

統計物理学 講義ノート
先進工学部応用物理学科

武藤恭之

工学院大学
基礎・教養科

目次

第 1 章	統計力学の原理	1
1.1	統計力学の基本的な考え方	1
1.2	熱力学と統計力学のつながり	2
1.3	等確率の原理	7
第 2 章	ミクロカノニカル分布とエントロピー	9
2.1	孤立系のエントロピー	9
2.2	状態密度	13
2.3	理想気体のエントロピー	15
2.4	付録： N 次元球の体積と表面積	28
2.5	付録：ガンマ関数	30
2.6	付録：ラグランジュの未定乗数法	31
第 3 章	カノニカル分布	34
3.1	カノニカル分布におけるエネルギーの期待値とゆらぎ	34
3.2	ヘルムホルツの自由エネルギー	40
3.3	熱力学第一法則	42
3.4	理想気体	44
第 4 章	その他の分布	47
4.1	$T - p$ 分布	47
4.2	グランドカノニカル分布	53
第 5 章	低温における量子効果	61
5.1	熱力学第三法則	61
5.2	フェルミ粒子とボーズ粒子	63

5.3	低温における理想気体のふるまい	64
-----	---------------------------	----

第 1 章

統計力学の原理

1.1 統計力学の基本的な考え方

統計力学では、多数の粒子の集団の振る舞いを扱う。世の中の様々な物質は、分子・原子などの多数の構成粒子から成っている。身の回りの物質の構成粒子の数の目安となるのが、アボガドロ数であり

$$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ [個/mol]} \quad (1.1)$$

という程度の数である。これらが集まった時、全体としてどのような振る舞いをするだろうか。このことを調べるのが、統計力学の大きな目標である。

それぞれの構成粒子は、力学（あるいは量子力学）の法則に従って運動しているが、それぞれの粒子の運動を全て追いかけるのは現実的ではないし、そもそも、そのようなことができたとしても、物質全体の振る舞いが見えづらくなる。

そこで、統計力学では、「粗視化」という考え方が用いられる。これは、構成粒子一つ一つの詳しい運動を追いかけることを諦め、これらの粒子が「全体として」どのように振る舞うか、ということに着目するという考え方である。

一つの例として、6000 個のさいころを同時に振るという場合を考えよう。この時、ある一つのさいころが出している目を知ることは非常に難しい。なぜなら、さいころ一つの運動は複雑であり（本当は初期条件が全て与えられれば、どの目が出るかを知ることは原理的に可能であるが）、予測がしづらいからである。さらに、初期条件が少し変わると、最終的に出る目が変わることもよく有る。しかし、これらのさいころのうち、1 の目が出ているさいころの数はいくつか、という問いには比較的容易に答えられる。直観的にわかるように、「およそ 1000 個」が答えになる。もちろん、1001 個なのか、999 個なのかはわからないだろうが、これが 2000 個になることはほぼありえないだろう。

なぜ、1の目を出すさいころの数が、6000個中およそ1000個だということを知ることが出来たのだろうか。それは、さいころの形が立方体であることを我々が良く知っているからであり、「どの目が出やすいか」ということは無い、ということを知っているからである。そして、さいころを振った時の運動が複雑であり、予測しにくいということを知っている。これは、別の言い方をすれば、「どの目が出てもおかしくない」あるいは、「どの目も同じ確率で出現する」ということになるから、6000個のうちの1/6だけのさいころが1の目を出すだろう、と予測することができる。このように、「個々のさいころの形に関する知識」を使って、「さいころ全体としての振る舞い」を、十分な精度で予測することができるのである。

ここに、統計力学の基本的な考え方がある。物質が、たくさんの構成粒子からなる集団であるということを出すと、上の例では、「個々のさいころ」が「構成粒子」に対応し、「6000個のさいころ」が「構成粒子の集団」に対応する。つまり、構成粒子の性質を知っていれば、それらが全体としてどのように振る舞うかを予測できる、ということである。構成粒子は、通常、目に見えない程小さいので、「ミクロの粒子」と呼ばれることがある。しかし、それらの集まった集団は目に見えるほど大きいので、「マクロの物質」と呼ばれる。ミクロの粒子の性質を突き詰めていく学問が力学や量子力学であり、そのミクロの粒子の性質を合わせて、マクロの物質の性質を調べていくのが統計力学である。この意味で、統計力学は「ミクロとマクロをつなぐ」物理であると呼ばれることがある。

1.2 熱力学と統計力学のつながり

物理学において、物質のマクロな性質を調べる分野は熱力学である。熱力学では、物質のマクロな状態を「温度」・「体積」・「圧力」の三変数で規定し、それらの間の関係を現象論的に調べていく。熱力学では、物質の状態方程式（例えば、理想気体ならば $pV = nRT$ ）を実験的に与える（気体の場合ならば、ボイルの法則とシャルルの法則という2つの実験的な関係が、状態方程式のもとになっている）ことで、物質の状態を規定する物理量を2つの変数に落とす。そして、熱力学第ゼロ法則（熱平衡状態の存在）・熱力学第一法則（熱を含めたエネルギー保存則）・熱力学第二法則（エントロピーの増大則）・熱力学第三法則（絶対零度の定義）の三法則に基づいて、状態量の間関係を議論し、マクロな物質の振る舞いを理解していくという体系になっている。熱力学は、気体の「構成粒子」というミクロな概念は存在せず、マクロに測定可能な量の間現象論を構築していく、という立場を取っている。

これに対し、統計力学は、「物質の構成粒子」の性質をもとに、それらの集団としての

振る舞いを議論するものである。そこで、統計力学を用いると、熱力学では実験的性質として導入された状態方程式や、測定可能量として導入された状態量について、ミクロな立場からの基礎付けをすることができる。つまり、エントロピーや状態方程式を、構成粒子の性質に基づいて「導く」ことが可能になる。統計力学において基礎となる原理は、物質の構成粒子の性質を表現する力学（量子力学）や電磁気学と、多数粒子の集団を扱う際の統計的性質である。ここから、熱力学の諸関係式を導いていくことが可能になるという点が、統計力学の強みである。

統計力学の原理を述べる前に、統計力学と熱力学の間のつながりを、直観的に捉える例を挙げておこう。

N 個の気体粒子が、ある箱に入っているものとする。この箱を仕切りで二つの領域に分け、はじめ、気体は箱の左側のみに入っていたとしよう。今、マクロな気体の系を考えているので、 N は、1 モル程度の量であるものとする。ある瞬間に箱の中の仕切りを取り除くと、気体粒子は箱全体に拡がっていき、容器全体に拡がっていく。気体粒子それぞれの動きの詳細を全て追うことが難しいが、気体粒子はあちらこちらにランダムに飛びまわっているとすると、ある一つの粒子に着目した時、その粒子が左の部屋に居る確率が $1/2$ 、右の部屋に居る確率が $1/2$ であると思って良いだろう。このとき、 n 個の粒子が左側の部屋に居る確率を $P_N(n)$ と置くと

$$P_N(n) = \left(\frac{1}{2}\right)^n \left(\frac{1}{2}\right)^{N-n} \frac{N!}{n!(N-n)!} = \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (1.2)$$

と与えられる。右辺の $\frac{N!}{n!(N-n)!}$ は、 N 個の中から n 個を選び出す場合の数であり、 $(1/2)^n$ は、 n 個の粒子が左の部屋に居る確率、 $(1/2)^{N-n}$ は、残りの $N-n$ 個の粒子が右の部屋に居る確率である。

今、 $n, N-n, N$ は、全て 1 より十分に大きな値であると考えられる。 $1 \ll N$ となる N に対して成り立つスターリングの公式

$$\log N! \sim N(\log N - 1) + \mathcal{O}(\log N) \quad (1.3)$$

を用いると、

$$\log P_N(n) = -N \log 2 + \log N! - \log n! - \log(N-n)! \quad (1.4)$$

から

$$\log P_N(n) = -N \left[\log 2 + \log N - 1 - \frac{n}{N} (\log n - 1) - \frac{N-n}{N} (\log(N-n) - 1) \right] \quad (1.5)$$

だが、右辺を計算すると

$$\log P_N(n) \sim -N \left[\log 2 + \frac{n}{N} \log \frac{n}{N} + \frac{N-n}{N} \log \frac{N-n}{N} \right] \quad (1.6)$$

となる。さらに、変数を $x = n/N$ と見ると、確率 $P_N(n)$ の n に対する依存性は、

$$f(x) = x \log x + (1-x) \log(1-x) \quad (1.7)$$

の x に対する依存性（を指数関数の肩に載せたもの）を見れば良いことになる。 $f(x)$ は $x = 1/2$ で極小を持つので、その点の周りでテイラー展開すると

$$f(x) \sim -\log 2 + 2 \left(x - \frac{1}{2} \right)^2 \quad (1.8)$$

と近似できるので、

$$\log P_N(n) \sim -N [\log 2 + f(n/N)] \sim -2N \left(\frac{n}{N} - \frac{1}{2} \right)^2 \quad (1.9)$$

から

$$P_N(n) \propto \exp \left[-2N \left(\frac{n}{N} - \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (1.10)$$

となる。したがって、 n/N を変数とみた時、粒子が片側の部屋に居る確率は、 $n/N = 1/2$ の場合が最大となる、ガウス分布をしているものと考えてよい。また、 $1 \ll n < N$ であるので、この式の中で、 n/N は、ほとんど連続的な変数であると考えてよい。この結果は、 $n/N = 1/2$ の時、すなわち、半数の粒子が片方の部屋に、もう半分の粒子がもう一つの部屋に居る状態が最も高い確率で実現されることを表している。そして、ガウス分布の分散が $1/2\sqrt{N}$ となっているが、 N がモル数程度の量であることを考えると、分散は 1 に比べて非常に小さく、実質的に、箱の中の右と左に居る粒子が同数の場合しか実現しないだろう、ということがわかる。

また、ここまでの近似では、上の確率の式の比例係数が計算できていないが、これは、確率の規格化

$$\sum P_N(n) = 1 \quad (1.11)$$

から計算できる。これは、全ての可能な n の値について、確率を全て足すと 1 になる、という条件である。 n は 1 ずつ変化する変数であるので、 n の変化を $\Delta n = 1$ として、この条件を

$$\sum P_N(n) \Delta n = 1 \quad (1.12)$$

としても良い。式 (1.10) より、 $P_N(n)$ を

$$P_N(n) = C \exp \left[-2N \left(\frac{n}{N} - \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (1.13)$$

