統計力学（第 11・12 回）

齊藤 敏明

2011 年度講義メモ*

6 簡単なカノニカルアンサンブルの応用

6.1 固体の熱容量（Einstein のモデル）

固体の種類にかかわらず、多くの固体の熱容量は室温でほぼ同じ値をとる。その大きさは固体が N 個の原子からなるとすると、$C \sim 3Nk$ で、1 モルの場合は $C \sim 3N_0k = 3R(\sim 24.9\ \mathrm{J/(mol{\cdot}K)})$ となる。ここで N_0 はアボガドロ数、R は気体定数である。この事実はデュロン・プティ (Dulong·Petit) の法則 (1819) として知られている。古典統計力学はこれをよく説明する。[*1]

しかし、低温になると熱容量はしだいに小さくなり、絶対零度ではゼロに向かい、デュロン・プティの法則はもはや成り立たなくなる。この謎は 19 世紀から 20 世紀にかけての問題のひとつであった。アインシュタイン (Einstein) は 1907 年、簡単化したモデルによりこの問題を定性的に解決した。

ここでは、このモデルに基づいて、カノニカルアンサンブルの方法を使い実際に固体の熱容量を求めてみよう。

いま、N 個の原子からなる固体を考える。それぞれの原子は結晶の格子点を平衡点として、その周りを振動しているとする。実際には、それぞれの原子は互いに関係し合い、ある原子が振動すれば、となりの原子にその影響が伝わってゆく。すなわち、お互いの原子がばねで結び合ったようなモデルが固体のモデルとして考えつくだろう。

しかし、これはかなり複雑なので、相互作用を無視し、固体はお互いが**独立な**$3N$ 個の調和振動子の集まりである、というモデルを考えた。ここで、$3N$ 個であるのは、x 方向、y 方向、z 方向へ振動する３つの調和振動子が各格子点にあるとしたからである。[*2]

古典的には、原子の質量を m、ばね定数にあたるものを K とするならば、x 成分のニュートンの運動方程式は

$$m\frac{d^2x}{dx^2} = -Kx$$

となる。y 方向、z 方向に対しても同じ K を考えると、どの調和振動子も同じ角振動数

$$\omega = \sqrt{\frac{K}{m}}$$

を持つだろう。

簡単のため、どの格子点でも全く同じ ω を持つとしよう。すなわち、このモデルでは **N 個の原子からなる固体を同じ角振動数 ω を持ち互いに独立に振動する $3N$ 個の調和振動子のあつまりと等価とみなす。これが温度 T の熱浴につかっている場合の熱容量を求めれば良い**ことになる。

しかし、原子レベルではこの系を量子力学的に扱わなければならない。結局、この問題は前節の 1 個の調和振動子の問題と本質的に同じ問題であることに気が付くであろう。したがって、$3N$ 個の独立な調和振動子の分配関数は、1 個の調和振動子の分配関数 Z_1（5.7 節、式 (27)）の $3N$ 乗で与えられる。すなわち、$Z = Z_1^{3N}$。よって平均エネルギー $\overline{E}$ は、

* あくまで講義メモなので講義中に書いた図などは基本的に載せていない（講義を受けることが前提）。また、誤りやタイプミスが含まれているかもしれない。使用には注意する事。 第 1.8 版 (2011 年 7 月 1 日)

*1 エネルギー等分配の法則を使う。次章で説明する。

*2 等方的な振動は、x 方向、y 方向、z 方向の 3 つの独立な自由度を持っている。

1 個の調和振動子の平均エネルギー $\bar{\epsilon}$ の $3N$ 倍となる。

$$\overline{E} = 3N\bar{\epsilon} = 3N\left[\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}\right] \qquad (1)$$

また、その熱容量 C は、やはり調和振動子 1 個の熱容量の $3N$ 倍、

$$C = 3Nk\frac{(\beta\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega}-1)^2} \qquad (2)$$

であたられる。

高温極限 ($kT \gg \hbar\omega$ のとき)

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1} \sim \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{1}{\beta} \sim kT \qquad (3)$$

と近似できるので、このとき、

$$\overline{E} \sim 3NkT, \quad C \sim 3Nk \qquad (4)$$

となり、デュロン・プティの法則が得られる。

低温極限 ($kT \ll \hbar\omega$ のとき)

