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V_1} b \right) - \frac{2N^2 a}{V_1} = Nk_B T_2 \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V_2} b \right) - \frac{2N^2 a}{V_2}$$

が成立する。温度変化を $\Delta T = T_2 - T_1$ とし $T_1 = T$ とおくと、右辺を左辺に移項して

$$\begin{aligned}
 0 &= Nk_B T \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V_1} b \right) - \frac{2N^2 a}{V_1} - Nk_B (T + \Delta T) \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V_2} b \right) - \frac{2N^2 a}{V_2} \\
 &= Nk_B T \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V_1} b \right) - \frac{2N^2 a}{V_1} - Nk_B (T + \Delta T) \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V_2} b \right) - \frac{2N^2 a}{V_2} \\
 &\quad - Nk_B \Delta T \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V_2} b \right) \\
 &= N^2 k_B T \left(b - \frac{2a}{k_B T} \right) \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) - Nk_B \Delta T \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V_2} b \right),
 \end{aligned}$$

従って、 $Nb = 4Nv_0^2 \ll V_2$ を用いて

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta T}{T} &= N \left(\frac{5}{2} + \frac{N}{V_2} b \right)^{-1} \left(b - \frac{2a}{k_B T} \right) \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right) \\
 &\cong \frac{2}{5} N \left(b - \frac{2a}{k_B T} \right) \left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)
 \end{aligned}$$

を得る。

この過程で気体は膨張するので $V_2 > V_1$ 従って $1/V_1 - 1/V_2 > 0$ である。 $(b - 2a/k_B T)$ の符号は温度によって変わるので $T > 2a/k_B b$ の高温では $\Delta T > 0$ となって温度が上昇し、 $T < 2a/k_B b$ の低温では $\Delta T < 0$ となって温度が下降する。このようにエンタルピー一定の気体拡散過程で温度が変わる現象を**ジュール・トムソン効果**という。温度変化の符号が変わる $T_r = 2a/k_B b$ を逆転温度という。酸素、窒素、2 酸化炭素では常温で $\Delta T < 0$ である。

第 3 章のまとめ

- 温度一定・粒子数一定の系の統計力学
- カノニカル分布
- 自由エネルギー最小

- キーワード

カノニカル分布・正準分布

分配関数・状態和

自由エネルギー・ヘルムホルツの自由エネルギー)

ギブスの自由エネルギー

量子状態自由エネルギーの最小原理

表面吸着

等温圧縮率

- 式の導出

分配関数→自由エネルギー→エネルギー、エントロピー、圧力などの物理量

第 4 章のまとめ

- 位相空間
- ボーア・ゾンマーフェルトの量子化条件
- 分配関数に対する古典統計力学近似
- 古典統計力学近似の成立条件

- キーワード

非調和振動子

エネルギー等分配則

2 原子分子気体・回転運動の自由度

不完全気体

ビリアル展開

ジュール・トムソン効果

- 式の導出

古典統計力学近似による分配関数の導出→自由エネルギー→エネルギー、エントロピー、圧力などの物理量

統計力学 I (2003 年度前期) メモ (その 9)

北海道大学工学部応用物理学科

2003 年 7 月

担当 固体量子工学講座

土家 琢磨

第 5 章 低温と量子効果

前章の古典統計力学近似は高温で成り立つ近似で、低温では正しくない。この場合の粒子の振る舞いはもちろん量子力学に従っているのだが、このことによって低温では様々な量子力学的効果が観測されることになる。

本章では、低温でのエントロピーの振る舞いを、調和振動子・回転分子系を例にとって考察し、さらに磁性体を例にとって相互作用の効果を考えよう。

5-1 熱力学の第 3 法則

第 3 章の自由エネルギー最小の原理から、エネルギーとエントロピーは競合関係にあり、低温ではエネルギーが、高温ではエントロピーが支配的であることを学んだ。絶対零度では系の平衡状態はエントロピーとは無関係にエネルギーが最低の状態になるが、このときのエントロピーはどうなっているのだろうか。

最初に絶対 0 度でのエントロピーの振る舞いを、二つの例を通して見てみよう。

調和振動子の場合

最初は調和振動子の集まりを考える。3-3 節で求めたように、 N 個の調和振動子からなる系の自由エネルギーは

$$F = N \left[\frac{1}{2} \hbar \omega + k_B T \log(1 - e^{-\hbar \omega / k_B T}) \right]$$

である。これを用いるとエントロピーは

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\omega} \\ &= N k_B \left[\frac{\hbar \omega}{k_B T} \frac{1}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} - \log(1 - e^{-\hbar \omega / k_B T}) \right] \end{aligned}$$