と置き、比例係数 C を求めることを考える。 N が十分に大きいので、 n が 1 だけ変化した時、 $x = n/N$ の変化は 1 に比較して十分に小さい。そこで、 $x = n/N$ を連続的な変数と考え、 $\Delta x = \Delta n/N$ とすると、 $P_N(n)$ の n に関する和は

$$\sum P_N(n) \Delta n = N \sum P_N(n) \frac{\Delta n}{N} \rightarrow N \int_0^1 C \exp \left[-2N \left(x - \frac{1}{2} \right)^2 \right] dx \quad (1.14)$$

と、積分に置き換えられる。さらに、平均 $x = 1/2$ の周りの分散が非常に小さいことを考えれば、それ以外の場所での被積分関数の値はほとんどゼロであるので、積分範囲を $-\infty < x < \infty$ に置き換えても良い。そこで、確率の規格化の条件は

$$N \int_{-\infty}^{\infty} C \exp \left[-2N \left(x - \frac{1}{2} \right)^2 \right] dx = 1 \quad (1.15)$$

と書けるので、ここから C を求めれば

$$P_N(n) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp \left[-2N \left(\frac{n}{N} - \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (1.16)$$

が求められる。

以上の議論では、「粒子の運動はランダムである」という仮定をもとに、粒子のそれぞれの部屋の存在確率を考えることにより、「二つの部屋に存在する粒子の数は等しい」という結論を導いた。これは、「気体は最終的に一様な状態になる」という、経験的な事実として導入された熱力学の大前提（熱平衡状態の存在）を基礎づける一つの例となる。このように、個々の粒子の性質に対する何らかの知見を得た上で、マクロな物質としての振る舞いを議論していくことが、統計力学の基本的な考え方である。

1.2.1 スターリングの公式の証明

$$\log N! = \log [N(N-1)(N-2)\cdots] = \sum_{n=1}^N \log n \quad (1.17)$$

であるが、 $\log(1) = 0$ なので、この和は

$$\log N! = \sum_{n=1}^{N-1} \log(n+1) \quad (1.18)$$

と書ける。これは、幅が 1、 $i < x < i+1$ ($i = 1, 2, 3, \dots, N-1$) における高さが $\log(i+1)$ のたくさんの短冊の面積の和を表しており、また、この短冊群は $y = \log x$ のグラフに上から接している。したがって

$$\int_1^N \log x dx < \sum_{n=1}^N \log n \quad (1.19)$$

が成り立つ。また、上の和は

$$\sum_{n=1}^N \log n = \sum_{n=2}^{N-1} \log(n) + \log N \quad (1.20)$$

とも書けるが、この右辺の和は、幅が 1、 $j < x < j+1$ ($j = 2, 3, 4, \dots, N-1$) における高さが $\log(j)$ のたくさんの短冊の面積の和を表す。この短冊群は、 $y = \log x$ のグラフに下から接しているので

$$\sum_{n=2}^{N-1} \log(n) < \int_1^N \log x dx \quad (1.21)$$

となるから

$$\sum_{n=1}^N \log n < \int_1^N \log x dx + \log N \quad (1.22)$$

となる。

$$\int_1^N \log x dx = N \log N - N = N (\log N - 1) \quad (1.23)$$

であるから、

$$N (\log N - 1) < \log N! < N (\log N - 1) + \log N \quad (1.24)$$

が成り立つ。

1.2.2 ガウス分布 (正規分布)

確率変数 x ($-\infty < x < \infty$) に対する確率分布が

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.25)$$

と表される時、この確率分布をガウス分布、あるいは正規分布という。ガウス分布の平均は、 μ 、分散は σ である。

1.3 等確率の原理

統計力学は、物質の構成粒子のミクロな性質に基づき、その集団のマクロな性質を導いていくものである、ということ述べた。しかし、個々の構成粒子の細かい動き（位置・速度など）を全て知ることは出来ないのも、ある程度、定性的な性質を決めたうえで、確率の考え方を用いて、多数の粒子集団を取り扱うということを行う。

そこで、構成粒子のある状態（前節の例で言えば、粒子が右の部屋にあるか左の部屋にあるか）について、どのような確率で実現されるのか、ということを知っておかなければならない。ここの部分に、統計力学の根幹をなす大きな仮定があり、「等確率の原理」と呼ばれる。

さて、「物質の構成粒子のミクロな性質に基づいて」と述べたが、個々の粒子の運動の詳細を知ることなく、かつ、個々の粒子の運動の性質を知るにはどのようにすればよいだろうか。この時に、粒子の運動について成り立つ保存則が大きな意味を持つ。保存則は、粒子の運動を通じて一定に保たれる量である。粒子がたくさんあっても、保存すべき物理量は保存していなければならない。

系の対称性により、保存する物理量はいくつかある。系が時間並進に対する対称性を持っていれば、エネルギーが保存する。系が空間並進に対する対称性を持っていれば、運動量が保存する。そして、系が回転に対する対称性を持っていれば、角運動量が保存する。そして、構成粒子の位置や速度が色々と変化したとしても、系としてのエネルギー・運動量・角運動量が（対称性に応じて）保存する。通常、系としては、外力によって適当に固定された物質を扱う。この場合は、全体として保存される量として、エネルギーのみを考えておけば良い。つまり、構成粒子の運動としては、「一つ一つの粒子の位置や速度が色々と変化するが、全エネルギーが一定に保たれるような運動をする。」ということである。

この上で、「等確率の原理」は、マクロな物質の性質として、以下のことを要請する。

孤立したマクロな物体では、十分に長い時間で見ると、実現可能な（量子）状態は全て等しい確率で実現する。

ここで、「実現可能な状態」とは、「保存則を破らない状態」と言い換えても良い。エネル

ギー保存則を考えれば、「系の全エネルギーが等しいが、様々な粒子の位置や速度が異なる様々な状態」と言える。前節では、箱に入った気体の粒子の状態について考えた。気体粒子の大きさを無視し、また、気体粒子間の相互作用のポテンシャルエネルギーを無視すれば、全エネルギーは粒子の運動エネルギーのみになるが、運動エネルギーの総和が変化しないことを、前節の議論の中では暗に仮定していたことになる。（粒子の速度のことをいったん忘れたとしても）そのような状態はたくさんあり、それぞれの状態は全て同じ確率で実現する。この意味では、実は、「左の部屋に粒子が全て集まった状態」も実現可能である。しかし、左右の部屋に半分ずつ粒子が入っている状態の場合の数が圧倒的に多いので、現実的には、そのような状態ばかりが観測されている、として実際の現象を捉えるのである。

第2章

ミクロカノニカル分布とエントロピー

2.1 孤立系のエントロピー

等確率の原理は、「保存則を満たす実現可能な状態は、全て等確率で実現する」というものである。ここから、現実を観測される状態は、最も場合の数が多い状態である、ということが導ける。つまり、現実の物質のマクロな状態を調べるためには、ミクロな状態の組み合わせの数（場合の数）を数え上げていくことで求められる、ということになる。

今、外界から隔離され、エネルギーのやり取りが無いような系（孤立系）を考える。すると、この系の全エネルギー E が一定になる。エネルギーが E であるような状態の数を $W(E)$ と表すことにしよう。すると、問題は、 $W(E)$ を E の関数としてみた時、 $W(E)$ を最大にするような状態はどのような状態か、という問題になる。この時、ある状態が実現する確率は、等確率の原理に依って

$$\frac{\text{(ある状態が実現する場合の数)}}{\text{(全ての状態の場合の数)}} \quad (2.1)$$

と表されることになるが、孤立系におけるこの確率分布を「ミクロカノニカル分布」という。この章では、ミクロカノニカル分布に基づいて、いくつかの系の性質、特に熱力学とのつながりについて調べていく。

まず、この節では、ミクロカノニカル分布における一般的な性質について考察していこう。熱力学第二法則では、孤立系の不可逆変化において、エントロピーが増大する方向に現象が進むということが要請される。そして、孤立系の可逆変化において、エントロピーの値は変化しない。これは、ここまで述べてきた、「十分に時間が経つと、場合の数が最大

になる状態が実現される」ということと整合的な現象である。そこで、最終的に、状態数が最大になるような状態が最も実現されやすいということから、状態数とエントロピーを結び付けることが自然な考え方として出てくる。そこで、マクロな現象論である熱力学で出てくるエントロピー S と、ミクロな状態数 $W(E)$ を結び付ける関係として、ボルツマンの原理

$$S = k_B \log W(E) \quad (2.2)$$

が提唱された。ここで、 k_B はボルツマン定数と呼ばれる定数で

$$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}^{-1} \quad (2.3)$$

である。状態数が最も多い状態が実現されるということからは、比例係数の値は導かれなない。ボルツマン定数 k_B の値は、状態数（の対数）が、熱力学的なエントロピーに一致するように導入された定数であることに注意しておこう。

ボルツマンの原理は、何か別の原理から導かれるものではない。これは、統計力学の立場から見た時のエントロピーの定義式、あるいは、マクロな熱力学的エントロピーとミクロな状態数を結び付ける式であり、この式自体、実験的、あるいは理論的整合性をもとに検証されるべきものである。例えば、「状態数が最も多い状態が実現される」ということから、状態数 $W(E)$ の対数がエントロピーになる、ということに繋げる部分には、論理的飛躍があり、検証が必要なことである。そこで、熱力学との整合性のチェックとして、一つ、エントロピーの加算性について考えてみよう。熱力学的なエントロピーは示量的な状態量であり、系の大きさを二倍にすると、その値は二倍になるという性質がある。そこで、二つの系 A と B を接触させ、エネルギーのやり取りのみがあるという場合を考え、二つの系を合わせた全体の系のエントロピーを考えてみよう。二つの系を合わせたものは、孤立系であるものとする。

系 A の全エネルギー（これは、熱力学的には内部エネルギーと呼ばれる量である）を E_A とし、エントロピーを $S_A(E_A)$ とする。また、系 B の全エネルギーを E_B とし、エントロピーを $S_B(E_B)$ とする。この二つの系を接触させた瞬間、系全体のエントロピーは

$$S(E_A, E_B) = S_A(E_A) + S_B(E_B) \quad (2.4)$$

と表せるべきである。

このことを、ミクロな状態数の数え上げとボルツマンの原理に従って考えてみよう。系 A がエネルギー E_A である状態数を $W_A(E_A)$ とし、系 B がエネルギー E_B である状態数を $W_B(E_B)$ とすると、全体の系の状態数は

$$W(E_A, E_B) = W_A(E_A)W_B(E_B) \quad (2.5)$$

と書ける。ここから、ボルツマンの原理を用いれば、全体の系のエントロピーは

$$S(E_A, E_B) = k_B \log W(E_A, E_B) = k_B \log W_A(E_A) + k_B \log W_B(E_B) \quad (2.6)$$