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}\hbar\omega + \hbar\omega\cdot e^{-\beta\hbar\omega} \to \frac{1}{2}\hbar\omega \quad (\beta\hbar\omega \to \infty)$$

したがって、

$$\overline{E} \sim \frac{3}{2}N\hbar\omega, \quad C \sim 0 \qquad (5)$$

となり、低温で熱容量が小さくなり、絶対零度でゼロになることがわかる。ただし、実験的には固体（格子）の熱容量は低温で $C_V \propto T^3$ となることが知られていて、このモデルの低温極限 (指数関数的) とは定量的には合わない。[*3]

6.2 熱エネルギーの分配

前節において、固体の熱容量の高温極限の結果 (式 (4)) を見ると $3N$ 個の独立な調和振動子の E が $3NkT$ であることを示している。これは、1 個の調和振動子当たり、平均として kT の熱エネルギーが分配されていることになり、古典統計力学での**エネルギー等分配の法則**にあたる。[*4]それでは、低温で「等分配の法則」が破れ、熱容量が小さくなるのはなぜであろうか。その理由はすでに述べたようにそれぞれの調和振動子の**エネルギーが連続ではなく飛び飛びだからである。**これを以下に説明しよう。

熱浴につかっている系があるエネルギー状態 $E_i(i = 0,1,2...)$ をとる確率はボルツマン因子 $\exp(\frac{-E_i}{kT})$ に比例する。いま、エネルギー準位の間隔が ΔE であるとしよう。絶対零度では、その系はすべて基底状態 (E_0) にいるであろう。熱浴の温度 T が高くなり、$kT > \Delta E$ になれば、励起状態 E_1 にその系が見出される確率が増えてくる。温度が更に上がればその次の $E_2, E_3...$ の状態も現れるようになる。すなわち、熱浴から熱エネルギーが次々と分配されるようになるわけである。これに対して、温度がずっと低く $kT < \Delta E$ のうちは、ほとんど系は基底状態にいて、温度が少し上がっても全体の平均エネルギーの増加は少ない。熱容量はエネルギーの温度微分であるので、熱容量は低温で小さくなるのである。すなわち $kT < \Delta E$ では熱エネルギーは分配されなくなり、熱容量も小さくなるのである。

同じような考え方は、5.6 節で扱った二準位系の熱容量にも適用できる。二順位系ではショットキー異常という熱容量の極大が、ある温度であらわれた。これも、上の議論と同じような考えで説明できる。[*5]

6.3 カノニカルアンサンブルとヘルムホルツの自由エネルギー

我々は、これまでミクロカノニカル分布とカノニカル分布の手法を学び、同等の結果を示すことを見てきた。ここでは、両者をくらべながらまとめてみよう。また、カノニカル分布で求まる巨視的な熱力学的物理量がヘルムホルツの自由エネルギーであることを示すことにする。

ミクロカノニカルアンサンブルは孤立系（E = 一定）において扱われた。このとき、ある巨視的な状態に対応する微視的な情報は統計的重率 Ω に含まれる。ミクロカノニカルアンサンブルではどの微視

[*3] T^3 を出すには、これを改良したモデル (**デバイ (Debye) モデル**) が必要となる。統計力学、あるいは固体物理学の教科書参照。

[*4] 次章参照

[*5] 説明してみよ。

的状態も同等に出現するとしたから、ある微視的状態を見出す確率はすべて等しく、$1/\Omega_0$ である。ここで Ω_0 は $E=$ 一定 $(E = E \sim E+\delta E)$ のもとで、とりうるすべての微視的状態数である。このとき、この方法で求まる巨視的な熱力学的量はエントロピーであって、$S = k\ln\Omega$ であった。熱平衡の条件は S が最大になることであった（エントロピー最大の法則)。温度との関係は $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V$ で求められた。