であることがわかる。

低温、すなわち $k_B T \ll \hbar \omega$ では $\exp[\hbar \omega / k_B T] \gg 1$ であるから

$$S \cong \frac{N \hbar \omega}{T} e^{-\hbar \omega / k_B T}$$

となり、絶対 0 度の極限では

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

となる。

回転分子系の場合

次に 4-4 節で考えた回転する分子の系を見てみよう。この系のハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot p_\phi^2 \right)$$

で、括弧内の

$$p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot p_\phi^2 = L^2$$

は角運動量の 2 乗である。量子力学を用いると、その値は

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2 \quad (l=1, 2, 3, \dots)$$

と量子化される。従って回転分子の量子状態のエネルギーは

$$\varepsilon_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$

で与えられ、さらに同じエネルギーの状態が $2l+1$ 個存在することがわかっている。このことを考えると 1 個の分子の分配関数は、 $e^{-\varepsilon/k_B T}$ の和を全ての量子状態に対して取ればよいから

$$z = \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \exp \left[-\frac{\hbar^2}{2Ik_B T} l(l+1) \right]$$

となる。

低温、すなわち $k_B T \ll \hbar^2/2I$ では l の大きい項は無視できて、最初の 2 項を残すと

$$z \cong 1 + 3 \exp \left[-\frac{\hbar^2}{Ik_B T} \right]$$

となる。これより自由エネルギー ϕ とエントロピー s はテーラー展開

$$\log(1+x) \cong x$$

を用いて

$$\begin{aligned} \phi &= -k_B T \log z \\ &\cong -k_B T \log \left[1 + 3e^{-\hbar^2/Ik_B T} \right] \\ &\cong -3k_B T e^{-\hbar^2/Ik_B T}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} s &= -\frac{d\phi}{dT} \\ &= 3k_B e^{-\hbar^2/4k_B T} + \frac{3\hbar^2}{4IT} e^{-\hbar^2/4k_B T} \\ &\cong \frac{3\hbar^2}{4IT} e^{-\hbar^2/4k_B T} \end{aligned}$$

となり、 $T \rightarrow 0$ の極限を考えると、やはり

$$\lim_{T \rightarrow 0} s = 0$$

となる。

熱力学第 3 法則

上に述べた二つの例では絶対零度でエントロピーが 0 になったが、実はこれは一般的に成り立つ法則で**熱力学の第 3 法則**または**ネルンストの定理**と呼ばれる。ここではこれを一般的に考察してみよう。

低温を考えているので、エネルギー E_0 の基底状態とエネルギー E_1 の第一励起状態（励起状態の中で最もエネルギーの低い状態）のみを考えれば十分である。それぞれの縮重度（縮退度）を g_0, g_1 、温度はエネルギー差よりも十分低く $\Delta E \equiv E_1 - E_0 \gg k_B T$ であるとする。このとき系の分配関数は

$$Z \cong g_0 e^{-E_0/k_B T} + g_1 e^{-E_1/k_B T}$$

となる。これより自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F &\cong -k_B T \log(g_0 e^{-E_0/k_B T} + g_1 e^{-E_1/k_B T}) \\ &= -k_B T \left[\log(g_0 e^{-E_0/k_B T}) + \log\left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta E/k_B T}\right) \right] \\ &= E_0 - k_B T \log g_0 - k_B T \log\left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta E/k_B T}\right) \\ &\cong E_0 - k_B T \log g_0 - \frac{g_1}{g_0} k_B T e^{-\Delta E/k_B T} \end{aligned}$$

となり、さらにエントロピーは

$$\begin{aligned}
 S &= -\frac{dF}{dT} \\
 &\cong -\frac{d}{dT} \left(E_0 - k_B T \log g_0 - \frac{g_1}{g_0} k_B T e^{-\Delta E/k_B T} \right) \\
 &= k_B \log g_0 + \frac{g_1}{g_0} k_B e^{-\Delta E/k_B T} + \frac{g_1}{g_0} k_B T \left(\frac{\Delta E}{k_B T^2} \right) e^{-\Delta E/k_B T} \\
 &\cong k_B \log g_0 + \frac{g_1 \Delta E}{g_0 T} e^{-\Delta E/k_B T}
 \end{aligned}$$

となることがわかる。この第 2 項は絶対零度の極限で 0 となるから

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = k_B \log g_0$$

となる。この値は $g_0 > 1$ では 0 にならず、熱力学第 3 法則を満たしていない。

じつはこれはモデルを簡略化しすぎたために出てきた結果である。量子力学では縮退した状態間の相互作用により縮退した状態は分裂する（エネルギーに差が出来る）ため、 $g_0 = 1$ となりエントロピーは絶対 0 度で常に 0 となるのである。

