

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、宇宙論、量子論、場の量子論、素粒子論、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	4
23.4 クラウジウスの不等式と熱機関	5
23.5 カノニカル分布	6
23.6 固体のモデル	8
23.7 プランク分布	10
23.8 黒体放射	12
23.9 グランドカノニカル分布	12
23.10 フェルミ分布とボーズ分布	13
23.11 ボルツマン分布	15
23.12 理想気体	15
23.13 2 原子分子	17
23.14 マイヤーの関係式と比熱比	19
23.15 フェルミ気体	20

第23章 統計力学

統計力学の基礎に関するまとめです。ボルツマン定数 k_B , ディラック定数 \hbar , 光の速さ c を1とする自然単位系を用いています。厳密性を欠く古典論を用いた考察をいっさい割愛することで、端的にまとめています。具体的な系として、固体、黒体輻射、理想気体、および相対論的なフェルミ気体について簡単に触れています。

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、

$$dQ = TdS$$

で系の得た熱量を定義すると、

$$dE = dQ + YdX$$

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 μ 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、 μ 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。

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、

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

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わけです。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 μ が、2系の間で一致するという事です。

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、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。

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。熱機関は作業物質(気体)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。熱浴は十分に大きい平衡系で、このため温度が一定と考えられます。

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、

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

となります。また、この間に得られる仕事量を W とすると、エネルギー保存から、

$$W = Q_1 - Q_2$$

ですから、以上2つの式より、

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

を得ます。 W/Q_1 を熱効率といいます^(*)。

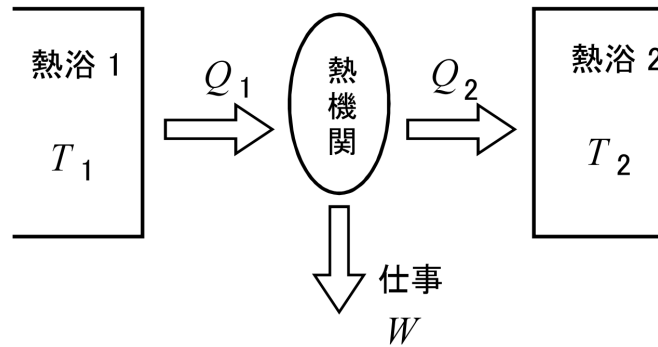


図 23.1: 熱機関

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」

ということの意味し、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つの原理は熱力学第2法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 β 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, 金属) を考えましょう。それは角振動数 ω 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モデルといいます。

角振動数 ω 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 ωn ($n = 0, 1, \dots$) 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、

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

よって、系のエネルギーは、

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

と、温度の関数で表されます。ここから熱容量は、

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

と計算されます。グラフを図 23.2 に示します。

高温では $C \sim 3N$ となり、これはデュロン・プティの法則と呼ばれ、多くの固体で成り立つことが確かめられています (少数の例外あり)。

ただし、アインシュタインモデル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。

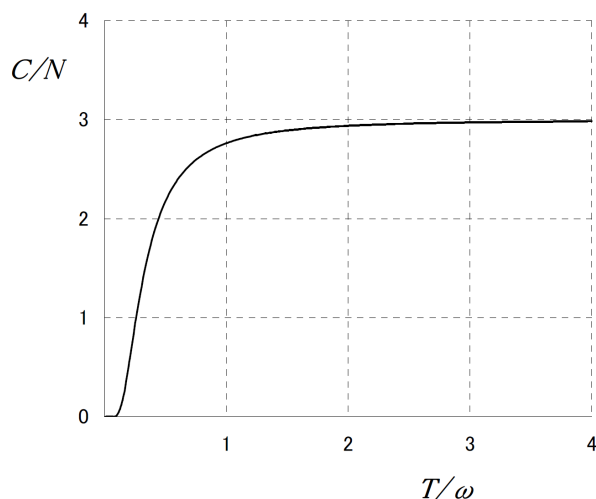


図 23.2: アインシュタイン模型の熱容量

ちなみに、 $Z = (1 - e^{-\beta\omega})^{-3N} \sim e^{S(E) - \beta E}$ 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 β 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。

