

# あもんノート

ユークリッド幾何学、ニュートン力学から、相対論、量子論、素粒子論、宇宙論、そして超ひも理論まで、理論物理学を簡潔にかつ幅広く網羅したノートです。TOP へは下の URL をクリックして行けます。専用の画像掲示板で、ご意見、ご質問等も受け付けております。

<http://amonphys.web.fc2.com/>

# 目次

第23章 統計力学	3
23.1 等重率の原理とミクロカノニカル分布	3
23.2 熱力学第1法則	3
23.3 熱力学第2法則	5
23.4 クラウジウスの不等式と熱機関	6
23.5 カノニカル分布	7
23.6 固体のモデル	9
23.7 プランク分布	11
23.8 黒体放射	13
23.9 グランドカノニカル分布	14
23.10 フェルミ分布とボーズ分布	14
23.11 ボルツマン分布	16
23.12 理想気体	17
23.13 2原子分子	18
23.14 マイヤーの関係式と比熱比	21
23.15 縮退の強い系	22
23.16 白色矮星	24
23.17 相対論的なフェルミ気体	25

## 第23章 統計力学

統計力学の基礎に関するまとめです。真空の光速  $c$ , ディラック定数  $\hbar$ , ボルツマン定数  $k_B$ , アボガドロ定数  $N_A$  を 1 とする自然単位系を用います。厳密性を欠く古典論による考察をいっさい割愛することで、端的に説明します。具体的な系として、固体、電磁場(黒体放射)、理想気体、金属内の自由電子、白色矮星、および相対論的なフェルミ気体について触れます。

### 23.1 等重率の原理とミクロカノニカル分布

他の系と物理的な接触を持たない系を孤立系といいます。孤立系において許される微視的状态は、いずれも等しい確率をもって実現されると考えられ、これを等重率の原理といいます。その証明については色々と議論されていますが、いずれにしても簡単ではありません。ここでは等重率の原理を認め話を進めていくことにします。

ある孤立系を考えると、そこにはいくつかの巨視的な保存量が存在します。それはエネルギー  $E$  であったり、体積  $V$  であったり、粒子数  $N$  であったりします。エネルギー以外の保存量を集合的に  $X$  と書くことにしましょう。このような保存量  $E, X$  がある値に定まった微視的状态の総数を  $W(E, X)$  と書いて、熱力学的重率といいます。そうすると、等重率の原理から、そのような微視的状态の1つが実現される確率は、

$$P = \frac{1}{W(E, X)}$$

と書けます。これをミクロカノニカル分布といいます。

### 23.2 熱力学第1法則

熱力学的重率の対数：

$$S(E, X) = \log W(E, X)$$

で  $S$  を定義し、これをエントロピーといいます。また、

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

で  $T$  を定義し、これを温度といいます。さらに、エネルギーとは別の保存量  $X$  に対して、

$$-\frac{Y}{T} = \frac{\partial S}{\partial X}$$

で  $Y$  を定義し、これを保存量  $X$  の熱力学的共役といいます。これらから、

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial X} dX = \frac{1}{T} dE - \frac{Y}{T} dX \quad \therefore dE = TdS + YdX$$

ですが、いま、

$$dQ = TdS$$

で系が得た微小な熱量を定義すると、

$$dE = dQ + YdX$$

となります。これを熱力学第1法則といいます。

例えば、体積  $V$  の熱力学的共役を  $-p$ 、粒子数  $N$  の熱力学共役を  $\mu$  とおき、他に巨視的保存量がないとすると、熱力学第1法則は、

$$dE = dQ - pdV + \mu dN$$

となります。エネルギー保存の観点から、 $p$  は圧力、 $\mu$  は化学ポテンシャルという意味になります。また、熱量  $dQ$  は微視的なエネルギーの流入量を意味することになります。

系が得る熱量  $dQ$ 、系の温度  $T$  に対し、

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

をその系の熱容量といいます。また、特に系が粒子(分子)だけから成り、系の粒子数が  $N$  のとき、

$$c = \frac{C}{N} = \frac{1}{N} \frac{dQ}{dT}$$

をその系の比熱といいます。熱容量や比熱は無次元量になります。

(余談) ボルツマン定数  $k_B$  とアボガドロ定数  $N_A$  を1とする自然単位系では、

$$1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K} \sim 8.314 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)} \sim 1$$

であることに注意(物理定数表参照)。  $N_A = 1$  としているので、物質量(モル数)と粒子数(分子数)が等価になることにも注意。

### 23.3 熱力学第2法則

2つの系が接触している場合を考え、それぞれの系の熱力学的重率を  $W_1(E, X)$ ,  $W_2(E, X)$  と書きます。ただし最低でもエネルギーのやりとりはあるものとし、他の保存量のうち、相互作用のあるものを  $X$  とします。また、これらの系は全体として孤立系であるとしします。

そうすると、エネルギー  $E$  と保存量  $X$  が、それぞれ  $(E_1, X_1)$ ,  $(E_2, X_2)$  に分配される確率は、等重率の原理から、

$$W_1(E_1, X_1)W_2(E_2, X_2) = e^{S_1(E_1, X_1) + S_2(E_2, X_2)}$$

に比例します。ここで  $E_1 + E_2 = \text{一定}$ ,  $X_1 + X_2 = \text{一定}$  です。上式からエントロピーの和  $S = S_1 + S_2$  が最大になる分配が実現されやすいわけですが、特に系が大きい場合、確率のピークは非常に鋭くなるので、そのような分配の実現はほぼ確かです。このことは、系の接触により、エントロピーの総和が時間的に増大する一方であることを意味しています。この性質を熱力学第2法則といいます。

式で書けば、

$$dS = dS_1 + dS_2 \geq 0.$$

微分は時間的な変化分を意味します。等号が成立する場合は、外部に影響を与えることなく系が元に戻る事が可能で、可逆変化と呼ばれます。そうでない場合は不可逆変化と呼ばれます。

特に  $S$  が最大になった平衡状態を考えると、分配の仮想的変化に対し、

$$dS_1 + dS_2 = 0 \quad \therefore \frac{\partial S_1}{\partial E_1} dE_1 + \frac{\partial S_1}{\partial X_1} dX_1 + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} dE_2 + \frac{\partial S_2}{\partial X_2} dX_2 = 0.$$

ここで全体が孤立系であることに注意し、 $dE_2 = -dE_1$ ,  $dX_2 = -dX_1$  であることを用いると、

$$\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dE_1 + \left( -\frac{Y_1}{T_1} + \frac{Y_2}{T_2} \right) dX_1 = 0$$

を得ます。 $dE_1, dX_1$  は任意の仮想変化ですから、

$$T_1 = T_2, \quad Y_1 = Y_2$$

です。すなわち平衡状態においては、2系の温度と、相互作用のある保存量の熱力学的共役が一致することになります。体積  $V$  のやりとりがある場合は圧力  $p$  が、粒子数  $N$  のやりとりがある場合は化学ポテンシャル  $\mu$  が、2系の間で一致するわけです。

十分に大きい系で、温度、圧力、化学ポテンシャルなどが一定と考えられる平衡系を熱浴といいます。

[例題] 温度  $T_1$ , 熱容量が一定値  $C$  の物体を温度  $T_2$  の熱浴にさらし、物体の温度が  $T_2$  になるまで放置したとき、系全体のエントロピーはどれだけ変化するか?

