

2004 年 5 月

担当 固体量子工学講座

土家 琢磨

2-4 熱と仕事

本節では、孤立系という条件を少し緩めて、**外部とのエネルギーのやりとり**によって生じる、理想気体の状態の変化について見てみよう。エネルギーは**熱**および**仕事**の形で得やりとりされる。これを通して、**理想気体の状態方程式**、及び**定積・定圧比熱**が導かれる。

熱の出入りと温度

理想気体では、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。(量子準位のエネルギーに上限がある系では、これが成り立たない場合もある。) 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エントロピー S は体積 V にも依存するので、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、熱力学で行ったように、 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。

気体の体積を一定にしたままエネルギーを変えるために、気体容器を暖めたり冷やしたりすることは、日常的に経験しているだろう。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、上の式から

$$q = \Delta E = T \Delta S$$

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、たとえばその体積を変えればエネルギーが変化する。

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、符号は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

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

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

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いうことは、**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 $\blacklozenge(J\blacklozenge\blacklozenge)$ 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ので、不都合である。）

エンタルピーの全微分は

$$dH = dE + pdV + Vdp$$

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して行うので

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v$$

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 といい、

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

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。

2-5 局在した粒子系への応用

ミクロカノニカル分布に関する例題として、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。2 準位系の問題は、さらに**常磁性体**の問題に発展してゆく。これらの問題では、理想気体の問題とは異なって構成粒子が空間的に局在している（位置が決まっている）。

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には 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、量子力学で考えると運動エネルギーは大きくなっている。というのはフーリエ変換の考え方に従い、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。この場合でも運動エネルギーは 0 にならず、粒子は静止せずに運動している。このような運動を**零点振動**という。

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しても上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

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_0 - \frac{\Delta\varepsilon}{2},$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_0 + \frac{\Delta\varepsilon}{2}$$

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 $\varepsilon_1 = -\mu B, \varepsilon_2 = \mu B$ と置けばよい。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

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

$$\chi = \frac{N\mu^2}{k_{\text{B}}T}$$

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

■ エネルギーと粒子数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

■ 量子力学との関連

➤ 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

調和振動子の集合：温度とエネルギーの関係、比熱

2準位系：温度とエネルギーの関係、比熱の導出

■ 問題の解き方のパターン

エネルギーと粒子数が一定の孤立系の場合

1. 取り得る量子状態の数 W を求める。
(ここで工夫が必要な場合が多い。)
2. エントロピー $S = k_B \log W$ を計算する。
(場合によっては、スターリングの公式を使ったりする。)
3. $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$ を使って E と T との関係を得る。