それではカノニカルアンサンブルではどのようになっているであろう。カノニカルアンサンブルは熱浴につかった系 (温度一定) を扱う。このとき、その微視的な情報は分配関数 Z に含まれる、と考えられる。各々の微視的状態の出現する確率はボルツマン因子 $exp(-\beta E_r)$ で与えられ、$Z \equiv \sum_r exp(-\beta E_r)$ となる。ここで、$\beta \equiv \frac{1}{kT}$. このとき、この方法で求まる巨視的な熱力学的量は以下に述べるようにヘルムホルツの自由エネルギー F であって、

$$F = -kT\ln Z \tag{6}$$

となる。また、熱平衡の条件は F が最小になることである。[*6]

式 (6) を示すために、$F = -kT\ln Z$ であれば、カノニカルアンサンブルの平均エネルギーが、すでに求めた 5.5 節の式 (12) となることを導く。$F \equiv E - TS$ であるから

$$E = -kT\ln Z + TS = -kT\ln Z + T\left(-\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{7}$$

ここで

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{8}$$

を使った。[*7] ついでに、

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{9}$$

も思い出しておこう。[*8] 式 (8) の F にも $-kT\ln Z$ を代入して (7) を更に変形してゆくと、

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

が得られる。これを β を使って書き直すと

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \tag{10}$$

となり、5.5 節の式 (12) が得られた。

6.4 理想気体

この節と、次節にわたって、理想気体の平均エネルギー、ヘルムホルツの自由エネルギー、熱容量、状態方程式をカノニカルアンサンブルの手法で求めてみよう。

今、質量 m の同種の粒子 N 個からなる十分希薄な気体（理想気体）が横、縦、高さがそれぞれ L_x、L_y、L_z の直方体（体積 $V = L_xL_yL_z$）に閉じ込められているとする。この系が温度 T の熱浴につかっているとすると、1 個の粒子がエネルギー ϵ_r を持つ微視的状態（固有状態）r に見出される確率 P_r は

$$P_r = \frac{e^{-\beta\epsilon_r}}{Z_1} \tag{11}$$

で与えられる。ここで Z_1 は 1 個の粒子の分配関数で、すべての状態にわたってボルツマン因子をたせばよいから、

$$Z_1 = \sum_r e^{-\beta\epsilon_r} \tag{12}$$

となる。また、何度かでてきたが $\beta \equiv \frac{1}{kT}$.

この Z_1 が求まれば粒子 1 個当たりの平均エネルギーは式 (10) で求まる。またヘルムホルツの自由エネルギーは式 (6) で求まる。N 個の粒子の平均エネルギーは式 (10) の N 倍で求まる。N 個の粒子の分配関数は、これまでと同様 Z_1^N となって、F も式 (6) の N 倍になるように思われる。**しかし、実はこれはうまくゆかない。**これについては後で述べる。熱容量は平均エネルギーを温度で微分するか、F を温度で 2 階微分することにより求まる。すなわち、

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V \tag{13}$$

[*6] 4.8 節のヘルムホルツの自由エネルギーの物理的意味を参照

[*7] 4.8 節の式 (31)

[*8] 4.8 節の式 (31)

で得られる。一方、状態方程式は式 (9) より求まる。

さて、Z_1 を求めよう。いま、箱の中の粒子のエネルギー（運動エネルギー）を求める際に、ミクロな粒子（原子、分子）を考えているのであるから、量子力学的に扱わなくてはならない。すでに 5.4 節では１次元の箱で、そのような場合を扱った。ここではその結果を拡張しよう。

5.4 節では１次元の箱に閉じ込められた１個の粒子の運動エネルギー ϵ_r はとびとびになり、

$$\epsilon_r = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$$

であった。この式で $n = 1, 2, 3...$ であり量子数とよんだ。また L は箱の長さ (１次元) である。ここでこの式を $\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$ を使って書き直し、

$$\epsilon_r = \left(\frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\right)\frac{n^2}{L^2}$$

と書いても良い。さて、今の問題の３次元の箱ではどのようになるであろうか。量子にともなう波[*9]の x、y、z 方向の成分は独立に定常波をつくるであろう。[*10]したがって、箱の中の１個の粒子のエネルギーは

$$\epsilon_r = \quad \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2}+\frac{n_y^2}{L_y^2}+\frac{n_z^2}{L_z^2}\right) \tag{14}$$