[解] 物体が微小時間に得る熱量を  $dQ$ , 物体の各時刻の温度を  $T$ , エントロピーを  $S$  とすると、 $dQ = TdS = CdT$ . よってこの過程で物体が得るエントロピーは、

$$\Delta S = \int \frac{dQ}{T} = C \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = C \log \frac{T_2}{T_1}.$$

一方、熱浴が得るエントロピーは、熱浴の温度が一定値  $T_2$  であることに注意して、

$$\Delta S_{\text{熱浴}} = - \int \frac{dQ}{T_2} = - \frac{C}{T_2} \int_{T_1}^{T_2} dT = C \left( \frac{T_1}{T_2} - 1 \right).$$

よって系全体のエントロピー変化量は、

$$\Delta S + \Delta S_{\text{熱浴}} = C \left( \frac{T_1}{T_2} - \log \frac{T_1}{T_2} - 1 \right). \quad [\text{解終}]$$

$T_1 < T_2$  にせよ  $T_1 > T_2$  にせよ、上式の値は正になります。これは異なる温度の系の熱的接触による変化が不可逆変化であることを意味しています。

## 23.4 クラウジウスの不等式と熱機関

熱量の定義は  $dQ = TdS$  だったので、一般に2系の接触において、熱力学第2法則は、

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} \geq 0$$

と書くことができます。これをクラウジウスの不等式といいます。単純な熱的接触なら  $dQ_1 + dQ_2 = 0$  ですが、ここではそうでない場合を考えます。

熱エネルギーを力学的な仕事に変える装置を、一般に熱機関といいます。熱機関は気体などの物質をピストンのついたシリンダーに封じることで実現されます。いま、熱機関を通じて、図 23.1 のように熱浴 1 (温度  $T_1$ ) から熱浴 2 (温度  $T_2$ ) に熱を流し、その熱の一部を仕事に変えることを考えます。熱機関があるサイクルで元の状態に戻るとすると、その間に熱浴 1 が放出した熱量を  $Q_1 \geq 0$ , 熱浴 2 が吸収した熱量を  $Q_2 \geq 0$  として、クラウジウスの不等式は、

$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0$$

を与えます。一方、この間に得られる仕事量を  $W$  とすると、エネルギーの保存から、

$$W = Q_1 - Q_2.$$

これらから、

$$\frac{W}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

を得ます。 $W/Q_1$  を熱効率といいます<sup>(\*)</sup>。

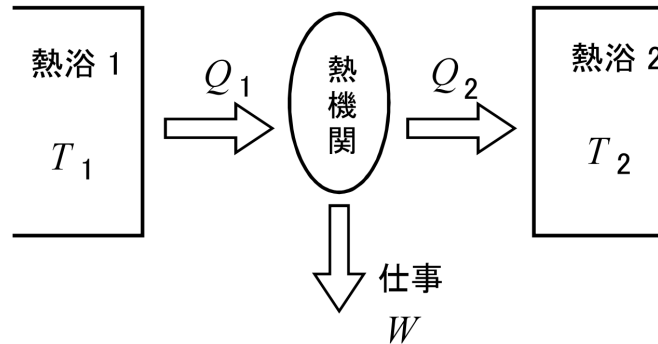


図 23.1: 熱機関

上式から、 $W = 0 \Rightarrow T_1 \geq T_2$  ですが、これは、

「外部への影響なしに熱が低温部から高温部に流れることはない」

ということを意味し、クラウジウスの原理と呼ばれます。また、同様に上式から、 $W/Q_1 < 1$ . すなわち  $W < Q_1$  なので、

「外部への影響なしに熱が仕事に変わることはない」

ということがわかり、これはトムソンの原理と呼ばれます。ここでの外部は熱浴 2 を意味しています。

これら 2 つの命題は、熱力学第 2 法則 (エントロピー増大則) のわかりやすい表現になっています。ちなみに低温部から高温部に熱を流すことは、 $W < 0$ , すなわち作業物質に仕事をすることで実現でき、これはエアコンの仕組みです。

(\*注) 等号成立は可逆変化の場合で、異なる温度の系を接触させない準静的な等温過程および断熱過程のみから成るカルノーサイクルがこれに相当します。多くの初等的な熱力学の教科書ではカルノーサイクルを元にクラウジウスの不等式および第 2 法則が論じられますが、このような帰納的説明は複雑になりがちです。いずれにせよ第 2 法則は統計力学によって初めてきちんと理解できるものであり、初等的熱力学の段階でゴチャゴチャと論じるのはあまり有益ではないでしょう。

## 23.5 カノニカル分布

次に、熱浴と接触する系を考えましょう。ただし接触においてやりとりされるのはエネルギーだけで、全体が孤立系であるとします。いま、系全体のエネルギー

を  $E_t$ , 考えている系のエネルギーを  $E$  とすると、熱浴のエネルギーは  $E_t - E$  となり、熱浴のエントロピーは、

$$\begin{aligned} S(E_t - E) &= S(E_t) - \frac{\partial S}{\partial E} E + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} E^2 + \dots \\ &= S(E_t) - \frac{E}{T} + \frac{1}{2!} \frac{\partial(1/T)}{\partial E} E^2 + \dots \end{aligned}$$

$T$  は熱浴の温度です。熱浴は十分大きいので  $T$  は一定で、 $\partial(1/T)/\partial E$  は 0 とみなされ、同様に  $\dots$  も全て 0 と考えられます。よって、熱浴の熱力学的重率は、

$$W(E_t - E) = e^{S(E_t - E)} \propto e^{-E/T}.$$

平衡状態においては考えている系の温度も  $T$  になるので、一般に、温度  $T$  の系において、エネルギーが  $E_i$  の微視的状态  $i$  が実現する確率は、

$$P_i = e^{-\beta E_i} / Z$$

となり、これをカノニカル分布といいます。ここで、

$$\beta = \frac{1}{T}, \quad Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

です。規格化因子  $Z$  は分配関数と呼ばれます。温度の逆数  $\beta$  は主に計算を容易にする理由で導入しました。

分配関数  $Z$  は、状態和をエネルギー  $E$  による和と熱力学的重率に分解し、

$$Z = \sum_E W(E) e^{-\beta E} = \sum_E e^{S(E) - \beta E}$$

と表すこともできます。特に系が大きい場合は、エネルギーの関数  $e^{S(E) - \beta E}$  のピークは非常に鋭くなるため、実現される系のエネルギーを  $E$  として、

$$Z \sim e^{S(E) - \beta E}$$

と近似されます。

分配関数  $Z$  が計算されると、そこから温度  $T$  における系のエネルギー、および熱力学的共役を求めることができます。実際、エネルギーは、

$$E = \sum_i E_i P_i = \sum_i E_i e^{-\beta E_i} / Z = - \frac{\partial Z}{\partial \beta} / Z = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log Z.$$

熱力学的共役は、

$$Y = \sum_i Y_i P_i = \sum_E \left( -T \frac{\partial S}{\partial X} \right) e^{S - \beta E} / Z = -T \frac{\partial Z}{\partial X} / Z = - \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial X} \log Z$$



により計算されます。

(余談) カノニカル分布の式から、温度  $T$  の物理的意味がわかります。エネルギーが高い状態は一般に実現されにくいわけですが、温度が高い程その傾向が緩められ、エネルギーの高い状態もまあまあ実現するわけです。これは風で舞い上がる塵に似ています。温度は系をかき乱す風の強さみたいなものだと考えてもいいでしょう。また、分配関数を、

$$Z = e^{-\beta F}$$

とおいたとき、 $F$  をヘルムホルツの自由エネルギーといいます。孤立系においてエントロピー  $S$  の総和が増加する一方であったのに対し、等温系においては自由エネルギー  $F$  の総和が減少する一方であることが証明できます。しかし熱平衡系だけを論じる限りにおいては、このような熱力学関数はあまり重要ではないので、説明を省きます。定義くらいは知っておいた方がいいでしょう。 $Z \sim e^{S-\beta E}$  より、

$$F \sim E - TS$$

と近似されます。

## 23.6 固体のモデル

簡単な例として、分子数  $N$  の固体(結晶)を考えましょう。それは角振動数  $\omega$  の調和振動子が  $3N$  個あるモデルで近似でき、これをアインシュタイン模型といいます。

角振動数  $\omega$  の調和振動子のエネルギーは、量子論によれば、基底状態のエネルギーを原点にとって  $\omega n$  ( $n = 0, 1, \dots$ ) でした。 $i$  番目の振動子の量子数を  $n_i$  と書けば、系の微視的状态は  $(n_1, n_2, \dots, n_{3N})$  という数の組で表されるので、分配関数は、

$$Z = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\beta \sum_i \omega n_i} = \prod_{i=1}^{3N} \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta \omega n_i} = (1 - e^{-\beta \omega})^{-3N}.$$