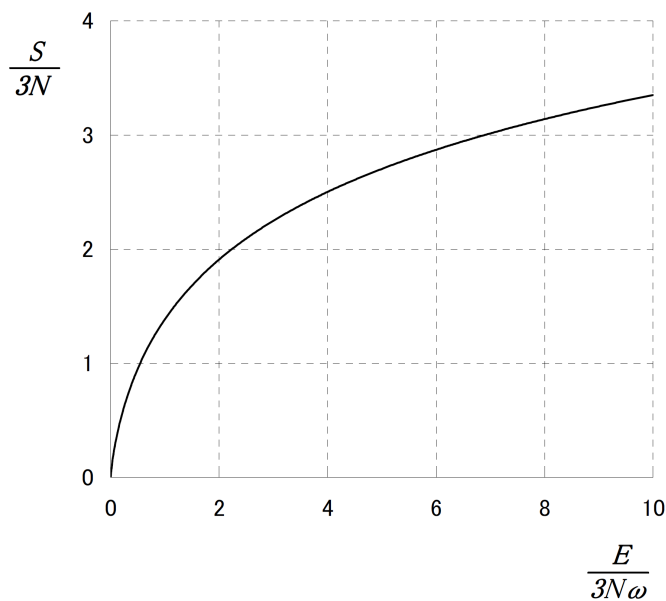


図 23.3: アインシュタイン模型のエントロピー

(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、上のカノニカル分布による近似式と一致することが確かめられるでしょう。

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 ϵ_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、

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

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、

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

ここで $V = L^3$ は系の体積です。また、最後の変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 $\{(x, p)\}$ 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。

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)。

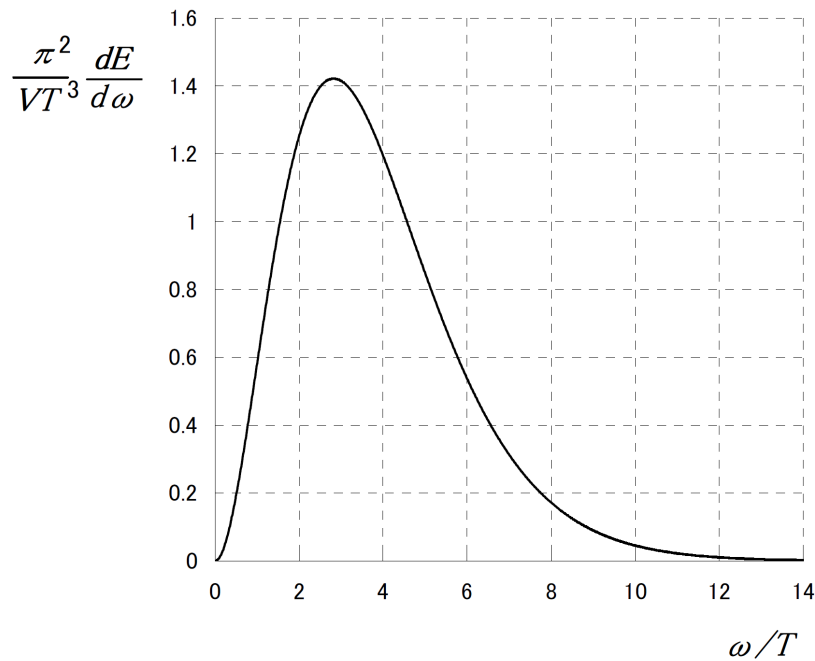


図 23.4: プランク分布

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 単位系では $k_B^4/(\hbar c)^3$ 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粋に熱的に放射される電磁波だけを考え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よそ 5800 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 μ 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 ϵ_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 μ 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 ϵ_0 がどこにあるかを考えてみてください。

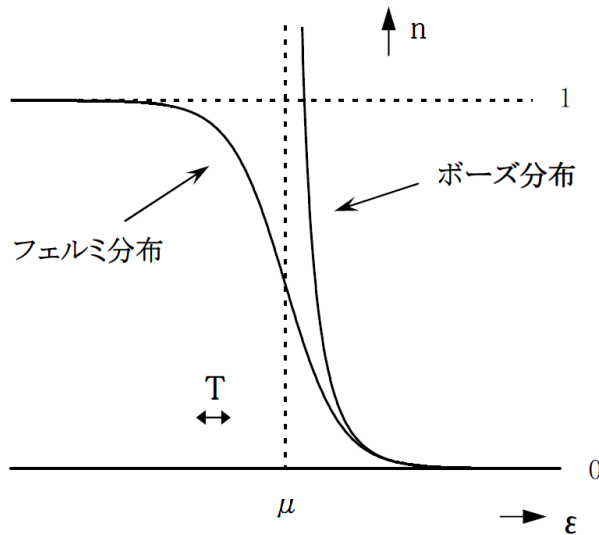


図 23.5: フェルミ分布とボーズ分布

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、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。伝導帯の、しかも化学ポテンシャル μ 付近の準位にある、全体からすればほんのわずかな自由電子が寄与するだけです。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。