となるが、系 A と系 B のエントロピーがそれぞれ

$$S_A(E_A) = k_B \log W_A(E_A) \quad (2.7)$$

$$S_B(E_B) = k_B \log W_B(E_B) \quad (2.8)$$

と表されることから

$$S(E_A, E_B) = S_A(E_A) + S_B(E_B) \quad (2.9)$$

となることが従う。つまり、ボルツマンの原理の形は、エントロピーの加算性という熱力学からの要請と整合的であることが分かる。

次に、この、系 A と系 B を合わせた全体の系が、どのように変化していくかを考えよう。熱力学からの直観では、二つの系の間でエネルギーをやり取りすることで、十分に時間が経った後は、全体として熱平衡状態（系全体の温度が一定になった状態）になることが要請され、その際、全体としてのエントロピーは増大するはずである。

ミクロな立場では、系は全体として孤立していることから、全エネルギー

$$E = E_A + E_B \quad (2.10)$$

を一定に保ちながら、変化するはずである。従って、系全体としての状態数 $W(E)$ は

$$W(E) = W_A(E_A)W_B(E - E_A) = W_A(E - E_B)W_B(E_B) \quad (2.11)$$

と表せる。つまり、統計力学的なエントロピーの関係として

$$S(E) = S_A(E_A) + S_B(E - E_A) = S_A(E - E_B) + S_B(E_B) \quad (2.12)$$

となる。場合の数が最大となる状態は、「系 A のエネルギー E_A が変化した時^{*1}に、 $S(E)$ が最大になるような E_A の値」として求められる。つまり

$$\frac{dS}{dE_A} = 0 \quad (2.13)$$

を求めればよいが、上記の関係より、この条件は

$$\frac{dS}{dE_A} = \frac{dS_A}{dE_A} - \frac{dS_B}{dE_B} = 0 \quad (2.14)$$

^{*1} この時、全エネルギーが決まっているから、系 B のエネルギーも自動的に決まることに注意

とかける。つまり、実現確率が最大となる、それぞれの系へのエネルギー分配 E_{A0} および E_{B0} は

$$\frac{dS_A}{dE_A}(E_{A0}) = \frac{dS_B}{dE_B}(E_{B0}) \quad (2.15)$$

によって決まるということになる。

ここで、系の「(絶対) 温度」 T を

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \quad (2.16)$$

によって定義する。すると、確率最大の条件は

$$T_A = T_B \quad (2.17)$$

と表されることになり、これは、熱平衡状態で系全体の温度が一定になるということを表している。ここで、「温度」の定義は一意ではないということに注意しておこう。なぜならば、適当な増加関数 $f(x)$ を用いて、 $t = f(T)$ によって温度 t を定義しても、確率最大の状態で $t_A = t_B$ となるという条件は成立するからである。しかし、このように温度 T を定義しておく、熱力学との整合性が最も良い。この定義の温度を「絶対温度」と言い、以下では、この絶対温度を使うことにする。異なる温度の定義として、例えば、 $t = T + 273$ とすれば、この温度は摂氏温度を表す。

確率最大の条件が成立しておらず

$$E_A = E_{A0} + \epsilon, \quad E_B = E_{B0} - \epsilon \quad (2.18)$$

というエネルギー分配になっている時（全エネルギー一定の条件は満たされていることに注意せよ）、全体のエントロピーは、 ϵ の二次のオーダーで

$$\begin{aligned} S(E_{A0} + \epsilon, E - E_{A0} - \epsilon) & \quad (2.19) \\ &= S_A(E_{A0}) + S_B(E - E_{A0} - \epsilon) \\ &= S(E_{A0}, E_{B0}) + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{d^2 S_A}{dE_A^2} \right)_{E_A=E_{A0}} + \left(\frac{d^2 S_B}{dE_B^2} \right)_{E_B=E_{B0}} \right] \epsilon^2 \end{aligned}$$

となるから、 $S(E)$ が、 (E_{A0}, E_{B0}) で最大になるためには、エントロピーの性質として

$$\frac{d^2 S(E)}{dE^2} < 0 \quad (2.20)$$

という性質を持たなければならない。これを、温度の言葉で言えば

$$-\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dE} < 0 \quad (2.21)$$

となるから

$$\frac{dT}{dE} > 0 \quad (2.22)$$

となる。これは、温度が内部エネルギーの増加関数でなければならない、ということを表しており、熱力学において、熱力学第二法則から導かれる、「定積モル比熱が正である」という性質に対応する。

はじめに二つの系を接触させた時、エネルギーの配分が、確率最大の条件を満たさずに、例えば、

$$\frac{dS_A}{dE_A}(E_A) > \frac{dS_B}{dE_B}(E_B) \quad (2.23)$$

となっていたら、何が起こるだろうか。系全体としてのエネルギーは一定だが、系 A と系 B の間のエネルギーのやり取りは起こることに注意する。 E_A が少し変化して、系 A のエネルギーが $E_A + \delta E_A$ となり、系 B のエネルギーが $E_B + \delta E_B$ となったとすると、系全体のエントロピー変化 δS は

$$\delta S = \delta S_A + \delta S_B = \frac{dS_A}{dE_A} \delta E_A + \frac{dS_B}{dE_B} \delta E_B \quad (2.24)$$

であるが、全エネルギー $E = E_A + E_B$ は一定であるので、 $\delta E_A = -\delta E_B$ でなければならない。従って、系全体のエントロピー変化は

$$\delta S = \left[\frac{dS_A}{dE_A} - \frac{dS_B}{dE_B} \right] \delta E_A \quad (2.25)$$

となる。系が全体として、実現確率が大きな方向に向かうということは、 $dS > 0$ でなければならないので、もし、 $\frac{dS_A}{dE_A}(E_A) > \frac{dS_B}{dE_B}(E_B)$ であったとすれば、 $\delta E_A > 0$ でなければならない。つまり、系 A のエネルギーが増加し、その分系 B のエネルギーは減少する。このことを言い換えれば、温度が $1/T_A > 1/T_B$ 、つまり、 $T_A < T_B$ の時は、系 B から系 A にエネルギーが流れることによって、確率最大の状態を実現しようとするということであり、温度の低い方から高い方に向かってエネルギーが移動するということを表している。もし、初期に $\frac{dS_A}{dE_A}(E_A) < \frac{dS_B}{dE_B}(E_B)$ であれば、エネルギーの流れる向きが逆となるが、このことは各自で確かめておくこと。

2.2 状態密度

さて、ここまで、系のミクロな状態の数え上げという立場から、孤立系のエントロピーは一般に増加し、確率最大の状態（熱平衡状態）に達するということを述べてきた。

ここまで、ミクロのエネルギー状態を、「数えられるもの」として扱ってきた。これは、量子力学におけるエネルギーの量子化を考えれば自然なことではあるが、マクロな系を考えると、非常に多くのエネルギー状態が許され、ほぼエネルギー状態が連続的に分布しているとみなせることが多い。そこで、「状態密度」という考え方を導入する。

これまで、ミクロカノニカル分布の仮定に基づき、系のエネルギーは完全に一定であるという立場で議論を進めてきたが、ここで、少しだけこの条件を緩め、実際の系のエネルギーは、幅 ΔE 程度で揺らいでいると考えよう。現実の系は、外界から完全に孤立して、例えば1粒子のエネルギー準位の変化程度にまで厳密にエネルギー保存が成り立っていることは少ないであろう。系は、多少のエネルギーのやり取りを外界としており、そのために全エネルギーが少し変化していると考え。この時、エネルギーが E から $E + \Delta E$ の間にある状態の数を $\Omega(E)\Delta E$ とする。つまり、エネルギー E に対する状態数 $W(E)$ を

$$W(E) = \Omega(E)\Delta E \quad (2.26)$$

であるとする。ここで導入された $\Omega(E)$ は、「単位エネルギーあたりの状態数」を表しており、これを「状態密度」と呼ぶ。状態密度は、ミクロな粒子の量子力学などから計算されるものである。

上記の状態密度を用いた状態数の定義は、全エネルギーのゆらぎの幅 ΔE の選び方に依存しているので、良い定義では無いように見える。極端な例として、例えば、気体を構成する全ての粒子のエネルギーが一気に2倍程度変化してしまったと考えてみよう。そこで、使うべきエネルギーの揺らぎ ΔE に、

$$\frac{\Delta E'}{\Delta E} \sim N \quad (2.27)$$

程度の誤差が生じていたものとする。(N はモル数のオーダーの量であるから、このずれは莫大な量である。) この時、状態数としては

$$W'(E) = \Omega(E)\Delta E' \quad (2.28)$$

となり、エントロピーは

$$S'(E) = k_B \log W'(E) \quad (2.29)$$

となる。これを、幅を ΔE とした時のエントロピーと比較して、そのずれ δS は

$$\delta S = S(E) - S'(E) = k_B \log \left(\frac{\Delta E}{\Delta E'} \right) \quad (2.30)$$

となる。エントロピー $S(E)$ そのものは、 Nk_B 程度の量である*2ことに注意すると、

$$\frac{\delta S}{S(E)} \sim \frac{\log(\Delta E/\Delta E')}{N} \sim \frac{\log N}{N} \quad (2.31)$$

程度の量になる。 N がモル数程度の十分に大きな量であれば、 $\frac{\log N}{N} \ll 1$ は十分に成立するので、 $\Delta E/\Delta E'$ として、 N 程度の誤差があったとしても、求められる熱力学量の誤差は非常に小さいということが分かる。

2.3 理想気体のエントロピー

気体のモデルとして、気体の構成粒子（分子）が互いに相互作用をせず、自由に飛びまわっている状態の統計力学を考えよう。このモデルを、理想気体という。一辺 L の立方体の箱の中に、 N 個の（同種の）気体分子が入っているものとする。この状態について、系の熱力学的量が統計力学を用いてどのように表されるかを考える。