よって、系のエネルギーは、

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = \frac{3N\omega}{e^{\beta\omega} - 1}$$

のように温度の関数で表されます。また、比熱は、固体の体積がほとんど変化しないものと考え、

$$c = \frac{1}{N} \frac{dE}{dT} = \frac{1}{N} \frac{d(1/T)}{dT} \frac{dE}{d\beta} = \frac{3\omega^2 e^{\omega/T}}{T^2 (e^{\omega/T} - 1)^2}$$

と計算されます。グラフを図 23.2 に示します。

特に高温では、

$$c \sim 3 \quad (\sim 24.9 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol}))$$

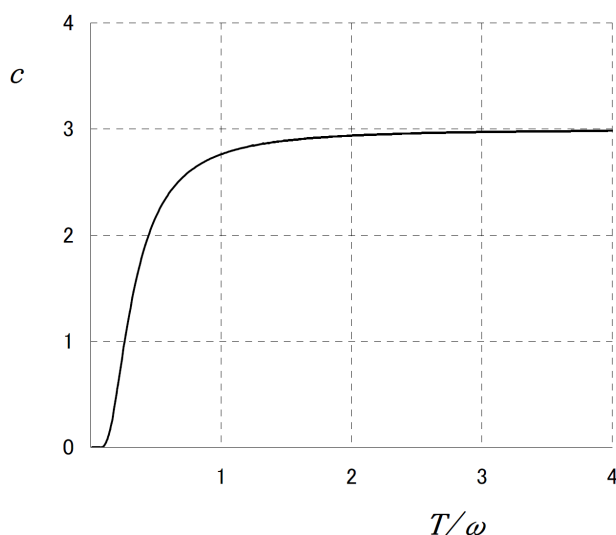


図 23.2: アインシュタイン模型の熱容量

と近似され、これはデュロン・プティの法則と呼ばれ、多くの固体でおおよそ成り立つことが確かめられています。

ちなみにアインシュタイン模型は低温であまり精度が良くなく、固体を弾性体として取り扱ったデバイ模型の方が良い精度を与えることが知られています。デバイ模型はやや複雑なので、ここでは説明を割愛します。デバイ模型もアインシュタイン模型も、低温で  $C \rightarrow 0$  となる結果は同じですが、その落ち方が微妙に異なり、デバイ模型の方がより正確なのです。

$Z = (1 - e^{-\beta\omega})^{-3N} \sim e^{S(E) - \beta E}$  から、アインシュタイン模型のエントロピーの近似式は、

$$S(E) \sim \beta E - 3N \log(1 - e^{-\beta\omega})$$

と書けますが、 $E = 3N\omega/(e^{\beta\omega} - 1)$  を用いて  $\beta$  を消去すると、

$$S(E) \sim 3N \log \frac{(x+1)^{x+1}}{x^x}, \quad x = \frac{E}{3N\omega}$$

と整理されます。グラフを図 23.3 に示します。

(余談)  $M$  個の区別されないボールを  $A$  人に分け与える場合の数は、 $M$  個のボールと  $(A-1)$  枚のしきいを一列に配置する場合の数と同じで、 ${}_{M+A-1}C_{A-1}$  です (重複組合せ)。このことに注意すると、アインシュタイン模型のエントロピーの厳密式は、

$$S(E) = \log W(E) = \log \frac{(M+3N-1)!}{M! (3N-1)!}, \quad M = \sum_i n_i = \frac{E}{\omega}$$

ですが、 $N, M$  が非常に大きいときは、スターリングの式:  $\log n! \sim n \log n - n$  に注意して (関数論と応用数学の章参照)、上の近似式と一致することが確かめられるでしょう。

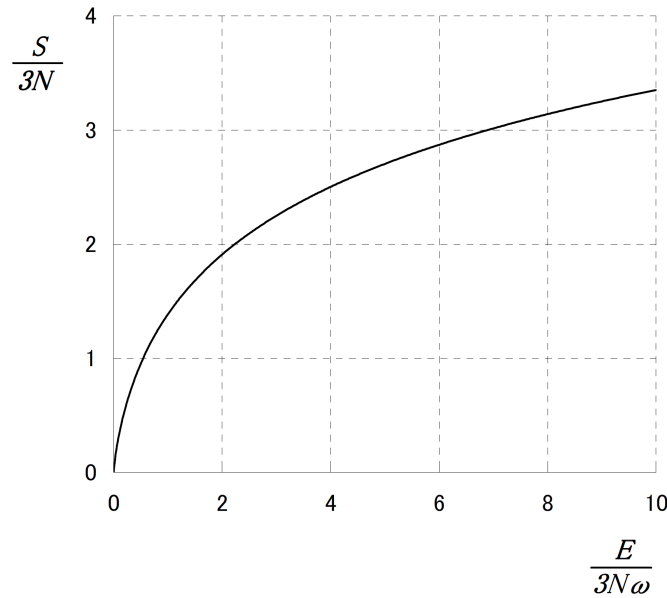


図 23.3: アインシュタイン模型のエントロピー

## 23.7 プランク分布

もう1つ簡単な例として、温度  $T$  で熱平衡状態にある電磁場 (光子) の系を考えてみましょう。

各量子状態  $i$  におけるエネルギーを  $\epsilon_i$ , その状態にある光子の個数を  $n_i$  とすると、分配関数は、

$$Z = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \cdots e^{-\beta \sum_i \epsilon_i n_i} = \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i n_i} = \prod_i (1 - e^{-\beta \epsilon_i})^{-1}.$$

よって、

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z = \sum_i \frac{\epsilon_i}{e^{\beta \epsilon_i} - 1}.$$

一方、一辺の長さが  $L$  の箱の中で考えると、可能な波数ベクトルは、

$$\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = \frac{\pi}{L} (n_x, n_y, n_z)$$

であり、 $n_x, n_y, n_z$  はそれぞれ正の整数です。よって、光子のスピン自由度を  $g$  として、

$$\sum_i = g \int_{n_i > 0} d^3 \mathbf{n} = g \left( \frac{L}{\pi} \right)^3 \int_{k_i > 0} d^3 \mathbf{k} = \frac{gV}{(2\pi)^3} \int d^3 \mathbf{k}.$$

ここで  $V = L^3$  は系の体積です。また、最後の变形では被積分関数が  $|\mathbf{k}|$  だけの関数であることを仮定しました。この関係式は、一般に  $(3+3)$  次元の古典的な位相空間が、量子論によって  $(2\pi)^3 = h^3$  の単位に離散化されることを意味しています ( $h = 2\pi$  はプランク定数)。

光子においては  $\epsilon_i = |\mathbf{k}| = \omega$  (角振動数)。また、 $g = 2$  ですから、

$$E = \frac{V}{4\pi^3} \int d^3\mathbf{k} \frac{|\mathbf{k}|}{e^{\beta|\mathbf{k}|} - 1} = \frac{V}{\pi^2} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\omega} - 1}$$

を得ます。これをプランクの放射法則、あるいはプランク分布といい、量子論発見のきっかけになった有名な式です (図 23.4)。

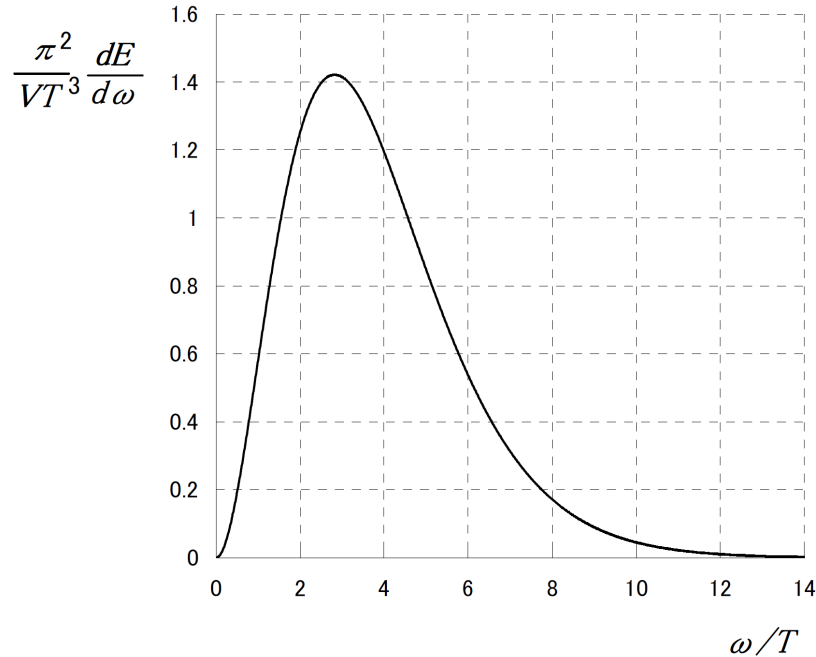


図 23.4: プランク分布

積分公式、

$$\int_0^\infty dt \frac{t^{x-1}}{e^t - 1} = \zeta(x)\Gamma(x) \quad \text{および} \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$$