温度 T が 0 のとき、フェルミ分布は階段状になり、

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

ですが、このときの μ をフェルミポテンシャルといいます。

23.11 ボルツマン分布

基底状態のエネルギーを ϵ_0 として、 $e^{\beta(\epsilon_0 - \mu)} \gg 1$ のとき、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、

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

と近似され、これをボルツマン分布といいます。

この近似のもとでは、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、

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

\mathbf{k} は気体分子のド・ブロー波の波数ベクトル、すなわち運動量です。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、温度 $T = 0^\circ\text{C} = 273.15\text{ K} \sim 2.35382 \times 10^{-2}\text{ eV}$, 圧力 $p = 1\text{ atm} = 101325\text{ Pa} \sim 4.85921 \times 10^3\text{ eV}^4$ の状況下に、分子数 $N = 1\text{ mol} \sim 6.02214 \times 10^{23}$ (アボガドロ数) の理想気体があるとすれば、その体積は、

$$V = \frac{NT}{p} \sim 2.91715 \times 10^{18}\text{ eV}^{-3} \sim 22.414\text{ l}$$

となります (物理定数表参照)。結果、 $k_B = 1$ の自然単位系においては、

$$22.414\text{ l}\cdot\text{atm} \sim 273.15\text{ K}\cdot\text{mol}$$

という近似式が成り立ちます。SI においてはボルツマン定数 k_B もしくは気体定数 R の近似値を覚えておく必要がありますが、自然単位系では代わりにこの近似式を覚えておくのが実用上便利です。ちなみに atm (標準気圧) でなく、bar = 10^5 Pa (標準状態圧力) で書いたら、 $22.711\text{ l}\cdot\text{bar} \sim 273.15\text{ K}\cdot\text{mol}$ 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°C のヘリウムガスにおいては、原子質量単位が $u \sim 931\text{ MeV}$ であることに注意して、 $m \sim 4.00 \times 931\text{ MeV}$. よって、

$$\bar{v} \sim 4.35 \times 10^{-6} \sim 1.31\text{ km/s}$$

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 θ, ϕ 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。 (ξ, η, ζ) 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、

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

と書けるでしょう。 $\xi\xi$ 成分と $\eta\eta$ 成分が同一の値 κ 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、

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

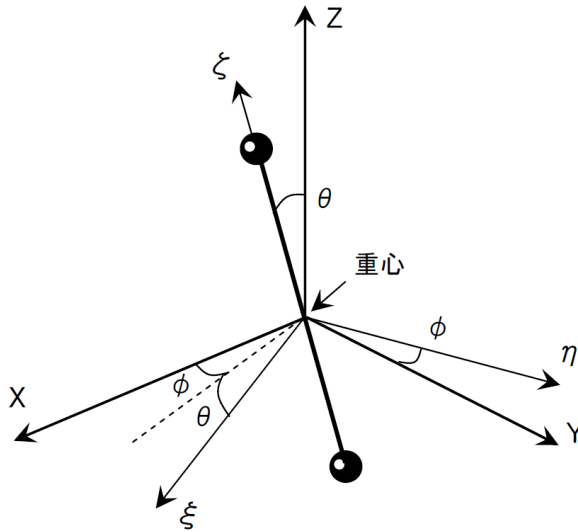


図 23.6: 2原子分子の模型

となります。ここで p_θ, p_ϕ は θ, ϕ 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^(*)、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、

$$\begin{aligned} E &= -e^{\beta\mu} \frac{\partial}{\partial \beta} N e^{-\beta\mu} = -e^{\beta\mu} gV \left(\frac{m}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\beta^{-3/2} \sigma \left(\frac{\beta}{2\kappa} \right) \right) \\ &= NT \left(\frac{3}{2} - \frac{x\sigma'(x)}{\sigma(x)} \right) \Bigg|_{x=1/2\kappa T} \end{aligned}$$