2.3.1 一次元自由粒子の状態密度

前提として、自由粒子（ポテンシャル V がゼロである粒子）の量子力学について復習しておこう。ひとまず、 x 方向のみを運動する一次元的な粒子と考え、波動関数 $\psi(x)$ に対し、長さ L で周期境界条件

$$\psi(0) = \psi(L) \quad (2.32)$$

が課されているものとする。ここで、境界条件についてコメントをしておこう。周期境界条件は、箱の中に入っている粒子に対する境界条件としては適切なものではない。箱に閉じ込められている粒子を記述する適切なポテンシャルは、無限に深い井戸型ポテンシャル（ $0 < x < L$ において $V(x) = 0$ 、他の場所で $V(x) = \infty$ ）であるから、境界条件としては、 $\psi(0) = \psi(L) = 0$ を設定するのが自然である。しかし、どちらの境界条件を用いても、得られる状態密度は同じになり、統計力学を議論の上では関係がなくなる。そこで、多少、周期境界条件の方が扱いやすいという事情があり、ここでは、周期境界条件を採用することとする。

自由粒子の（時間に依存しない）シュレーディンガー方程式は、エネルギー固有値を E

*2 例えば、 N 個の粒子から n 個の粒子を選ぶ場合の数が $N!$ 程度の量なので、 $S \sim k_B \log N! \sim k_B N(\log N - 1)$ である。

として

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi(x) \quad (2.33)$$

である。周期境界条件 $\psi(0) = \psi(L)$ を満たす解は

$$\psi(x) = Ce^{\pm ik_n x} \quad (2.34)$$

と表される。ここで、 C は規格化定数であり、波数 k_n は

$$k_n = \frac{2\pi n}{L} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots) \quad (2.35)$$

と書ける。ここから、 n 番目の準位にある粒子の運動量が

$$p_n = \hbar k_n = \frac{2\pi\hbar n}{L} \quad (2.36)$$

表せる。また、 n 番目の準位にある粒子のエネルギー（固有値）は

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2mL^2} n^2 \quad (2.37)$$

である。

これで、1 粒子のエネルギー準位が求まったので、ここから状態密度を計算しておこう。このためには、エネルギーが $E \sim E + \Delta E$ の間にある、エネルギー準位の数を数えれば良い。エネルギーと運動量の関係

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (2.38)$$

より、エネルギーの微小幅 ΔE は、運動量の微小幅 Δp と

$$\Delta E = \frac{p}{m} \Delta p \quad (2.39)$$

によって関係している。 $\Delta p =$ の形に書き直すと

$$\Delta p = \frac{m}{p} \Delta E = \frac{m}{\sqrt{2mE}} \Delta E \quad (2.40)$$

となる。いま、準位 n と準位 $n + 1$ にある粒子の運動量の差は

$$\frac{2\pi\hbar}{L} \quad (2.41)$$

であるので、運動量の微小幅 $p \sim p + \Delta p$ の間にあるエネルギー準位の数は

$$\frac{\Delta p}{2\pi\hbar/L} = \frac{L}{2\pi\hbar} \Delta p \quad (2.42)$$

である。この運動量の微小幅に対応するエネルギーの幅は

$$\Delta p = \sqrt{\frac{m}{2E}} \Delta E \quad (2.43)$$

である。ここで、運動量が正の状態 (+ p) と負の状態 (- p) は、同じエネルギーを与えるのことに注意すると、 $E \sim E + \Delta E$ の中にあるエネルギー準位の数

$$2 \times \frac{L}{2\pi\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} \Delta E = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} \Delta E \quad (2.44)$$

であることがわかる。状態密度の定義から、これが $\Omega(E)\Delta E$ に等しいので

$$\Omega(E) = \frac{L}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{m}{2E}} \quad (2.45)$$

となる。

2.3.2 自由粒子のエネルギー準位と 1 粒子の状態密度

一次元の時と同様の考察で、三次元空間を運動する自由粒子に対する状態密度を計算することが出来る。この場合、波動関数は、位置 (x, y, z) の関数となり、周期境界条件

$$\psi(x, y, z) = \psi(x + L, y, z) = \psi(x, y + L, z) = \psi(x, y, z + L) \quad (2.46)$$

となる。シュレーディンガー方程式は

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E\psi(x, y, z) \quad (2.47)$$

となるが、一次元の場合の解を $\psi_1(x) = Ce^{ik_n x}$ とすれば、 x, y, z のそれぞれの方向の一次元自由粒子の解を掛けた

$$\psi(x, y, z) = \psi_1(x)\psi_1(y)\psi_1(z) \quad (2.48)$$

が、この方程式の解となり、エネルギー固有値は

$$E_{n_x, n_y, n_z} = E_{n_x}^{(1)} + E_{n_y}^{(1)} + E_{n_z}^{(1)} \quad (2.49)$$

となる。ただし、 $E_n^{(1)}$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) は、一次元の場合のエネルギー固有値

$$E_n^{(1)} = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2mL^2} n^2 \quad (2.50)$$

を表す。粒子の x 方向、 y 方向、 z 方向の運動量はそれぞれ

$$p_{n_x} = \frac{2\pi\hbar}{L}n_x, \quad p_{n_y} = \frac{2\pi\hbar}{L}n_y, \quad p_{n_z} = \frac{2\pi\hbar}{L}n_z \quad (2.51)$$

と表され、粒子の運動量とエネルギーの関係は

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{p_{n_x}^2 + p_{n_y}^2 + p_{n_z}^2}{2m} = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.52)$$

となる。

三次元の自由粒子の運動量は、それぞれの方向に $\frac{2\pi\hbar}{L}$ ごとに一つのエネルギー状態がある、と解釈できる。すなわち、三軸を p_x, p_y, p_z に取った三次元の運動量空間において、その空間における「体積」 $\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3$ の中に一つのエネルギー状態があると考えられる。この解釈をもとに、エネルギー $E \sim E + \Delta E$ の中にある状態数 $\Omega(E)\Delta E$ を数えよう。運動量の大きさを p とすると

$$p = \sqrt{2mE} \quad (2.53)$$

であるので、エネルギー E の点は、運動量空間で、半径 $\sqrt{2mE}$ の球面上の点である。そこで、この球面の上で、厚み Δp の球殻の体積を考えると、その（運動量空間における）「体積」は

$$4\pi \times (\sqrt{2mE})^2 \Delta p = 8\pi mE \sqrt{\frac{m}{2E}} \Delta E \quad (2.54)$$

となる。ただし、ここで、 $p = \sqrt{2mE}$ より

$$\Delta p = \sqrt{\frac{m}{2E}} \Delta E \quad (2.55)$$

となることを用いた。運動量空間の体積 $\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3$ ごとに一つの準位があるから、この球殻の中にあるエネルギー準位の総数は

$$\frac{8\pi mE \sqrt{m/2E}}{(2\pi\hbar)^3/L^3} \Delta E = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{\Delta E}{E} = \Omega(E)\Delta E \quad (2.56)$$

と求められる。最後の等式では、この場合の状態密度を $\Omega(E)$ としている。

2.3.3 理想気体のエントロピー

さて、一辺が L の立方体の箱に入った N 個の自由粒子の系を考え、理想気体の統計力学を議論しよう。それぞれの粒子に、 $1, 2, 3, \dots$ と番号を付け、1 番目の粒子の運動量ベクトルを (p_1, p_2, p_3) 、2 番目の粒子の運動量ベクトルを (p_4, p_5, p_6) 等とおく。この時、 i は 1 から $3N$ までの整数になる。周期境界条件を課すと、運動量 p_i は

$$p_i = \frac{2\pi\hbar}{L}n_i \quad (n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2.57)$$

と書ける。

N 粒子系の量子状態は、全ての運動量の組み合わせ

$$(p_1, p_2, p_3, \dots, p_{3N}) \quad (2.58)$$

によって表されるということがわかる。つまり、 p_i を軸に取った $3N$ 次元の運動量空間を考えたとき、その上の一点が、 N 粒子系の一つの量子状態を表している。運動量の成分は、この空間において、それぞれの軸に $2\pi\hbar/L$ だけ進むと次の量子状態が現れるので、 $3N$ 次元運動量空間において、体積

$$\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^{3N} \quad (2.59)$$

の中に一つの量子状態があるということになる。

N 個の自由粒子系の全エネルギー E は、

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \quad (2.60)$$

と与えられる。この式は、その空間の中で、半径が $\sqrt{2mE}$ の球の上にある運動量の状態は、全て一定のエネルギーを持つということを表している。

以上をもとに、 N 個の自由粒子の系において、エネルギー E から $E + \Delta E$ の間にあるエネルギー準位の総数 $\Omega(E)\Delta E$ を数えてみよう。

$$\Delta E = \frac{p}{m} \Delta p = \sqrt{\frac{2E}{m}} \Delta p \quad (2.61)$$

であるから、 $3N$ 次元の運動量空間において、半径 $\sqrt{2mE}$ 、厚み $\sqrt{\frac{m}{2E}} \Delta E$ の球殻の体積を求め、 $(2\pi\hbar/L)^{3N}$ で割ればよい。したがって

$$\Omega(E)\Delta E = \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} (2mE)^{(3N-1)/2} \sqrt{\frac{m}{2E}} \Delta E \frac{L^{3N}}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (2.62)$$

となる。箱の体積 $V = L^3$ を用いると

$$\Omega(E)\Delta E = \frac{V^N}{\Gamma(3N/2)} \left(\frac{2\pi mE}{4\pi^2 \hbar^2} \right)^{3N/2} \frac{\Delta E}{E} \quad (2.63)$$

となる。

さて、ここで、粒子の（量子力学における）本質的な性質として「同種粒子を区別できない」ということに注意しよう。ここまで、粒子に番号を付けることで、例えば、「粒子 1 の運動量」と「粒子 2 の運動量」を区別できるものとして、エネルギー状態を扱ってきた。しかし、考えている粒子は全て同種の粒子であり、「粒子 1」と「粒子 2」を区別することは、本質的に出来ない。すなわち、（仮に粒子を区別できたとして）「粒子 1 が運動量 p_a を持ち、粒子 2 が運動量 p_b を持つ状態」と「粒子 1 が運動量 p_b を持ち、粒子 2 が運動量 p_a を持つ状態」は、本当はどちらの粒子も同じものである以上、同じ量子状態であると考えなければならない。そこで、ここで数えたエネルギー準位の数 $\Omega(E)\Delta E$ は、実際の状態よりも多く数えすぎていることになる。その数えすぎの量は、 N 粒子の入れ替えの場合の数 $N!$ に相当するから、状態数としては、全体を $N!$ で割り算した

$$\Omega(E)\Delta E = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Gamma(3N/2)} \left(\frac{2\pi mE}{4\pi^2 \hbar^2} \right)^{3N/2} \frac{\Delta E}{E} \quad (2.64)$$