(ゼータ関数の章参照) に注意して積分を実行すれば、

$$E = \frac{\pi^2}{15} VT^4$$

を得ます。これをステファン・ボルツマンの法則といいます。

同様に電磁場 (光子) の圧力は、

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \log Z = -\frac{1}{\pi^2\beta} \int_0^\infty d\omega \omega^2 \log(1 - e^{-\beta\omega})$$

と書けますが、部分積分を行うと上の積分公式に帰着し、

$$p = \frac{\pi^2}{45} T^4$$

となります。  $E = 3pV$  という関係がわかります。

(余談)  $E = (\pi^2/15)VT^4$  の右辺は、次元解析からわかるように、SI では  $k_B^4/(\hbar c)^3$  の因子が付きます。  $\hbar \rightarrow 0$  で  $E$  が発散してしまうことに注意。すなわち古典論的には有限温度の電磁場のエネルギー密度は無限大という結果になり、このことが量子論以前に問題になっていたわけです。プランクは実験に合う分布式を見つけ、光量子仮説を提唱しました。これは歴史上最初に発見された量子効果です。ただしプランク分布の式の分母に  $-1$  が必要であることを見つけたのはプランクの助手であったといわれています。

## 23.8 黒体放射

次に温度  $T$  の物体表面から放射される電磁波の強度を考えてみましょう。

プランク分布の式から、単位波数空間体積あたりの電磁波のエネルギー密度が、

$$\frac{1}{V} \frac{dE}{d^3\mathbf{k}} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{|\mathbf{k}|}{e^{\beta|\mathbf{k}|} - 1}$$

であること、また、波数ベクトル  $\mathbf{k}$  の光子の速度が  $\mathbf{k}/|\mathbf{k}|$  であることに注意すると、微小時間  $dt$  に物体表面の微小断面積  $dS$  を通過する電磁波のエネルギーは、

$$dE = \int_{\mathbf{k} \cdot d\mathbf{S} > 0} d^3\mathbf{k} \frac{1}{4\pi^3} \frac{|\mathbf{k}|}{e^{\beta|\mathbf{k}|} - 1} \left( \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} dt \right) \cdot d\mathbf{S}$$

と書けます。よって温度  $T$  の物体表面において、単位時間単位断面積あたりを通過する電磁波のエネルギー、すなわち電磁波の放射強度は、

$$\begin{aligned} I &= \frac{dE}{dt|d\mathbf{S}|} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{k_z > 0} dk_x \wedge dk_y \wedge dk_z \frac{k_z}{e^{\beta|\mathbf{k}|} - 1} \\ &= \frac{2\pi}{4\pi^3} \int_0^\infty d\omega \int_0^{\pi/2} d\theta \omega^2 \sin\theta \frac{\omega \cos\theta}{e^{\beta\omega} - 1} \\ &= \frac{1}{4\pi^2} \int_0^\infty d\omega \frac{\omega^3}{e^{\beta\omega} - 1} = \frac{\pi^2}{60} T^4 \end{aligned}$$

と計算され、これもステファン・ボルツマンの法則と呼ばれます。

一般には物体表面からは反射光なども出るわけですが、ここではこれを含まない純粹に熱的に放射される電磁波だけを考慮していることに注意してください。光を反射しない理想的物体を黒体と呼ぶため、ここでの電磁放射は黒体放射とも呼ばれます。

(余談) 地球における太陽からの電磁放射の強さは、  $I \sim 1.37 \times 10^3 \text{ W/m}^2 \sim 2.19 \times 10^{-7} \text{ eV}^4$  であり、太陽定数と呼ばれます。また、太陽の視直径は  $\theta \sim 0.53^\circ \sim 9.25 \times 10^{-3}$  (ラジアン)。よって、地球の軌道半径を  $r$ 、太陽の半径を  $R$ 、太陽の表面温度を  $T$  とすると、ステファン・ボルツマンの法則から、  $4\pi r^2 I = 4\pi R^2 (\pi^2/60) T^4$ 。また、  $2R/r \sim \theta$  なので、これらから  $T \sim 0.50 \text{ eV} \sim 5.8 \times 10^3 \text{ K}$  を得るでしょう。すなわち太陽の表面温度はおおよそ  $5800 \text{ K}$  であることがわかります。

## 23.9 グランドカノニカル分布

再び熱浴と接触する系を考えます。ただし今度は、エネルギーだけでなく、粒子数もやりとりするものとしします。全体の粒子数を  $N_t$ , 考えている系の粒子数を  $N$  とすると、熱浴の熱力学的重率は、

$$\begin{aligned} W(E_t - E, N_t - N) &= e^{S(E_t - E, N_t - N)} \\ &= e^{S(E_t, N_t) - (\partial S / \partial E)E - (\partial S / \partial N)N} \propto e^{-\beta(E - \mu N)} \end{aligned}$$

となるので、エネルギーが  $E_i$  で粒子数が  $N_i$  であるような微視的状态  $i$  が実現する確率は、

$$P_i = e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} / \Xi$$

となり、これをグランドカノニカル分布といいます。ここで、

$$\Xi = \sum_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} = \sum_{N, E} e^{S(E, N) - \beta E + \beta \mu N} \sim e^{S(E, N) - \beta E + \beta \mu N}$$

は大分配関数と呼ばれます。大分配関数における状態和  $\sum_i$  は、粒子数を固定しなくて良いのが特徴です。大分配関数は温度  $T$  と化学ポテンシャル  $\mu$  の関数です。粒子数、エネルギー、他の熱力学的共役はそれぞれ次のように得られます。

$$N = \sum_i N_i P_i = \sum_i N_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} / \Xi = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} / \Xi = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi,$$

$$E = \sum_i E_i P_i = \sum_i E_i e^{-\beta(E_i - \mu N_i)} / \Xi = -\frac{\partial \Xi}{\partial \beta} / \Xi + \mu N = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \Xi + \mu N,$$

$$Y = \sum_i Y_i P_i = \sum_{N, E} \left( -T \frac{\partial S}{\partial X} \right) e^{S - \beta E + \beta \mu N} / \Xi = -T \frac{\partial \Xi}{\partial X} / \Xi = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial X} \log \Xi.$$

## 23.10 フェルミ分布とボーズ分布

一般に量子状態  $i$  のエネルギーが  $\epsilon_i$  で与えられる場合、大分配関数は、量子状態  $i$  に入っている粒子数を  $n_i$  と考えて、

$$\Xi = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots e^{-\beta(\sum_i \epsilon_i n_i - \mu \sum_i n_i)} = \prod_i \sum_{n_i} e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)n_i}$$

ですが、フェルミオンにおいては  $n_i \in \{0, 1\}$ , ボゾンにおいては  $n_i \in \{0, 1, \dots\}$  であることに注意して和をとると、

$$\Xi = \prod_i (1 \pm e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)})^{\pm 1}$$

となります。複号上はフェルミオン、下はボゾンの場合です。よって粒子数は、

$$N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1}$$

となるので、量子状態  $i$  に入る粒子数 (その平均) は、

$$n_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1}$$

であるとわかります。複号上をフェルミ分布、下をボーズ分布といいます。系の粒子数  $N$  が一定の場合は、化学ポテンシャル  $\mu$  は媒介変数とみなされ、 $N = \sum_i n_i$  により決まるものと考えます。