5-2 磁性体のエントロピー

量子力学で基底状態の縮退が解ける例として、常磁性体の問題を考えてみよう。

相互作用のないスピン系

2-5 節で取り上げた常磁性を示すスピン 2 準位系を考えるが、せっかくだからここではカノニカル分布で取り扱ってみよう。最初は相互作用を無視する。

上下 2 方向のスピン磁気モーメントを示す N 個の原子からなる固体を磁束密度 B の中におくと、各原子は $\pm \mu B$ のエネルギーをとる 2 準位系となる。このとき j 番目の原子の分配関数は

$$z_j = \sum_i e^{-\epsilon_i/k_B T} = e^{\mu B/k_B T} + e^{-\mu B/k_B T}$$

である。原子間の相互作用がないとすると、系の自由エネルギーは部分系の自由エネルギーの和として書けるから

$$\begin{aligned}
 F &= \sum_{j=1}^N (-k_B T \log z_j) \\
 &= N k_B T \log (e^{\mu B/k_B T} + e^{-\mu B/k_B T})
 \end{aligned}$$

エントロピーは

$$\begin{aligned}
 S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_B \\
 &= Nk_B \log \left(e^{\mu B/k_B T} + e^{-\mu B/k_B T} \right) - \frac{\mu B}{k_B T} \left(\frac{e^{\mu B/k_B T} - e^{-\mu B/k_B T}}{e^{\mu B/k_B T} + e^{-\mu B/k_B T}} \right) \\
 &= Nk_B \left[\log \left(e^{\mu B/k_B T} + e^{-\mu B/k_B T} \right) - \frac{\mu B}{k_B T} \tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \right]
 \end{aligned}$$

となる。 $k_B T \ll \mu B$ の低温では

$$\begin{aligned}
 S &\cong Nk_B \left[\log \left(e^{\mu B/k_B T} + e^{-\mu B/k_B T} \right) - \frac{\mu B}{k_B T} \tanh \left(\frac{\mu B}{k_B T} \right) \right] \\
 &= Nk_B \left[\log \left(e^{\mu B/k_B T} \right) + \log \left(1 + e^{-2\mu B/k_B T} \right) - \frac{\mu B}{k_B T} \left(\frac{1 - e^{-2\mu B/k_B T}}{1 + e^{-2\mu B/k_B T}} \right) \right] \\
 &\cong Nk_B \left[\frac{\mu B}{k_B T} + e^{-2\mu B/k_B T} - \frac{\mu B}{k_B T} \left(1 - 2e^{-2\mu B/k_B T} \right) \right] \\
 &= Nk_B \left[e^{-2\mu B/k_B T} + \frac{2\mu B}{k_B T} e^{-2\mu B/k_B T} \right] \\
 &\cong \frac{2N\mu B}{T} e^{-2\mu B/k_B T}
 \end{aligned}$$

となる。ここでテラー展開

$$\frac{1-x}{1+x} \cong 1 - 2x$$

を用いた。エントロピーは絶対 0 度で 0 となって熱力学第 3 法則がめでたく成り立っている。

ところが $B=0$ では、エントロピーが温度に依らず

$$S = Nk_B \log 2$$

となり、熱力学第 3 法則が成り立っていない。これは磁場がないときには、各原子の量子状態が 2 重に縮退し、全系の縮退度が 2^N になってしまうためである。この原因はスピン間の相互作用を無視してしまったことにある。

1 次元イジング模型 (スピン間相互作用)

今まで無視してきたスピン間相互作用が働いている場合には、一般に熱力学量を求めることは難しい。しかしいくつかの単純化されたモデルでは解くことが出来る。これを用いてスピン間の相互作用によって熱力学第 3 法則が成り立つようになることを見てみよう。

教科書の図 5-4 (p.141) に、上向きと下向きの 2 方向をとるスピンを有する N 個の原子が 1 次元に並んだ系を示した。隣接するスピンには強磁性相互作用、すなわち隣り合ったスピンの同じ方向を向いている場合にはエネルギーが下がり、互いに逆向きの場合にはエネルギーが上がる相互作用が働いているとする。 i 番目のスピンを s_i で表し、 $s_i = 1$ が上向き、 $s_i = -1$ が下

向きを表すとする、この系のハミルトニアンは

$$H = -J \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1}$$

で表される。このようなモデルを 1 次元**イジング模型**という。

この系の分配関数は、各スピンの上向き・下向きの場合で和をとって

$$Z = \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} \exp \left[\frac{J}{k_B T} \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1} \right]$$

となるが、 $j = J/k_B T$ とおくと

$$Z = \sum_{s_1=\pm 1} \sum_{s_2=\pm 1} \cdots \sum_{s_N=\pm 1} e^{js_1 s_2} e^{js_2 s_3} \cdots e^{js_{N-1} s_N}$$