でなければならない。この $1/N!$ の項は、ギブスの修正因子と呼ばれる。

より正確には、この議論では、「全ての粒子が異なる運動量状態にある」ことが仮定されていることに注意しておこう。この近似は、温度が十分に高い場合には成り立つが、温度が低いと、異なる粒子が同じようなエネルギー準位に入ってくることもありうる。このことは、また後の章で見ることとし、ここでは、（まだ温度は導入されていないが）温度が高いことを仮定して話を進めていく。

このようにして求めた状態数から、エントロピー S を計算する。ガンマ関数の部分は、 $N \gg 1$ より、 $\Gamma(3N/2) = (3N/2 - 1)! \sim (3N/2)!$ と近似して

$$\begin{aligned} S &= k_B \log(\Omega(E)\Delta E) \\ &\sim k_B \left[-\log N! + N \log V - \log(3N/2)! + \frac{3N}{2} \log \frac{2\pi mE}{4\pi^2 \hbar^2} \right] \end{aligned} \quad (2.65)$$

となる。ここで、 $\log N/N$ のオーダーになる、 $\log(\Delta E/E)$ の項を無視した。さらに、スターリングの公式を用いて

$$\log N! \sim N \log N - N \quad (2.66)$$

$$\log(3N/2)! \sim \frac{3N}{2} \log \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2} \quad (2.67)$$

と近似すると

$$\begin{aligned} S &\sim k_B \left[-N \log N + N + N \log V - \frac{3N}{2} \log \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} + \frac{3N}{2} \log \frac{2\pi m E}{4\pi^2 \hbar^2} \right] \\ &= Nk_B \left[\frac{3}{2} \log \left(\frac{4\pi m}{3(2\pi \hbar)^2} \frac{E}{N} \right) + \log \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right] \end{aligned} \quad (2.68)$$

と、エントロピーが求められる。

2.3.4 熱力学諸量の導出

ここまでで、理想気体のエントロピーを計算することができた。エネルギー E は、熱力学の言葉でいう内部エネルギーに対応し、 V は体積なので、これは、エントロピーを内部エネルギーと体積の関数で表現することができた、ということになる。ここから、様々な熱力学の関係を導くことができる。

まず、温度の定義

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} \quad (2.69)$$

を用いて温度を計算すると

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} Nk_B \frac{1}{E} \quad (2.70)$$

となる。従って、内部構造の無い自由粒子から成る理想気体のエネルギー（内部エネルギー）は、温度 T の関数として

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T \quad (2.71)$$

と与えられる、ということがわかる。これはいわゆる、「単原子理想気体の内部エネルギー」の式として、熱力学では経験則として与えられるものである。統計力学を用いると、自由粒子の系のエネルギー準位を数えるということから、このことを導くことができる。

ここで、もともとの構成粒子として、内部構造を持たない自由粒子のみを考えた結果、この式が出てきたということに注意しておこう。つまり、もともとの量子力学的なハミルトニアンとして

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m} \quad (2.72)$$

という形を考え、そこからエネルギー固有値とエネルギー準位を計算し、最終的に $E = \frac{3}{2} Nk_B T$ という式に至ったということである。これは、ハミルトニアンとして異なるものを考える（例えば、構成粒子の内部運動の自由度を考えるなど）と、結論が異なるということの意味している。実際、熱力学で良く知られているように、二原子分子などに

についてはこの内部エネルギーの表式は成り立たないし、構成粒子同士の相互作用があるような系についても成立しない。

また、ギブスの修正因子を導入する際、これでも「温度が高いことが条件である」と書いた。このことは、内部エネルギーとエントロピーの式を、温度が低い場合に調べてみるとわかる。温度が低い場合、内部エネルギーはゼロに近づくが、エントロピーは $-\infty$ に発散する。これは、今回の計算では絶対零度でのエントロピーがゼロにならないことを示しており、どこかで状態数の計算が破たんしているということを示している。低温における自由粒子の振る舞いについては、「粒子が区別できない」とはどういうことかをより詳しく考える必要があるが、この点については、後の章で触れることにする。

さて、熱力学第一法則

$$dE = TdS - pdV \quad (2.73)$$

を認めると、

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV \quad (2.74)$$

となる。ここで、エントロピー S を、内部エネルギー E と体積 V の関数として見ると、エントロピーの変化の総量（全微分）が

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E dV \quad (2.75)$$

と書けるから、熱力学量として

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T} \quad (2.76)$$

および

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{p}{T} \quad (2.77)$$

という関係が成立する。一つ目の式は、さきに導入した温度の定義式と同じであり、二つ目の式は、圧力を求める式とみなすことが出来る。そこで、統計力学的に求まっている $S(E, V)$ を体積 V で微分することに依り

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = Nk_B \frac{1}{V} \quad (2.78)$$

を得る。ここから

$$pV = Nk_B T \quad (2.79)$$

という式が得られ、これで、理想気体の状態方程式が得られた。ここから、通常理想気体の熱力学を構築していくことができる。

2.3.5 マックスウェル-ボルツマンの速度分布

理想気体において、速度 v を持つ粒子はどのくらいの数あるか、という問題を考えてみよう。これまでは、系の量子状態を $3N$ 個の運動量で決まる量子状態 $(p_1, p_2, p_3, \dots, p_{3N})$ によって指定してきた。これは、「 N 個の粒子の、3 方向の運動量を全て指定する」という意味があった。ここでは、少し問題を別の角度から見て、「それぞれの粒子に着目した時、エネルギー $\epsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$ にある粒子の数はいくつか」という問題を考える。

1 粒子のエネルギー状態 ϵ は

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.80)$$

と与えられる。運動量固有値は、例えば x 方向の運動量では

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} \quad (2.81)$$

と与えられるので、1 粒子状態は、 (p_x, p_y, p_z) の運動量空間における体積 $\left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3$ に一つの状態があると解釈できる。また、隣り合った運動量状態のエネルギー差は $\frac{(2\pi\hbar/L)^2}{2m}$ である。

そこで、考える問題として、エネルギーの幅 $\Delta\epsilon$ として $\Delta\epsilon \gg \frac{(2\pi\hbar/L)^2}{2m}$ だが、 $\frac{\Delta\epsilon}{\epsilon} \ll 1$ であるような $\Delta\epsilon$ を取り、エネルギー $\epsilon \sim \epsilon + \Delta\epsilon$ の間にある粒子の数を考えよう。つまり、エネルギー幅 $\Delta\epsilon$ の中には十分な数の 1 粒子状態の準位が存在するが、その幅の中でのエネルギーの変化は、代表的なエネルギー ϵ よりは十分に小さく、その幅の中にあるエネルギー準位を全て一つのエネルギーで代表させても良いものとする。代表的なエネルギーとして選んだ値を、エネルギーの低い方から順に $l = 1, 2, 3, \dots$ と番号を付けて E_1, E_2, E_3, \dots と表し、そのエネルギー幅の中に入っている粒子の数を N_l とする。全粒子数 N は

$$N = \sum_l N_l \quad (2.82)$$

と表され、全エネルギー E は

$$E = \sum_l E_l N_l \quad (2.83)$$

と表される。

エネルギー幅 $\epsilon_l \sim \epsilon_l + \Delta\epsilon$ の範囲内にある 1 粒子量子状態の数を M_l とする。^{*3}ここで、一つの 1 粒子状態を占める平均粒子数が十分に小さいことを仮定する。

$$\frac{N_l}{M_l} \ll 1 \quad (2.84)$$

これは、高温であれば十分に成り立つ近似であり、ここでは、そのような場合しか考えないこととする。すると、一つの 1 粒子状態を 2 個以上の粒子が占める確率は非常に小さくなるので、無視しよう。この時、 M_l 個の準位を N_l 個の粒子が占める場合の数は $M_l^{N_l}$ と書ける。 N_l 個の粒子が区別できないという条件を考慮すると、エネルギー E_l 付近の粒子の量子状態への分布の場合の数は

$$\frac{M_l^{N_l}}{N_l!} \quad (2.85)$$

だけあることになる。したがって、それぞれの 1 粒子状態に入る粒子数の分布が (N_1, N_2, N_3, \dots) であるような全系の状態数は

$$W(N_1, N_2, \dots) = \prod_l \frac{M_l^{N_l}}{N_l!} \quad (2.86)$$

となる。この時のエントロピーは

$$\begin{aligned} S(N_1, N_2, \dots) &= k_B \log W(N_1, N_2, \dots) \\ &= k_B \sum_l (N_l \log M_l - \log N_l!) \\ &\sim k_B \sum_l N_l (\log M_l - \log N_l + 1) \\ &= k_B \sum_l N_l \left(\log \frac{M_l}{N_l} + 1 \right) \end{aligned} \quad (2.87)$$

となる。

等確率の原理から、熱平衡状態において、状態数が最も多くなる状態が実現されるということはすでに述べた通りだが、エントロピーは状態数の \log であるから、ここから、熱平衡状態においてはエントロピーが最大の状態が実現される。ただし、ミクロカノニカル分布（孤立系）では、系の粒子数と全エネルギーが固定されている、という条件が付いて

^{*3} M_l の値は、1 粒子のエネルギー準位の式から $\Delta\epsilon$ を用いて表すことが可能だが、この先の議論には必要ない。

いることに注意しなければならない。そこで、未定乗数 a と b を導入して

$$\tilde{S}(N_1, N_2, \dots) = k_B \sum_l N_l \left(\log \frac{M_l}{N_l} + 1 \right) - a \sum_l N_l - b \sum_l E_l N_l \quad (2.88)$$

について、 (N_1, N_2, \dots) について極値の条件を計算する。極値条件は

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial N_l} = k_B \log \frac{M_l}{N_l} - a - b E_l = 0 \quad (2.89)$$

であるから

$$\frac{N_l}{M_l} = e^{-\alpha - \beta E_l} \quad (2.90)$$

と書ける。ただし

$$\alpha = \frac{a}{k_B}, \quad \beta = \frac{b}{k_B} \quad (2.91)$$

とした。未定乗数 α と β は、拘束条件

$$\sum_l M_l e^{-\alpha - \beta E_l} = N \quad (2.92)$$

$$\sum_l M_l E_l e^{-\alpha - \beta E_l} = E \quad (2.93)$$

より求められる。

以下で、 α と β を計算していこう。求められた極値条件を、式 (2.87) に代入すれば、エントロピーの値が

$$S(N_1, N_2, \dots) = k_B \sum_l N_l (\log e^{\alpha + \beta E_l} + 1) = k_B \sum_l N_l (\alpha + \beta E_l + 1) \quad (2.94)$$