フェルミ分布、ボーズ分布のグラフを図 23.5 に示します。  $T$  と書いた線分は温度の大きさを意味しています。粒子数が大きく変化するのは温度と同スケールのエネルギーの幅においてであることがわかります。グラフにおいて、基底状態のエネルギー  $\epsilon_0$  がどこにあるかを考えてみてください。

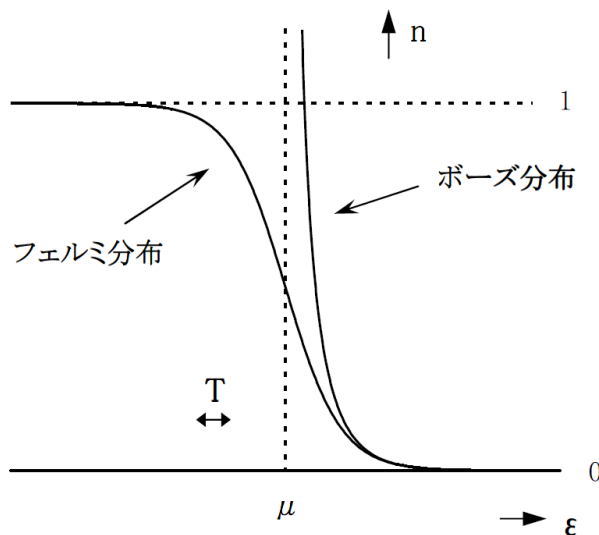


図 23.5: フェルミ分布とボーズ分布

ボゾンの場合、任意の量子状態  $i$  について  $\mu < \epsilon_i$  が満たされる必要があります、よって  $\mu < \epsilon_0$  です。一方、フェルミオンの場合このような制限はなく、特に低温もしくは高密度な系では  $\epsilon_0 < \mu$  が実現し、このような系は“縮退している”と形容されます。縮退した系ではエネルギーの低い準位がびっしりとつまってしまい、その準位にある粒子はパウリ排他律により遷移することをほとんど禁止されるため、熱力学的な自由度を無視できることとなります。

例えば、物質内の電子がこれにあたり、このため物質内の電子は熱容量にほとんど寄与しません。これは縮退していないと考えられる気体の系との大きな差であり、熱力学視点からは自由電子は自由ではないわけです。固体の熱容量が単

純なアインシュタイン模型でも上手く説明できる理由がここにあります (詳しくは後述)。

温度  $T$  が 0 のとき、フェルミ分布は階段状になり、

$$n_i = \begin{cases} 1 & (\epsilon_i < \mu) \\ 0 & (\mu < \epsilon_i) \end{cases} \quad \text{よって } N = \sum_i n_i = \sum_{i: \epsilon_i < \mu} 1$$

ですが、このときの  $\mu$  をフェルミポテンシャルといいます。すなわちフェルミポテンシャルを  $\mu_F$  とすると、

$$N = \sum_{i: \epsilon_i < \mu_F} 1$$

です。

## 23.11 ボルツマン分布

基底状態のエネルギー  $\epsilon_0$  が化学ポテンシャル  $\mu$  より十分大きく、 $e^{\beta(\epsilon_0 - \mu)} \gg 1$  であるとき、任意の量子状態  $i$  について  $e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \gg 1$  がいえるので、フェルミ分布とボーズ分布は、どちらも、

$$n_i = e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \quad (\ll 1)$$

と近似され、これをボルツマン分布といいます。

このとき大分配関数は、フェルミオン、ボゾン、どちらにおいても、

$$\Xi = \prod_i (1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)})$$

となるので、

$$\log \Xi = \sum_i \log(1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}) = \sum_i e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} = \sum_i n_i = N$$

という関係がわかります。よって、系のエネルギーと熱力学的共役は、

$$E = -\frac{\partial N}{\partial \beta} + \mu N, \quad Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial N}{\partial X}$$

で求められることになります。エネルギーの式は、 $N$  が必ず  $e^{\beta\mu}$  の因子を持つので、

$$E = -e^{\beta\mu} \frac{\partial}{\partial \beta} N e^{-\beta\mu}$$

と変形しておいた方が便利です。



## 23.12 理想気体

準備がととのったところで、質量  $m$  の単原子分子  $N$  個から成る理想気体を考えましょう。理想気体は分子同士の相互作用が無視できる気体のことです。単原子分子の気体には、ヘリウム、ネオン、アルゴンなどの希ガスがあります。

非相対論的近似、およびボルツマン分布の近似が使えるものとする、

$$n(\mathbf{k}) = e^{\beta\mu} e^{-\beta|\mathbf{k}|^2/(2m)}.$$

ここで  $k$  は気体分子の運動量 (波数ベクトル) です。分子数は、

$$N = \frac{gV}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} n(\mathbf{k}) = e^{\beta\mu} gV \left( \frac{m}{2\pi\beta} \right)^{3/2}.$$

ここで  $g$  は分子の内部自由度です。系のエネルギーは、

$$E = -e^{\beta\mu} \frac{\partial}{\partial\beta} N e^{-\beta\mu} = -e^{\beta\mu} gV \left( \frac{m}{2\pi} \right)^{3/2} \left( -\frac{3}{2} \right) \beta^{-5/2} = \frac{3}{2} NT.$$

圧力は、

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial N}{\partial V} = \frac{1}{\beta} e^{\beta\mu} g \left( \frac{m}{2\pi\beta} \right)^{3/2} = \frac{NT}{V}$$

となり、これは理想気体の状態方程式 (ボイル・シャルルの法則) です。

例えば、

$$\text{温度 } T = 0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K} \sim 0.02354 \text{ eV},$$

$$\text{圧力 } p = 1 \text{ atm} = 1013.25 \text{ hPa} \sim 4859 \text{ eV}^4,$$

$$\text{分子数 } N = 1 \text{ mol} \sim 6.022 \times 10^{23}$$

の理想気体があるとするれば、その体積は、

$$V = \frac{NT}{p} \sim 2.917 \times 10^{18} \text{ eV}^{-3} \sim 22.4 \text{ l}$$

となります。一方、分子の平均的な速さを  $\bar{v}$  とすると、

$$E = \frac{3}{2} NT = N \frac{m\bar{v}^2}{2} \quad \therefore \bar{v} = \sqrt{\frac{3T}{m}}$$

ですが、例えば  $0^\circ\text{C}$  のヘリウムガスにおいては、 $m \sim 4.00 \text{ u} \sim 3.73 \text{ GeV}$  であることに注意して (u は原子質量単位)、

$$\bar{v} \sim 4.35 \times 10^{-6} \sim 1.3 \text{ km/s}$$

です。日常的な速さと比較すれば、分子は非常に高速で飛びまわっているといえますが、光の速さ 1 には程遠く、非相対論的近似で大丈夫なことがわかります。

ボルツマン分布の近似が使えるのは、

$$e^{\beta\mu} = \frac{N}{gV} \left( \frac{2\pi}{mT} \right)^{3/2} \ll 1$$

のときであることに注意してください。すなわち高温もしくは希薄な場合です。低温もしくは高密度な場合は、量子統計の効果が効いてきて、ここでの結果は成り立たなくなります。また現実の気体では分子間の相互作用も効いてきます。

$\Xi \sim e^{S-\beta E+\beta\mu N}$  を思い出すと、単原子分子理想気体のエントロピー  $S$  を求められます。  $\log \Xi = N$  と連立して、

$$\begin{aligned} S &= N + \beta E - \beta\mu N = N + \frac{3}{2} N - N \log \left( \frac{N}{gV} \left( \frac{2\pi}{mT} \right)^{3/2} \right) \\ &= N \log \left( \frac{aVT^{3/2}}{N} \right), \quad a = e^{5/2} g \left( \frac{m}{2\pi} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