となる。ここで量子数は３個でてきて、n_x、n_y、n_z は独立に 1,2,3... の値をとる。

さて、箱の中の１個の粒子のエネルギーがわかったので分配関数を求めよう。

$$Z_1 \equiv \sum_r exp(-\beta E_r)$$

$$= \sum_{n_x=1}^{\infty}\sum_{n_y=1}^{\infty}\sum_{n_z=1}^{\infty} exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2}+\frac{n_y^2}{L_y^2}+\frac{n_z^2}{L_z^2}\right)\right] \tag{15}$$

この式は指数関数の中が３つの部分の和になっていることから、

$$Z_1 = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{\beta\pi^2\hbar^2 n_x^2}{2mL_x^2}\right)} \times \sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{\beta\pi^2\hbar^2 n_y^2}{2mL_y^2}\right)}$$

$$\times \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\left(\frac{\beta\pi^2\hbar^2 n_z^2}{2mL_z^2}\right)} \equiv Z_x\cdot Z_y\cdot Z_z \tag{16}$$

と書きかえれる。これを見ると、Z_x、Z_y、Z_z のどれも $\sum_{n_x=1}^{\infty} exp(-an_x^2)$ のような形をしている。ただし、$a \equiv \frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2mL_x^2}$ とした。

この和は n を変数として $exp(-an^2)$ の関数を考えたとき、$n = 1, 2, ...$ での関数の値を縦方向、長さ 1 を横方向とする矩形の面積を足し合わせたものに相当する。これは曲線 $exp(-an^2)$ と横軸 $(0 < n < \infty)$ で囲まれた面積で近似できる。よって、

$$Z_x \sim \int_0^{\infty} exp(-an^2)dn = \frac{1}{\sqrt{a}}\int_0^{\infty} exp(-x^2)dx$$

この積分はすぐにできて、

$$Z_x = \frac{1}{\sqrt{a}}\frac{\sqrt{\pi}}{2} = \sqrt{\frac{m}{2\pi}}\frac{1}{\hbar}\frac{L_x}{\sqrt{\beta}} \tag{17}$$

となる。Z_y、Z_z についても同様に計算できるから、

$$Z_1 = \left(\frac{m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{1}{\hbar^3}\frac{L_xL_yL_z}{\beta^{\frac{3}{2}}} \tag{18}$$

ここで、$L_xL_yL_z = V$(箱の体積）である事に注意すると、

$$\ln Z_1 = \ln V - \frac{3}{2}\ln\beta + \ln\left[\left(\frac{m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{1}{\hbar^3}\right] \tag{19}$$

が得られる。

こうして、１粒子の平均エネルギーは

$$\epsilon = -\frac{\partial \ln Z_1}{\partial\beta} = \frac{3}{2}\frac{1}{\beta} = \frac{3}{2}kT \tag{20}$$

となる。N 個の粒子に関してはこれを N 倍して

$$E = N\epsilon = \frac{3}{2}NkT \tag{21}$$

となる。[*11]

定積熱容量はこれを温度で微分して

$$C_V = \frac{3}{2}Nk \tag{22}$$

となる。

[*9] 5.4 節参照
[*10] これは普通の波の場合と同様である。
[*11] 理想気体ではエネルギーは温度だけの関数 ($E = E(T)$) になっている。

6.5　理想気体の分配関数と自由エネルギー

次にヘルムホルツの自由エネルギーを求めよう。これまでのやり方では、

(正しくない式)

$$F = -kT \ln Z_1^N = -NkT \ln Z_1$$

を計算して

（正しくない式）

$$F = -NkT \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln(kT) + \ln \left[\left(\frac{m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\hbar^3} \right] \right]$$

と書けそうに思う。**これは正しくない**。

ヘルムホルツの自由エネルギー F は N、V などを 2 倍にすれば 2 倍にならねばならない。このような性質を**示量的**であるという。[*12]しかし、上の式で、N、V を 2 倍にすると $\ln(2V) = \ln 2 + \ln V$ のように $\ln 2$ の項が生じ、全体として F は 2 倍にならいないことがすぐわかる。

これを解決するためには、N 粒子の分配関数を

（正しい式）

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N \tag{23}$$

としなければならない。これから F を求めると、

（正しい式）

$$F = -NkT \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln(kT) + \ln \left[\left(\frac{m}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\hbar^3} \right] + 1 \right] \tag{24}$$