となるが、粒子数とエネルギーに関する条件 (2.82) および (2.83) より、エントロピーは

$$S(N_1, N_2, \dots) = k_B ((1 + \alpha)N + \beta E) \quad (2.95)$$

と書ける。全粒子数 N を一定にして、 S を全エネルギー E で微分する。この時、 α と β はともに N や E の関数であることに注意すると

$$\frac{dS}{dE} = k_B \left[\frac{d\alpha}{dE} N + \frac{d\beta}{dE} E + \beta \right] \quad (2.96)$$

となる。一方、粒子数に関する条件 (2.92) を、 N を固定して E について微分すれば

$$-\sum_l M_l \left(\frac{d\alpha}{dE} + \frac{d\beta}{dE} E_l \right) e^{-\alpha - \beta E_l} = 0 \quad (2.97)$$

となるが、これは、式 (2.92) と (2.93) を用いれば

$$\frac{d\alpha}{dE} \sum_l M_l e^{-\alpha - \beta E_l} + \frac{d\beta}{dE} \sum_l M_l \epsilon_l e^{-\alpha - \beta E_l} = 0 \quad (2.98)$$

すなわち

$$N \frac{d\alpha}{dE} + E \frac{d\beta}{dE} = 0 \quad (2.99)$$

となることがわかる。この式を (2.96) に代入すれば

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} = k_B \beta \quad (2.100)$$

となるので、未定乗数 β が、温度を用いて

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (2.101)$$

と与えられることが分かる。

次に、未定乗数 α を求めよう。 $\frac{N_l}{M_l}$ は、エネルギー幅 $\epsilon_l \sim \epsilon_l + \Delta\epsilon_l$ の中にある 1 粒子の量子状態ひとつを占める粒子数の平均値という意味合いがあった。つまり、このエネルギー幅の中にある 1 粒子状態に、 $\frac{N_l}{M_l}$ 個の粒子が分布していると考えることができる。1 粒子状態を ϵ_i と、量子数 i でラベル付けすることにして、エネルギー ϵ_i ($E_l < \epsilon_i < E_l + \Delta\epsilon$) の 1 粒子状態にある平均の粒子数を \bar{n}_i とすれば

$$\bar{n}_i \sim \frac{N_l}{M_l} \quad (2.102)$$

とすることができ、このエネルギー範囲にある粒子数が

$$\sum_{i, \epsilon_l < \epsilon_i < \epsilon_l + \Delta\epsilon} \bar{n}_i = \frac{N_l}{M_l} \times M_l = N_l \quad (2.103)$$

と表される。一方、この範囲にある一つの 1 粒子状態 ϵ_i について、そのエネルギーは $\epsilon_i \sim E_l$ と考えてよいので、極値条件 (2.90) は

$$\bar{n}_i = \frac{N_l}{M_l} = e^{-\alpha - E_l/k_B T} \sim e^{-\alpha - \epsilon_i/k_B T} \quad (2.104)$$

と書きかえられる。 \bar{n}_i を全ての量子状態について足し上げれば、全粒子数を得られるので

$$N = \sum_i e^{-\alpha} e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad (2.105)$$

となるから、未定乗数 α が

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{\sum_i e^{-\epsilon_i/k_B T}} \quad (2.106)$$

と求まる。以上により、1 粒子状態 ϵ_i にある粒子の平均数 \bar{n}_i が

$$\bar{n}_i = N \frac{e^{-\epsilon_i/k_B T}}{\sum_i e^{-\epsilon_i/k_B T}} \quad (2.107)$$

と表されることが分かった。この粒子数分布を、ボルツマン分布という。

理想気体の場合

$$\epsilon_i = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \quad (2.108)$$

であり、1 粒子状態は、運動量空間の $(2\pi\hbar)^3/V$ に 1 つの割合で分布しているので、1 粒子状態に関する和 \sum_i は

$$\sum_i = \sum \frac{\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}{(2\pi\hbar)^3/V} \rightarrow \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int \int \int_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z \quad (2.109)$$

と、運動量空間の積分に置き換えられる。したがって

$$\sum_i e^{-\epsilon_i/k_B T} = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int \int \int_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z \exp \left[-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T} \right] \quad (2.110)$$

となる。この積分は、ガウス積分で計算でき、

$$\sum_i e^{-\epsilon_i/k_B T} = V \left(\frac{2\pi mk_B T}{4\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} = V \left(\frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.111)$$

となるから、運動量 (p_x, p_y, p_z) を持つ粒子の平均数 \bar{n}_p として

$$\bar{n}_p = \frac{N}{V} \left(\frac{2\pi \hbar^2}{mk_B T} \right)^{3/2} e^{-p^2/2mk_B T} \quad (2.112)$$

を得る。ただし、 $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$ とした。エネルギー準位は、運動量空間の体積 $(2\pi\hbar)^3/V$ の中に一つあるので、ここから全粒子数を計算する際には、 $\frac{\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}{(2\pi\hbar)^3/V}$ を掛けて積分することになる。単に運動量空間で $p_x \sim p_x + dp_x$, $p_y \sim p_y + dp_y$, $p_z \sim p_z + dp_z$ の範囲にある粒子数 $f(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z$ を求めるには \bar{n}_p を運動量空間の体積 $(2\pi\hbar)^3/V$ で割って

$$f(p_x, p_y, p_z) = \frac{N}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} e^{-p^2/2mk_B T} \quad (2.113)$$

となる。この分布を、マックスウェル・ボルツマンの速度分布則という。

また、運動量の大きさが $p \sim p + \Delta p$ の領域にある粒子数 $F(p)dp$ は、これがちょうど運動量空間で、半径 p , 厚み Δp の球殻に対応するので

$$F(p)dp = 4\pi p^2 f(p)dp = \frac{4\pi N}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} p^2 e^{-p^2/2mk_B T} \quad (2.114)$$

となる。温度 T の熱平衡状態において、粒子は

$$\frac{p^2}{2m} \sim k_B T \quad (2.115)$$

が成り立つような運動量 $p \sim \sqrt{2mk_B T}$ のあたりに、幅 $\sim \sqrt{mk_B T}$ 程度の拡がりをもって分布している。

2.4 付録： N 次元球の体積と表面積

N 次元空間 (x_1, x_2, \dots, x_N) における半径 a の球面は

$$a^2 = x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2 \quad (2.116)$$

によって定義される。ここで、 N 次元極座標

$$\begin{aligned} x_1 &= r \cos \theta_1 \\ x_2 &= r \sin \theta_1 \cos \theta_2 \\ x_3 &= r \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_3 \\ &\vdots \\ x_{N-1} &= r \sin \theta_1 \sin \theta_2 \dots \sin \theta_{N-2} \cos \theta_{N-1} \\ x_N &= r \sin \theta_1 \sin \theta_2 \dots \sin \theta_{N-2} \sin \theta_{N-1} \end{aligned} \quad (2.117)$$

を導入する。 N 次元の半径 a の球の体積 $V_n(a)$ は、 N 重積分

$$V_n(a) = \int \int \dots \int_{x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2 \leq a^2} dx_1 dx_2 \dots dx_n \quad (2.118)$$

によって計算できるが、この体積要素 $dx_1 dx_2 \dots dx_n$ を極座標に変換すると

$$dx_1 dx_2 \dots dx_N = J_N dr d\theta_1 d\theta_2 \dots d\theta_{N-1} \quad (2.119)$$

となる。ここで、 J_N はヤコビアン

$$J_N(r, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{N-1}) = \frac{\partial(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)}{\partial(r, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{N-1})} \quad (2.120)$$

を表す。ここで、 J_N が

$$J_N(r, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{N-1}) = r^{N-1} \sin^{N-2} \theta_1 \sin^{N-3} \theta_2 \cdots \sin \theta_{N-2} \quad (2.121)$$

と表されることを、帰納法を用いて示そう。まず、 $N = 2$ の場合は、極座標が

$$x_1 = r \cos \theta_1, x_2 = r \sin \theta_1 \quad (2.122)$$

と表され

$$J_2 = r \quad (2.123)$$

となることは直接計算によって示すことができる。次に、 $N - 1$ まで正しいとした時、 J_N を計算しよう。

$$J_N = \det \begin{pmatrix} \cos \theta_1 & -r \sin \theta_1 & 0 & \cdots & 0 \\ \sin \theta_1 \cos \theta_2 & r \cos \theta_1 \cos \theta_2 & -r \sin \theta_1 \sin \theta_2 & \cdots & 0 \\ & \vdots & \ddots & & \\ \sin \theta_1 \cdots \sin \theta_{N-1} & r \cos \theta_1 \sin \theta_2 \cdots \sin \theta_{N-1} & \cdots & & \end{pmatrix} \quad (2.124)$$

を、一行目について展開すると

$$J_N = \cos \theta_1 \times r \cos \theta_1 \sin^{N-2} \theta_1 J_{N-1}(r, \theta_2, \dots, \theta_{N-1}) \\ - (-r \sin \theta_1) \times \sin^{N-1} \theta_1 J_{N-1}(r, \theta_2, \dots, \theta_{N-1}) \quad (2.125)$$

が成り立つことが分かるので

$$J_N(r, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{N-1}) = r \sin^{N-2} \theta_1 J_{N-1}(r, \theta_2, \dots, \theta_{N-1}) \quad (2.126)$$

となり、帰納法の仮定に依り

$$J_{N-1}(r, \theta_2, \theta_2, \dots, \theta_{N-1}) = r^{N-2} \sin^{N-3} \theta_2 \sin^{N-4} \theta_3 \cdots \sin \theta_{N-1} \quad (2.127)$$

であるから、式 (2.121) が従う。

そこで、 N 次元球の体積は

$$V_n(a) = \int_0^{2\pi} d\theta_{N-1} \int_0^\pi d\theta_{N-2} \sin \theta_{N-2} \cdots \int_0^\pi d\theta_1 \sin^{N-2} \theta_1 \int_0^a dr r^{N-1} \\ = \frac{2\pi}{N} a^N \prod_{n=1}^{N-2} \int_0^\pi d\theta \sin^n \theta \quad (2.128)$$