となります。このことから、例えば、しきいを開いて体積が  $V$  から  $V'$  に自由膨張した理想気体のエントロピーは、エネルギー保存から温度  $T$  が変わらないことに注意して、  $\Delta S = N \log(V'/V)$  だけ増加することがわかります。これは拡散現象が不可逆変化であることを表しています。

(余談) ボルツマン分布の近似は古典統計(ボルツマン統計)に対応しています。古典統計は、同種粒子は区別できないとしながらも複数の粒子が同じ量子状態に入るとはほとんどないとする近似で、状態数を計算するとき、 $N$  個の粒子をいったん区別しておいて全体を  $N!$  で割るという簡易なやり方で得られる、いわば荒っぽい量子統計です。理想気体は古典統計を用いればカノニカル分布で扱えるのですが、ここではグランドカノニカル分布とボルツマン分布を用いました。そうすることで近似の有効範囲が明確になっていることに注意して下さい。

### 23.13 2原子分子

上では単原子分子の理想気体を考えましたが、2原子分子の場合は少し注意が必要です。2原子分子は、特に2つの原子核が異種である場合、2つの質点をバネでつないだものとしてモデル化できます。バネは多くの分子において十分硬いとみなされるので、極めて高温である場合を除き、長さが一定の棒で近似できます(振動モードの無視)。その姿勢は図 23.6 に示す2つの角度変数  $\theta, \phi$  で指定できます。変数の定義域は、  $0 \leq \theta \leq \pi, 0 \leq \phi \leq 2\pi$  です。

$(X, Y, Z)$  は慣性系で、特に重心系です。 $(\xi, \eta, \zeta)$  は主軸系で、一般に回転系になります。このとき2原子分子の慣性モーメントは、

$$I = \kappa e_{\xi} e_{\xi} + \kappa e_{\eta} e_{\eta}$$

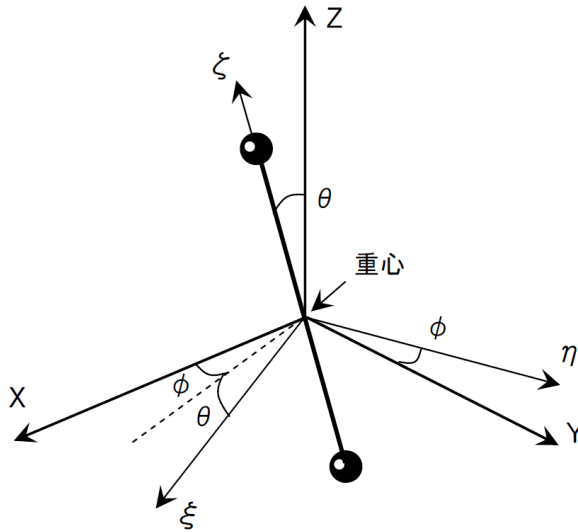


図 23.6: 2 原子分子の模型

と書けるでしょう。 $\xi\xi$  成分と  $\eta\eta$  成分が同一の値  $\kappa$  で、 $\zeta\zeta$  成分が 0 になるということです。また、角速度は、

$$\boldsymbol{\omega} = \dot{\theta} \mathbf{e}_\eta + \dot{\phi} \mathbf{e}_Z = \dot{\theta} \mathbf{e}_\eta + \dot{\phi} (-\sin \theta \mathbf{e}_\xi + \cos \theta \mathbf{e}_\zeta)$$

なので、回転エネルギーは、

$$H_{rot} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega} \cdot I \cdot \boldsymbol{\omega} = \frac{\kappa}{2} \left( \dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\phi}^2 \right) = \frac{1}{2\kappa} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right)$$

となります。ここで  $p_\theta, p_\phi$  は  $\theta, \phi$  の正準共役です。量子化して座標表示すれば、

$$H_{rot} = -\frac{1}{2\kappa} \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

となり<sup>(\*)</sup>、これは 1 粒子の角運動量の大きさ自乗と同様な演算子です。よってエネルギー固有値は、

$$\epsilon_{rot} = \frac{l(l+1)}{2\kappa} \quad (l = 0, 1, 2, \dots)$$

で、各状態は  $(2l+1)$  重に縮退し、固有関数は球面調和関数で与えられます。

そうすると、ボルツマン分布の近似が使えるとして、2 原子分子の理想気体の粒子数は、

$$\begin{aligned} N &= \frac{gV}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{\beta\mu} e^{-\beta(|\mathbf{k}|^2/(2m) + l(l+1)/(2\kappa))} \\ &= e^{\beta\mu} gV \left( \frac{m}{2\pi\beta} \right)^{3/2} \sigma \left( \frac{\beta}{2\kappa} \right), \quad \sigma(x) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1)x} \end{aligned}$$

となります。よって圧力の式 (状態方程式) は単原子分子の場合と同じですが、エネルギーの式は、

$$E = -e^{\beta\mu} \frac{\partial}{\partial\beta} N e^{-\beta\mu} = -e^{\beta\mu} gV \left(\frac{m}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{\partial}{\partial\beta} \left(\beta^{-3/2} \sigma\left(\frac{\beta}{2\kappa}\right)\right)$$

$$= NT \left(\frac{3}{2} - \frac{x\sigma'(x)}{\sigma(x)}\right) \Big|_{x=1/2\kappa T}$$

となります。数値計算によるグラフを図 23.7 に示します。

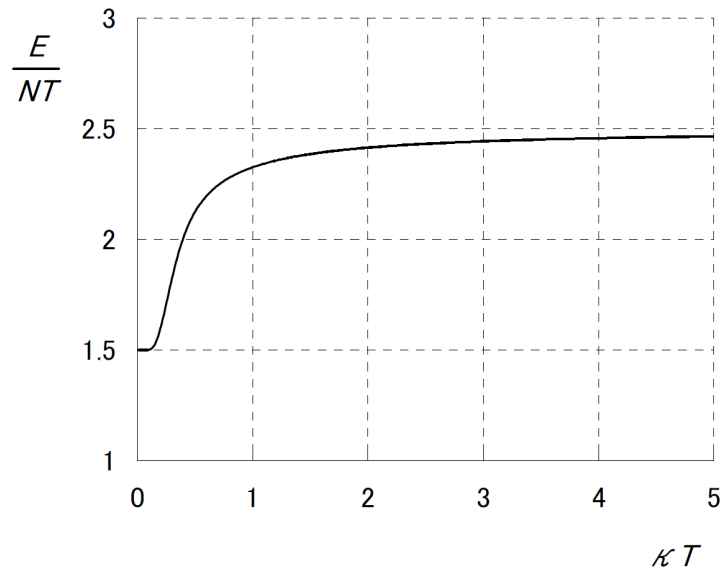


図 23.7: 2 原子分子気体のエネルギー

2 原子分子では高温において回転モードの励起が可能になるため、単原子分子に比べ熱容量が大きくなるわけです。例えば塩化水素 (HCl) で  $\kappa^{-1} \sim 30$  K です。よって常温 ( $\sim 300$  K) では  $E/NT \sim 5/2$  と近似されます。

ちなみに同種原子核の場合は、2つの原子核の交換に対し固有関数が対称または反対称であることが要求されるため、角度変数の境界条件が変わってきます。対称か反対称かは原子核の統計性その他、原子核のスピンにも関わってくるため、事情はやや複雑になります。しかし高温ではやはり  $E/NT \sim 5/2$  と近似されることとなります。

(\*注) 古典論でハミルトニアンが  $H = \frac{1}{2} g^{ij}(q) p_i p_j + U(q)$  で与えられる場合、量子論における座標不変な座標表示は、

$$H = -\frac{1}{2} g^{ij}(q) \nabla_i \partial_j + U(q) = -\frac{1}{2} (g^{ij}(q) \partial_i \partial_j - \Gamma^{ij}_j(q) \partial_i) + U(q)$$