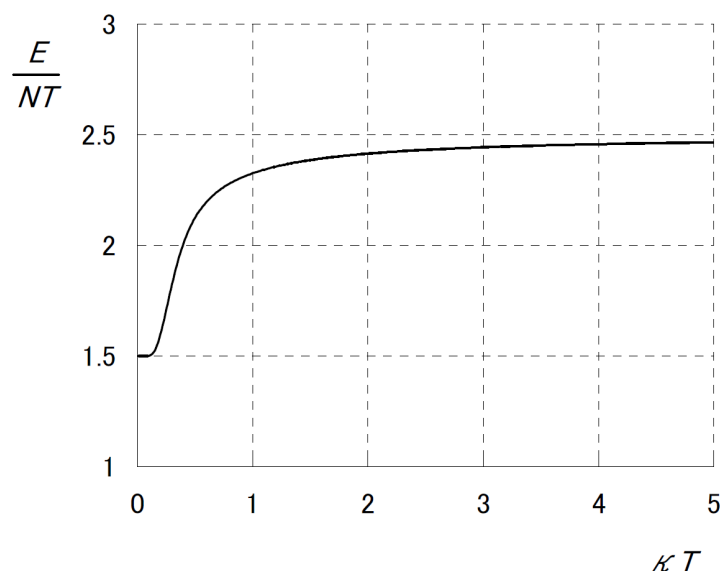


図 23.7: 2原子分子気体のエネルギー

となります。数値計算によるグラフを図 23.7 に示します。

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 $\kappa^{-1} \sim 30\text{K}$ です。よって常温 ($\sim 300\text{K}$) 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 $H = (1/2) g^{ij}(q) p_i p_j + U(q)$ 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、 $H = -(1/2) g^{ij}(q) \nabla_i \partial_j + U(q)$ であることに注意。ここで ∇_i は共変微分であり、よって、

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

です。

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、理想気体の定積熱容量 C_V および定圧熱容量 C_p は、それぞれ、

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{V-\text{一定}} = cN, \quad C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{p-\text{一定}} = (c+1)N$$

で与えられます。よって、

$$C_p - C_V = N$$

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います。また、

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{c+1}{c}$$

で定義される γ を比熱比といいます。単原子分子で $\gamma = 5/3$. 2原子分子で $\gamma \sim 7/5$ となることがわかるでしょう。

一方、理想気体の断熱変化を考えると、

$$\begin{aligned}dQ &= cNdT + pdV = cNdT + \frac{NT}{V} dV = 0 \\ \therefore \frac{cdT}{T} + \frac{dV}{V} &= 0 \quad \therefore VT^c = \text{一定}.\end{aligned}$$

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 ρ 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 フェルミ気体

最後に、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、

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

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 μ 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		熱力学第 1 法則	4
アインシュタイン模型	8	熱力学第 2 法則	4
圧力	4	熱力学的共役	4
アボガドロ数	16	熱力学的重率	3
エントロピー	3	熱量	4
温度	4		
か		は	
化学ポテンシャル	4	比熱比	20
可逆変化	5	標準気圧	16
カノニカル分布	7	標準状態圧力	16
カルノーサイクル	6	フェルミ気体	20
クラウジウスの原理	6	フェルミ分布	14
クラウジウスの不等式	5	フェルミポテンシャル	15
グランドカノニカル分布	13	不可逆変化	5
原子質量単位	16	プランクの放射法則	10
黒体	12	プランク分布	10
黒体放射	12	分配関数	7
古典統計	17	平衡状態	5
孤立系	3	ヘルムホルツの自由エネルギー	8
さ		ボイル・シャルルの法則	16
自由エネルギー	8	ボーズ分布	14
縮退	14	ボルツマン統計	17
状態方程式	16	ボルツマン分布	15
ステファン・ボルツマンの法則	11, 12		
た		ま	
大分配関数	13	マイヤーの関係式	20
太陽定数	12	マイクロカノニカル分布	3
単原子分子	15		
定圧熱容量	20	ら	
定積熱容量	20	理想気体	15
デバイ模型	8		
デュロン・プティの法則	8		
等重率の原理	3		
トムソンの原理	6		
な			
2 原子分子	17		
熱機関	5		
熱効率	6		
熱浴	5		