となる。ここで、積分公式

$$\int_0^\pi \sin^n \theta \, d\theta = \sqrt{\pi} \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n+2}{2}\right)} \quad (2.129)$$

を用いると

$$\begin{aligned} V_n(a) &= \frac{2\pi}{N} a^N (\sqrt{\pi})^{N-2} \frac{\Gamma\left(\frac{2}{2}\right) \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \Gamma\left(\frac{4}{2}\right)} \cdots \frac{\Gamma\left(\frac{N-1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} \\ &= \frac{2\pi}{N} a^N \pi^{(N-2)/2} \frac{\Gamma(1)}{\Gamma\left(\frac{N}{2}\right)} \\ &= \frac{2\pi^{N/2}}{N\Gamma(N/2)} a^N \end{aligned} \quad (2.130)$$

となる。

半径 a の N 次元球の表面積 $S_N(a)$ は、 N 次元球において、 $a < r < a + \Delta a$ の球殻の体積を Δa で割れば求められる。すなわち、

$$S_N(a) = \frac{dV_n(a)}{da} = \frac{2\pi^{N/2}}{\Gamma(N/2)} a^{N-1} \quad (2.131)$$

となる。

2.5 付録：ガンマ関数

ガンマ関数 $\Gamma(s)$ は

$$\Gamma(s) = \int_0^\infty e^{-x} x^{s-1} dx \quad (2.132)$$

によって定義される。 $s > 1$ の時、これを部分積分すると

$$\begin{aligned} \Gamma(s) &= \int_0^\infty e^{-x} \frac{1}{s} \frac{d}{dx} (x^s) dx \\ &= \frac{1}{s} \left\{ [e^{-x} x^s]_0^\infty + \int_0^\infty e^{-x} x^s dx \right\} \\ &= \frac{1}{s} \int_0^\infty e^{-x} x^s dx \\ &= \frac{1}{s} \Gamma(s+1) \end{aligned} \quad (2.133)$$

となるので

$$\Gamma(s+1) = s\Gamma(s) \quad (2.134)$$

が成り立つ。

$$\Gamma(1) = \int_0^{\infty} e^{-x} dx = 1 \quad (2.135)$$

であるから、 n が 0 または正の整数の時

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n) = n(n-1)\Gamma(n-1) = \cdots = n!\Gamma(1) = n! \quad (2.136)$$

が成り立つ。また

$$\begin{aligned} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) &= \int_0^{\infty} e^{-x} x^{-1/2} dx \\ &= 2 \int_0^{\infty} e^{-t^2} dt \\ &= 2 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \\ &= \sqrt{\pi} \end{aligned} \quad (2.137)$$

より、 n が 0 または正の整数の時、

$$\begin{aligned} \Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) &= \left(n - \frac{1}{2}\right) \Gamma\left(n - \frac{1}{2}\right) \\ &= \left(n - \frac{1}{2}\right) \left(n - \frac{3}{2}\right) \Gamma\left(n - \frac{3}{2}\right) \\ &= \cdots \\ &= \frac{(2n-1)(2n-3)\cdots 3 \times 1}{2^n} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \\ &= \frac{(2n)!}{2^{2n} n!} \sqrt{\pi} \end{aligned} \quad (2.138)$$

となる。

2.6 付録：ラグランジュの未定乗数法

簡単のため、二変数関数について考える。 (x, y) についての関数 $u = f(x, y)$ について、条件

$$g(x, y) = 0 \quad (2.139)$$

の下での極値を求めたい。

条件 (2.139) により、 y は x についての関数

$$y = y(x) \quad (2.140)$$

と定まるので、 u は

$$u(x) = f(x, y(x)) \quad (2.141)$$

と、 x のみに依存する関数だと考えることができる。したがって、極値の条件は

$$\begin{aligned} \frac{du}{dx} &= \frac{d}{dx} f(x, y(x)) \\ &= \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} + \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \frac{dy}{dx} = 0 \end{aligned} \quad (2.142)$$

となる。条件式 $g(x, y) = g(x, y(x)) = 0$ を x で微分すると

$$\frac{\partial g(x, y)}{\partial x} + \frac{\partial g(x, y)}{\partial y} \frac{dy}{dx} = 0 \quad (2.143)$$

となるので

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\partial g/\partial x}{\partial g/\partial y} \quad (2.144)$$

となるから、極値の条件は

$$\frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial g/\partial x}{\partial g/\partial y} = 0 \quad (2.145)$$

すなわち

$$\frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial g}{\partial x} = 0 \quad (2.146)$$

と書ける。

ここで、未定乗数 α を導入して

$$\tilde{u} = f(x, y) + \alpha g(x, y) \quad (2.147)$$

と置いたとき、 \tilde{u} に関する極値の条件は

$$\frac{\partial \tilde{u}}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial x} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x} = 0 \quad (2.148)$$

$$\frac{\partial \tilde{u}}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial y} + \alpha \frac{\partial g}{\partial y} = 0 \quad (2.149)$$

の二つが同時に満たされることであるので、この時

$$\frac{\partial f}{\partial x} = -\alpha \frac{\partial g}{\partial x} \quad (2.150)$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = -\alpha \frac{\partial g}{\partial y} \quad (2.151)$$

が成立するが、この時、式 (2.146) も成立するから、この関係を使って、求めるべき条件付き極値を計算することができる。この解に含まれる未定係数 α は、求めた (α を含む) (x, y) の解が、拘束条件 (2.139) を満たすように決めれば良い。

変数や拘束条件が多い場合でも、同様に計算すれば良い。すなわち、 (x_1, x_2, \dots, x_n) に関する n 変数関数 $f(x_i)$ に対し、拘束条件 m 個の拘束条件 $g_j(x_i) = 0$ の下 ($j = 1, 2, \dots, m$ で、 $m < n$ とする) での極値は、未定乗数 λ_j ($j = 1, 2, \dots, m$) を導入し

$$u(x_i) = f(x_i) + \sum_{j=1}^m \lambda_j g_j(x_i) \quad (2.152)$$

の極値の条件

$$\frac{\partial u}{\partial x_i} = 0 \quad (2.153)$$

を計算すれば求まる。なお、 u を $(x_1, \dots, x_n, \lambda_1, \dots, \lambda_m)$ の関数とみなせば、拘束条件は

$$\frac{\partial u}{\partial \lambda_j} = 0 \quad (2.154)$$

と表されるので、 $(m + n)$ 次元空間の関数としての極値条件と同等になる。

第3章

カノニカル分布

ミクロカノニカル分布は、外部とエネルギーのやり取りをしない「孤立系」における分布を記述するものである。しかし、現実の系は、何らかの形で外界と接しており、エネルギーや粒子数などのやり取りがあることが普通である。このような系を記述するにはどのようにすればよいただろうか。ここでは、まず、外界とエネルギーのやり取りがあるような系について考えよう。このような系に適用されるのが、カノニカル分布である。

3.1 カノニカル分布におけるエネルギーの期待値とゆらぎ

二つの系AとBを考え、互いに接触し、エネルギーのやり取りがあるものとする。そして、系AとBを合わせた全体は、その外部から完全に遮断されており、孤立系をなすものとする。すなわち、系Aのエネルギーを E_A 、系Bのエネルギーを E_B とした時、全体のエネルギー

$$E_T = E_A + E_B \quad (3.1)$$

は一定であるが、 E_A と E_B は互いのエネルギーのやり取りにより、一定ではないものと考えよう。系Bは、系Aに比較して十分に大きいものとして、系Aに注目する。これは、例えば、「空気中に置かれた物体」を考えることに対応している。

ここで、カノニカル分布の設定は、どのようなことを仮定していることに対応しているかについて述べておこう。第一の仮定は、系Bは、系Aと熱のやり取りをするが、非常に大きいため、系Bの状態はあまり変わらないとする、ということである。そこで、系Bは、常に温度 T の熱平衡状態にあるものとする。このような役割を持つ、大きな系のことを「熱浴」という。第二の仮定は、系AとBを合わせた全体のエネルギー E_T が、それぞれの系のエネルギーの和 $E_A + E_B$ で与えられるということである。系Aと系Bの間には

相互作用があるので、その相互作用のエネルギー（あるいは、ポテンシャルエネルギー）も、本当は全エネルギーに加える必要がある。しかし、相互作用は、系Aと系Bの接触面付近で起こるものである。系Aがマクロな大きさを持つ系であれば（例えば、構成粒子の平均自由行程に比較して十分に大きい）、相互作用が問題になる領域は、系A全体の大きさに比較して十分に小さいものと考えられる。このように、カノニカル分布は「熱浴に接したマクロな系」を記述する分布である。

系Aの、 n 番目の準位のエネルギーを E_n とする。まず、系AとBを合わせた全体の系が熱平衡にある時、系Aのエネルギーが E_n であるような確率 P_n を求めよう。系Aの状態は、この確率分布に従って実現され、観測されるエネルギーは、この確率分布におけるエネルギーの期待値であると考え。ここで、基本的な注意をしておこう。ミクロカノニカル分布では、系が孤立していたので、全ての（実現可能な）エネルギー状態が等確率で実現する、という等確率の原理があった。したがって、 P_n はエネルギー準位に依らずに一定になりそうである。しかし、今の場合、系Aは熱浴Bに接しており、熱浴Bと絶えずエネルギーのやり取りが起るために、系Aのエネルギーは変化している。等確率の原理は、孤立系について成り立つものである。いま、系Aについて直接は成立せず、 P_n も熱浴の影響を受け、エネルギーに依って変化し得るものである。

さて、系Aがエネルギー E_n にある時、系Bのエネルギーは $E_T - E_n$ である。系Bのエネルギー E の量子状態の数を $W_B(E)$ とする。系Aと系Bを合わせた全体の系では、等確率の原理が成り立つ。この場合、全体のエネルギーが E_T となる全ての状態が等確率で実現される。したがって、系Aと系Bへのエネルギー分配を考えたとき、系Aのエネルギーが E_n になって、系Bのエネルギーが $E_T - E_n$ になる確率は、そのようになる状態の数、 $W_B(E_T - E_n)$ に比例しなければならない。すなわち

$$P_n \propto W_B(E_T - E_n) \quad (3.2)$$

となる。また、この時の系Bのエントロピー S_B は

$$S_B(E_T - E_n) = k_B \log W_B(E_T - E_n) \quad (3.3)$$

である。今、系Aは系Bに比較して小さいので、 $E_n \ll E_T$ が成り立っている。で、 E_n で展開して

$$S_B(E_T - E_n) \sim S_B(E_T) - \frac{dS}{dE}(E = E_T) \times E_n = S_B(E_T) - \frac{E_n}{T} \quad (3.4)$$