であることに注意。  $\nabla_i$  は共変微分、  $\Gamma_{ijk}(q)$  は接続係数です (リーマン幾何学の章参照)。

## 23.14 マイヤーの関係式と比熱比

分子数  $N$  の理想気体のエネルギーは、温度  $T$  が十分大きいとき、

$$E = cNT$$

となります。  $c$  は定数で、単原子分子の場合は  $c = 3/2$ 。2原子分子の場合は  $c \sim 5/2$  です。これと熱力学第1法則  $dQ = dE + pdV$ 、および理想気体の状態方程式  $pV = NT$  から、

$$\begin{aligned}dQ &= cNdT + pdV = cNdT + d(pV) - Vdp \\ &= cNdT + d(NT) - Vdp = (c+1)NdT - Vdp\end{aligned}$$

なので、理想気体の定積比熱  $c_v$  および定圧比熱  $c_p$  は、それぞれ、

$$c_v = \frac{1}{N} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = c, \quad c_p = \frac{1}{N} \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = c + 1$$

で与えられます。よって、

$$c_p - c_v = 1$$

という式が理想気体の種類に依らずに成り立ちますが、これをマイヤーの関係式といえます。また、

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c+1}{c}$$

で定義される  $\gamma$  を比熱比といえます。単原子分子で  $\gamma = 5/3$ 。2原子分子で  $\gamma \sim 7/5$  となるのがわかるでしょう。

一方、理想気体の断熱変化を考えると、

$$dQ = cNdT + pdV = cNdT + \frac{NT}{V} dV = 0$$

$$\therefore \frac{cdT}{T} + \frac{dV}{V} = 0 \quad \therefore VT^c = \text{一定.}$$

あるいはこの結果と状態方程式から、

$$pV^\gamma = \text{一定}$$

です。

(余談) 音波のような振動数の大きな状態変化を考えている場合、熱が伝達される時間的猶予がないため、これは局所的な断熱変化とみなされます。よって  $pV^\gamma = \text{一定}$ 。一方、気体の質量密度を  $\rho$  とすると  $\rho V = \text{一定}$  ですから、これらから  $p \propto \rho^\gamma$  が流体の状態方程式として成り立つことがわかります。

## 23.15 縮退の強い系

次に、金属内部の自由電子の系のような、縮退の強い ( $\mu \gg T$  の) 自由なフェルミ粒子の系を考えてみましょう。

系の粒子数は、粒子の質量を  $m$ 、内部自由度を  $g$  として、

$$\begin{aligned} N &= \frac{gV}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \frac{1}{e^{\beta(|\mathbf{k}|^2/(2m)-\mu)} + 1} = \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \\ &= \frac{gV(m\mu)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2} A\left(\frac{T}{\mu}\right), \quad A(x) = \int_0^\infty dy \frac{y^{1/2}}{e^{(y-1)/x} + 1} \end{aligned}$$

のように書けます。  $A(0) = \int_0^1 dy y^{1/2} = 2/3$  なので、  $T = 0$  における化学ポテンシャル、すなわち系のフェルミポテンシャルを  $\mu_F$  とすると、

$$N = \frac{2gV(m\mu_F)^{3/2}}{3\sqrt{2}\pi^2} = \frac{gV(2m\mu_F)^{3/2}}{6\pi^2} \quad \therefore \mu_F = \frac{1}{2m} \left( \frac{6\pi^2 N}{gV} \right)^{2/3}.$$

一方、関数  $A(x)$  をマクローリン展開すると、

$$A(x) = \frac{2}{3} + \frac{\pi^2}{12} x^2 + \dots$$

となることが確かめられます<sup>(\*)</sup>。よって粒子数は、  $T/\mu$  の2次までで、

$$N = \frac{gV(m\mu)^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2} \left( \frac{2}{3} + \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{\mu} \right)^2 \right)$$

であり、これを  $\mu$  について摂動論的に解くと、

$$\mu = \mu_F \left( 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{T}{\mu_F} \right)^2 \right)$$

を得るでしょう。  $T > 0$  の化学ポテンシャルはフェルミポテンシャルより若干低下するわけです。そうすると、系のエネルギーは、

$$\begin{aligned} E &= \frac{gV}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \frac{|\mathbf{k}|^2/(2m)}{e^{\beta(|\mathbf{k}|^2/(2m)-\mu)} + 1} = \frac{gVm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2} \int_0^\infty d\epsilon \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \\ &= \frac{gVm^{3/2}\mu_F^{5/2}}{\sqrt{2}\pi^2} B\left(\frac{T}{\mu_F}\right), \quad B(x) = \int_0^\infty dy \frac{y^{3/2}}{e^{(y-1)/x+\pi^2x/12} + 1} \end{aligned}$$

のように書けますが、関数  $B(x)$  のマクローリン展開は、

$$B(x) = \frac{2}{5} + \frac{\pi^2}{6} x^2 + \dots$$

となることが確かめられるので、 $T/\mu_F$  の2次までで、

$$E = \frac{gV m^{3/2} \mu_F^{5/2}}{\sqrt{2\pi^2}} \left( \frac{2}{5} + \frac{\pi^2}{6} \left( \frac{T}{\mu_F} \right)^2 \right) = N \mu_F \left( \frac{3}{5} + \frac{\pi^2}{4} \left( \frac{T}{\mu_F} \right)^2 \right).$$

よって、系の比熱は、

$$c = \frac{1}{N} \frac{dE}{dT} = \frac{\pi^2 T}{2\mu_F}$$

で与えられます。系の縮退が強く、 $\mu_F \gg T$  のときは、系の熱容量は  $T/\mu_F$  の因子により抑制されることがわかります。これは先に述べたパウリ排他律による熱容量抑制の定量的な表現に他なりません。

例として銅の結晶を考えると、その質量密度は常温で  $\rho \sim 8.94 \text{ g/cm}^3$ 。原子の質量は  $M \sim 63.55 \text{ u}$  なので、自由電子の数密度は、

$$\frac{N}{V} = \frac{\rho}{M} \sim 6.51 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}.$$

一方、電子の質量は  $m \sim 0.511 \text{ MeV}$ 、内部自由度は  $g = 2$  なので、自由電子系のフェルミポテンシャルは、

$$\mu_F = \frac{1}{2m} \left( \frac{6\pi^2 N}{gV} \right)^{2/3} \sim 7.03 \text{ eV}.$$

これは常温  $T = 20^\circ\text{C} = 293.15 \text{ K} \sim 0.0253 \text{ eV}$  に比べて非常に大きく、すなわち銅の自由電子系は常温で強く縮退していることがわかります。比熱は、

$$c = \frac{\pi^2 T}{2\mu_F} \sim 0.0178$$

となり、これは原子の系の比熱 3 の 1/100 以下で、ほとんど無視されることになるわけです。

(\*注) 関数  $A(x)$  の導関数は、

$$A'(x) = \frac{1}{4x^2} \int_0^\infty dy \frac{y^{1/2}(y-1)}{\cosh^2\left(\frac{y-1}{2x}\right)} = \int_{-1/(2x)}^\infty dz \frac{z(1+2xz)^{1/2}}{\cosh^2 z}$$

ですが、 $x \sim 0$  においては、

$$A'(x) = \int_{-\infty}^\infty dz \frac{z(1+xz+\dots)}{\cosh^2 z} = 2x \int_0^\infty dz \frac{z^2}{\cosh^2 z} + \dots$$

と評価されます。ここで  $\int_0^\infty dz z^2 / \cosh^2 z = \pi^2/12$  (ゼータ関数の章参照) を用いて与題を得ます。 $B(x)$  の方も同様なやり方で2次の係数を求められます。

## 23.16 白色矮星

夜空に輝く恒星は、核反応による燃焼を終えると、熱エネルギーを失い、自己の重力によって潰れ始めます。その行きつく先は星の質量によって異なりますが、太陽程度の質量の星は白色矮星と呼ばれる高密度星になります。これは縮退した電子系の運動エネルギー（縮退圧）が星を支える天体で、最初のうちは白く光り続けますが、冷えるにつれて暗くなります。縮退圧は温度が 0 になっても存在するため、白色矮星は一定の大きさを保ち続けます。