となり、確かに示量的になっている。

すなわち、気体分子などを取り扱う場合、1 粒子の分配関数を N 乗するだけではだめで、$N!$ で割る必要がある。これは、古典力学的には考えられないことであるが、気体粒子に全く区別がないことを意味している。[*13]たとえば、粒子が 2 個あるとして粒子 1 の運動量を p_1、粒子 2 の運動量を p_2 をしたとき、分配関数の計算では、逆に粒子 1 が運動量 p_2、粒子 2 が運動量 p_1 を持つ状態を異なる状態として計算している。しかし、粒子が同一で全く区別がつかないものとすればこれは 2 倍に重複して計算したことになる。粒子数が N 個では重複の数は $N!$ となる。これを補正するために $N!$ で割るのである。[*14]

こうして、ミクロな粒子は同一で全く区別がつかないことを認める必要がある。実は、**量子力学的には、ミクロな粒子（量子）は本質的に、古典的な粒子のように背番号をつけて区別ができないのである。**これは 5.4 節で述べたように、量子に波動性が付随していることから自然にでてくる。たとえば、二つの波がやってきて重なり合い、干渉を起こしたとする。その波が再び離れて行っても、一度混ざり合っているので、もはや異なる波とはよべないだろう。いずれにしても、ミクロの粒子を取り扱うときは古典的な粒子のイメージを捨てる必要がある。

さて、式 (9) を使うと、式 (24) より、簡単な計算で理想気体の状態方程式 $pV = NkT = nRT$ が得られる。また、C_V も式 (13) を使うことにより F から求めることができる。[*15]

6.6　重要な注意

二順位系 (5.6 節) や固体の熱容量 (6.1 節) のところで我々は N 個の分配関数を Z_1^N と書いて計算してきた。これも間違いなのであろうか？**これらの系では $Z = Z_1^N$ で正しい。$N!$ で割ってはいけない。**その理由は、粒子の位置を結晶のように固定して考えており、粒子の入れ替えがないとしているからである。このような場合は $N!$ で割る必要はない。

[*12] 内部エネルギーやエントロピーも示量的である。これに対して p や T のように系を倍にしても変化しない量を**示強的**であるという。

[*13] これを**ギブスのパラドックス**ということがある。

[*14] 厳密には、縮退のある場合（ひとつの波数の値を二つ以上の量子がとる場合）は正しくない。ここでは縮退は考えない。

[*15] これらを求めよ（演習）。

演習

1. 一様な重力のもとにある気体分子の質量が m の気体の圧力 P は、温度 T が一定であれば
$$P(z) = P(0)e^{\frac{-mgz}{kT}} \tag{25}$$
にしたがって高さ z とともに減少する。これを、N 個の気体分子が温度 T の熱浴につかっているとして、カノニカルアンサンブルの方法で以下の手順に従い、求めなさい。
   (a) 高さ z での粒子数 $N(z)$ と高さ 0 での粒子数 $N(0)$ の比を求めよ。[*16]
   (b) 気体を理想気体と考えて状態方程式 $PV = NkT$ を用い、問題の式を求めよ。

2. 二準位系の例題において、熱容量 (5.6 節、式 (25)) がある温度で極大を持つ（ショットキー異常）ことをグラフの概略を書いて示し、なぜ極大を持つかを 6.2 節と同様に熱エネルギーの分配という観点から説明してみよ。

3. それぞれのエネルギーが $-\varepsilon, 0, +\varepsilon$ の三準位をとりうる独立な N 個の粒子系があったとする。
   (a) このような系の分配関数、ヘルムホルツの自由エネルギー、エネルギーを求めよ。
   (b) 各粒子が基底状態、第 1 励起状態にいる確率を求めよ。

4. 式 (24) の理想気体のヘルムホルツの自由エネルギー F が $N!$ で割った形の式 (23) の分配関数から得られることを確かめ、F より式 (9) と式 (13) を使い、理想気体の状態方程式と定積熱容量を求めよ。

[*16] 1 個の粒子のエネルギーは運動エネルギーとポテンシャルエネルギー (=mgz) の和で表される。しかし、$T =$ 一定なので平均運動エネルギーはどの粒子でも等しいだろう。