と書ける。これを計算するために s_1 から順に和をとっていきこう。 s_1 の関係する部分だけを抜き出すと

$$\sum_{s_1=\pm 1} e^{js_1 s_2} = e^{js_2} + e^{-js_2}$$

となり、さらに s_2 の和をとると

$$\begin{aligned} \sum_{s_2=\pm 1} (e^{js_2} + e^{-js_2}) e^{js_2 s_3} &= (e^j + e^{-j}) e^{js_3} + (e^{-j} + e^j) e^{-js_3} \\ &= (e^j + e^{-j}) (e^{js_3} + e^{-js_3}) \end{aligned}$$

となる。このような計算を繰り返すと

$$Z = 2 \left(e^{J/k_B T} + e^{-J/k_B T} \right)^{N-1}$$

が得られる。

これより自由エネルギーとエントロピーは

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \log Z \\ &= -k_B T \log \left[2 \left(e^{J/k_B T} + e^{-J/k_B T} \right)^{N-1} \right] \\ &= -k_B T \left[\log 2 + (N-1) \log \left(e^{J/k_B T} + e^{-J/k_B T} \right) \right] \\ &\cong -N k_B T \log \left(e^{J/k_B T} + e^{-J/k_B T} \right), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S &= -\frac{dF}{dT} \\
 &\cong \frac{d}{dT} \left[Nk_B T \log \left(e^{J/k_B T} + e^{-J/k_B T} \right) \right] \\
 &= Nk_B \log \left(e^{J/k_B T} + e^{-J/k_B T} \right) + Nk_B T \left(-\frac{J}{k_B T^2} \right) \frac{e^{J/k_B T} - e^{-J/k_B T}}{e^{J/k_B T} + e^{-J/k_B T}} \\
 &= Nk_B \left[\log \left(e^{J/k_B T} + e^{-J/k_B T} \right) - \frac{J}{k_B T} \tanh \left(\frac{J}{k_B T} \right) \right]
 \end{aligned}$$

となる。

$J \gg k_B T$ の低温では

$$\begin{aligned}
 S &\cong Nk_B \left[\log \left(e^{J/k_B T} \right) + \log \left(1 + e^{-2J/k_B T} \right) - \frac{J}{k_B T} \left(1 - 2e^{-2J/k_B T} \right) \right] \\
 &\cong Nk_B \left[\frac{J}{k_B T} + e^{-2J/k_B T} - \frac{J}{k_B T} \left(1 - 2e^{-2J/k_B T} \right) \right] \\
 &\cong Nk_B \left[e^{-2J/k_B T} + \frac{2J}{k_B T} e^{-2J/k_B T} \right] \\
 &\cong \frac{2NJ}{T} e^{-2J/k_B T}
 \end{aligned}$$

となり、

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

である。相互作用を考慮したことにより熱力学第 3 法則が成り立つようになったのである。

内部磁場

前項のエントロピーを相互作用のないスピン系の結果と見比べると、 J を μB で置き換えたものになっている。このことは J が磁場と同様な効果を有していることを示している。相互作用を磁場に見立てたものを**内部磁場**という。

断熱消磁

常磁性体の基礎がわかったので、これを用いた重要な冷却技術である**断熱消磁**について学ぼう。この技術は液体ヘリウムを用いて到達できる数 mK できる温度よりも低い極低温を実現するために用いられる。

外から熱が流入しないような装置を用いて磁性体を磁場 B_1 中に置き、断熱条件で磁場を B_2 に減少させる。2-4 節で見たとおり、断熱条件のもとではエントロピーは一定に保たれるから、初めと終わりの温度をそれぞれ T_1, T_2 とすると

$$S(T_1, B_1) = S(T_2, B_2)$$

が成り立つ。問題を簡単にするためにスピン間に相互作用のない常磁性体の場合を考えると、エントロピーは

$$S = Nk_B \left[\log(e^{\mu B/k_B T} + e^{-\mu B/k_B T}) - \frac{\mu B}{k_B T} \tanh\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \right]$$

であるから、これは B/T の関数になっていることがわかる。従って最初と最後のエントロピーが等しくなるためには

$$\frac{B_1}{T_1} = \frac{B_2}{T_2}$$

すなわち

$$T_2 = \frac{B_2}{B_1} T_1 < T_1$$

となり、スピン系の温度が T_2 まで下がることがわかる。

この式が $B=0$ でも成り立てば温度は絶対 0 度になるはずだが、実際にはスピン間の相互作用などのために、 $B=0$ でも有限な磁場が印可されているのと同様の効果（内部磁場 B_{int} ）が存在し、

$$T_0 = \frac{B_{\text{int}}}{B_1} T_1$$

までしか温度を下げるできない。