白色矮星の大きさを求めてみましょう。

白色矮星に含まれる電子の個数を  $N$ 、電子系のフェルミポテンシャルを  $\mu_F$  とすると、温度 0 における電子系の運動エネルギーは、

$$E = \frac{3}{5} N \mu_F.$$

一方、白色矮星の半径を  $R$ 、電子の質量を  $m_e$  とすると、

$$\mu_F = \frac{1}{2m_e} \left( \frac{6\pi^2 N}{2 \cdot 4\pi R^3 / 3} \right)^{2/3} = \frac{1}{2m_e R^2} \left( \frac{9\pi N}{4} \right)^{2/3}.$$

また、陽子と中性子が同数存在することを仮定すると、白色矮星の質量を  $M$ 、陽子の質量（ $\sim$  中性子の質量）を  $m_p$  として、

$$N = \frac{M}{2m_p}.$$

以上、3つの式から、

$$E = \frac{a}{R^2}, \quad a = \frac{3(9\pi)^{2/3} M^{5/3}}{80 m_e m_p^{5/3}}$$

を得るでしょう。一方、この白色矮星の重力エネルギーは、万有引力定数を  $G$  として、

$$U = -\frac{b}{R}, \quad b = \frac{3GM^2}{5}$$

なので（解析力学の章参照）、全エネルギーは、

$$E_{\text{total}} = E + U = \frac{a}{R^2} - \frac{b}{R}.$$

これは、

$$R = \frac{2a}{b} = \frac{(9\pi)^{2/3}}{8GM^{1/3} m_e m_p^{5/3}}$$

において最小となり、安定となります。すなわちこれが十分冷え切った白色矮星の半径です。質量  $M$  が大きいほど、半径  $R$  は小さくなることがわかります。



太陽の質量  $M \sim 2 \times 10^{30}$  kg においては  $R \sim 7 \times 10^3$  km. これは地球程度の大きさで、よってその質量密度は地球のその33万倍にもなります。例えばシリウスの伴星であるシリウスBはまさにこのような白色矮星です。ちなみに恒星が白色矮星になるときはその過程で多くの質量を宇宙空間にばらまくため、将来太陽が形成する白色矮星はシリウスBより軽く、また大きなものになります。

(余談) このような白色矮星のフェルミポテンシャルは  $\mu_F \sim 0.2$  MeV. これは電子の質量 0.5 MeV に匹敵するもので、非相対論的近似の限界付近にあり、上の計算は実は荒いものと考えられます。また、星の質量がより大きく、 $\mu_F$  が陽子と中性子の質量差を超えると、 $p^+e^- \rightarrow n^0\nu_e$  という  $\beta$  反応の堰が切れ、電子が失われるため、代わりに中性子の縮退圧が星を支えることとなります。このような高密度星は中性子星と呼ばれます。相対論的な詳しい解析によれば、太陽の8~10倍程度の質量の恒星は中性子星になり、これより重い恒星は中性子の縮退圧においても不安定で、ブラックホールになると考えられます。

### 23.17 相対論的なフェルミ気体

最後に、相対論を考慮した質量  $m$  の自由なフェルミ粒子の系を考えましょう。正粒子の個数を  $N$ , 反粒子の個数を  $\bar{N}$  とすると、これらは相対論的に、

$$N = \frac{gV}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \frac{1}{e^{\beta(\sqrt{|\mathbf{k}|^2+m^2}-\mu)} + 1},$$

$$\bar{N} = \frac{gV}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \frac{1}{e^{\beta(\sqrt{|\mathbf{k}|^2+m^2}-\bar{\mu})} + 1}$$

と書けます。ここで  $g$  はフェルミ粒子の内部自由度、 $\mu, \bar{\mu}$  はそれぞれ正粒子と反粒子の化学ポテンシャルですが、粒子数：

$$N_0 = N - \bar{N}$$

が保存量であるため、正粒子反粒子系が熱平衡にある場合、

$$\bar{\mu} = -\mu$$

が成り立ちます。そうすると粒子数は、

$$N_0 = \frac{gVT^3}{2\pi^2} f\left(\frac{\mu}{T}, \frac{m}{T}\right),$$

$$f(x, y) = \int_0^\infty d\kappa \kappa^2 \left( \frac{1}{e^{\sqrt{\kappa^2+y^2}-x} + 1} - \frac{1}{e^{\sqrt{\kappa^2+y^2}+x} + 1} \right)$$

と書けます。 $f(x, y)$  は連続な2変数関数です。この式を  $\mu$  について解いて  $N$  の式に代入すれば一般に温度  $T$  における正粒子の個数が求まりますが、これは解析

的には実行できず、数値計算に頼ることになります。ここでは解析的に計算可能な簡単なケースだけを考えます。

まず、 $N_0 = N - \bar{N}$  が十分希薄で、 $|N_0| \ll VT^3$  のときは、 $f(x, y) = 0 \Leftrightarrow x = 0$  に注意して  $\mu \sim 0$  がいえます。このとき正粒子と反粒子の個数は同じになり、

$$N = \bar{N} = \frac{gV}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \frac{1}{e^{\beta\sqrt{|\mathbf{k}|^2+m^2}} + 1}.$$

また正粒子系のエネルギー  $E$ , 反粒子系のエネルギー  $\bar{E}$  も同じになり、

$$E = \bar{E} = \frac{gV}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{k} \frac{\sqrt{|\mathbf{k}|^2 + m^2}}{e^{\beta\sqrt{|\mathbf{k}|^2+m^2}} + 1}$$

と書けます。さらに  $T \gg m$  のときは、公式：

$$\int_0^\infty dt \frac{t^{x-1}}{e^t + 1} = (1 - 2^{1-x})\zeta(x)\Gamma(x), \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$$

に注意して (ゼータ関数の章参照)、

$$N = \bar{N} = \frac{3g\zeta(3)}{4\pi^2} VT^3, \quad E = \bar{E} = \frac{7}{8} \frac{g\pi^2}{30} VT^4$$

となります。 $T \gg m$  の高温では、正粒子と反粒子はその質量が無視でき、光子と同様な放射式に従うわけです。

一方、 $T \ll m$  のときは、 $\mu \geq 0$  ( $N_0 \geq 0$ ) を仮定して  $e^{\beta(\sqrt{|\mathbf{k}|^2+m^2}+\mu)} \gg 1$  ( $\forall \mathbf{k}$ ) がいえます。このため反粒子の個数は、

$$\begin{aligned} \bar{N} &= \frac{gV}{(2\pi)^3} e^{-\beta(m+\mu)} \int d^3\mathbf{k} e^{-\beta|\mathbf{k}|^2/(2m)} \\ &= gV \left(\frac{mT}{2\pi}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m+\mu}{T}\right) \sim 0 \end{aligned}$$

と評価されます。低温なため、対消滅によって反粒子はほぼ完全に消えてしまうというわけです。

ここでの話は、特に初期宇宙論において重要になります。

# 索引

あ	
アインシュタイン模型	9
圧力	4
エントロピー	3
温度	4
か	
化学ポテンシャル	4
可逆変化	5
カノニカル分布	8
カルノーサイクル	7
クラウジウスの原理	7
クラウジウスの不等式	6
グランドカノニカル分布	14
黒体	13
黒体放射	13
古典統計	18
孤立系	3
さ	
自由エネルギー	9
縮退	15
縮退圧	24
状態方程式	17
ステファン・ボルツマンの法則	12, 13
た	
大分配関数	14
太陽定数	13
単原子分子	17
中性子星	25
定圧比熱	21
定積比熱	21
デバイ模型	10
デュロン・プティの法則	10
等重率の原理	3
トムソンの原理	7
な	
2原子分子	18
熱機関	6
熱効率	7
熱容量	4
熱浴	5
熱力学第1法則	4
熱力学第2法則	5
熱力学的共役	4
熱力学的重率	3
熱量	4
は	
白色矮星	24
比熱	4
比熱比	21
フェルミ気体	25
フェルミ分布	15
フェルミポテンシャル	16
不可逆変化	5
プランクの放射法則	12
プランク分布	12
分配関数	8
平衡状態	5
ヘルムホルツの自由エネルギー	9
ボイル・シャルルの法則	17
ボーズ分布	15
ボルツマン統計	18
ボルツマン分布	16
ま	
マイヤーの関係式	21
ミクロカノニカル分布	3
ら	
理想気体	17