と書ける。ここで、 T は、系Bの温度を表す。したがって、 P_n は

$$P_n \propto \exp \left[\frac{1}{k_B} \left(S_B(E_T) - \frac{E_n}{T} \right) \right] \quad (3.5)$$

と書ける。そこで、系Aの準位 n に関する項のみを取りだし、比例係数を $1/Z$ とすれば

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/k_B T} \quad (3.6)$$

と書ける。比例係数の部分の Z は、確率の和が 1 であるという条件（規格化条件） $\sum_n P_n = 1$ より

$$Z = \sum_n e^{-E_n/k_B T} \quad (3.7)$$

と書ける。この確率分布 P_n をカノニカル分布、あるいは正準分布といい、 Z のことを分配関数、あるいは状態和という。

ここから、系Aのエネルギーの期待値 \bar{E} は

$$\bar{E} = \sum_n E_n P_n = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} \quad (3.8)$$

となる。ここで β は逆温度と呼ばれる量で

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.9)$$

と定義される。さらに変形して

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{d}{d\beta} \sum_n e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = -\frac{d}{d\beta} \log Z \quad (3.10)$$

となるから

$$\bar{E} = -\frac{d}{d\beta} \log Z \quad (3.11)$$

を得る。あるいは、温度 T の微分に戻すと

$$\frac{d}{d\beta} = \frac{dT}{d\beta} \frac{d}{dT} = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{d}{dT} \quad (3.12)$$

より

$$\bar{E} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{d}{dT} \log Z \quad (3.13)$$

となる。すなわち、分配関数 Z を温度 T の関数として求めることが出来れば、ここからエネルギーの平均値を計算することができる。

分配関数 Z に出てくる E_n は、系Aのミクロなエネルギー状態の一つ一つを表すものである。実際には、同じエネルギーの値を与えるミクロな状態がたくさんあっても良い。そこで、エネルギー E を与える状態の数を $W(E)$ として、分配関数 Z は

$$Z = \sum_E W(E) e^{-E/k_B T} \quad (3.14)$$

と書くこともできる。また、エネルギーが E であるような確率 $P(E)$ は

$$P(E) = \frac{1}{Z} W(E) \exp \left[-\frac{E}{k_B T} \right] \quad (3.15)$$

と書ける。 $W(E)$ は、系Aのエントロピー $S(E)$ と

$$S(E) = k_B \log W(E) \quad (3.16)$$

によって関係がついているので

$$P(E) = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E - TS) \right] \quad (3.17)$$

となる。

さて、系Aのエネルギーは、系Bとのエネルギーのやり取りにより、常にゆらいでいる。そこで、ゆらぎがある中で、実現確率が最大になるエネルギーは何か、ということを考えてみよう。これは、 $P(E)$ の表式の中で、 $E - TS(E)$ が最小になるときのなので、

$$\frac{d}{dE} (E - TS) = 1 - T \frac{dS}{dE} = 0 \quad (3.18)$$

となる時である。ここで、 T は熱浴である系Bの温度であるので、系Aのエネルギー E が変わったとしてもあまり変化を受けないと考えられる。そこで、 T は定数であるとして微分を実行している。ここから

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} \quad (3.19)$$

という結果が得られる。左辺は、系Aのエントロピーを系Aのエネルギーで微分したものである。系Aの温度の逆数になる。これが、右辺の、系B、すなわち熱浴の温度に等しい。つまり、「系Aの実現確率が最大になるエネルギーにおいて、系Aの温度と熱浴の温度が等しい」という結論を得られた。

系Aの実現確率が最大になるエネルギーを E_0 とし、系Aのエネルギーが、そこからあまりずれていないと考え

$$E = E_0 + \epsilon \quad (3.20)$$

と置いて展開すると

$$E - TS(E) \sim E_0 - TS(E_0) - \frac{1}{2} \frac{d^2}{dE^2} (E - TS)_{E=E_0} \times \epsilon^2 \quad (3.21)$$

すなわち

$$E - TS(E) \sim E_0 - TS(E_0) - \frac{1}{2} \frac{d^2 S}{dE^2} (E_0) \epsilon^2 \quad (3.22)$$

である。ここで

$$\frac{d^2 S}{dE^2} = \frac{d}{dE} \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dE} = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{dE/dT} \quad (3.23)$$

であるが、温度を ΔT だけ変化させた時の（内部）エネルギーの変化は、定積熱容量 C_V である*1。すなわち

$$\frac{d^2 S}{dE^2} = -\frac{1}{T^2 C_V} \quad (3.24)$$

であるから

$$E - TS(E) \sim E_0 - TS(E_0) + \frac{\epsilon^2}{2TC_V} \quad (3.25)$$

と書ける。したがって、確率分布 $P(E)$ は

$$P(E) \propto \exp \left[-\frac{\epsilon^2}{2k_B T^2 C_V} \right] \quad (3.26)$$

となる。また、 $E = E_0$ が確率が最大になるという条件から

$$C_V > 0 \quad (3.27)$$

でなければならない。熱力学では、熱力学第二法則から得られる、「現象論的な要請」であった事実について、「構成粒子の全エネルギーの実現確率が最大になる」という、ミクロな立場からの基礎付けが得られたということになる。

この近似をもとに、エネルギーの平均とゆらぎを見積もってみよう。まずエネルギーの平均（期待値）は

$$\bar{E} = \frac{\int EP(E)dE}{\int P(E)dE} \quad (3.28)$$

*1 ここで、一度熱力学の言葉を導入しているので、「確率最大の状態におけるエネルギーが、エネルギーの期待値に一致し、熱平衡状態で実現される」ということを仮定している。これは、すぐに正当化されるが、気になるようならば、単に $dE/dT = C$ と置いたと理解しておき、後で、これが熱力学における定積熱容量に対応していることを確認すれば良い。

と計算されるが、 $E = E_0 + \epsilon$ であり、積分変数を E から ϵ に変えて

$$\int (E_0 + \epsilon)P(E)dE = E_0 \int P(E)dE + \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon e^{-\epsilon^2/2k_B T^2 C_V} d\epsilon = E_0 \int P(E)dE \quad (3.29)$$

となるので、

$$\bar{E} = E_0 \quad (3.30)$$

となる。つまり、確率が最大になるようなエネルギーが、ちょうどエネルギーの期待値に一致している。すなわち、観測されるエネルギーは、確率分布のエネルギーの期待値であるが、これを、確率最大の条件から求めても良いということになる。

また、エネルギーの分散を計算するために、エネルギー揺らぎの二乗平均を求めると

$$\bar{\epsilon^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon^2 e^{-\epsilon^2/2k_B T^2 C_V} d\epsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\epsilon^2/2k_B T^2 C_V} d\epsilon} \quad (3.31)$$

であるが、積分公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x/a)^2} dx = a\sqrt{\pi}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-(x/a)^2} dx = \frac{a^3\sqrt{\pi}}{2} \quad (3.32)$$

を用いて

$$\bar{\epsilon^2} = k_B T^2 C_V \quad (3.33)$$

となる。つまり、エネルギーの分散は

$$\sqrt{\bar{\epsilon^2}} = \sqrt{k_B T^2 C_V} \quad (3.34)$$

程度であると計算される。平均と分散を比較すると

$$\frac{\sqrt{\bar{\epsilon^2}}}{\bar{E}} \sim \frac{\sqrt{k_B T} \times \sqrt{TC_V}}{E_0} \quad (3.35)$$

となる。 $k_B T$ は、粒子一つあたりのエネルギー程度の量（例えば、理想気体のマックスウェル分布を思い出してみよう）であり、 TC_V は、およそ E_0 程度の量である*2。したがって、系の粒子数を N としたとき、 $\frac{k_B T}{E_0} \sim \frac{1}{N}$ であり $\frac{TC_V}{E_0} \sim 1$ であるので

$$\frac{\sqrt{\bar{\epsilon^2}}}{\bar{E}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \ll 1 \quad (3.36)$$

となるから、エネルギーのゆらぎは非常に小さいと考えて良い。

*2 系全体を、絶対零度から、温度 T までに上げるのに必要な熱量が TC_V 程度である。絶対零度において、系全体のエネルギー（内部エネルギー）がゼロになることを考えると、温度 T の状態における系全体のエネルギーは、 TC_V 程度の量になる

3.2 ヘルムホルツの自由エネルギー

さて、カノニカル分布における分配関数（状態和）

$$Z = \sum_n e^{-E_n/k_B T} = \sum_E W(E) e^{-E/k_B T} \quad (3.37)$$

について、もう少し考察する。ここで、真ん中の \sum_n は、ミクロな量子状態の量子数 n についての和を表している。一方、右辺の \sum_E は、「エネルギーが E であるような」状態の和を表しており、エネルギーが E の状態は、いくつかの量子状態の可能性がある。そこで、右辺にだけ、状態数 $W(E)$ が掛け算されていることに注意しよう。より正確には、「エネルギーが E から $E + \Delta E$ の間にあるような」ミクロな量子状態の数である。すなわち、エネルギー空間を、ミクロな量子状態の間隔よりも大きい、マクロなエネルギーの揺らぎの大きさよりは小さい間隔 ΔE で区切り、その中にある量子状態の数を数えたものが $W(E)$ である。

エントロピー S を用いて、状態数 $W(E)$ は

$$W(E) = e^{S(E)/k_B} \quad (3.38)$$

と書けるので、分配関数は

$$Z = \sum_E e^{-(E - TS(E))/k_B T} \quad (3.39)$$

となる。また、エネルギーの平均値を E_0 とした時

$$E - TS(E) \sim E_0 - TS(E_0) + \frac{\epsilon^2}{2TC_V} \quad (3.40)$$

と書けているから

$$Z \sim e^{-(E_0 - TS(E_0))/k_B T} \sum_{\epsilon} e^{-\epsilon^2/2k_B T^2 C_V} \quad (3.41)$$

となる。ここで、 $\epsilon = E - E_0$ であるので、エネルギーに関する和 \sum_E を、エネルギーの平均からのずれ ϵ に関して取るようにしても、結果は変わらない。

ここで、右辺の和を評価するために、 ϵ に関する和を積分に書き換えよう。今、エネルギー空間を、エネルギー差 ΔE ごとに区切った和を取っていることに注意して、以下のように、 $1 = \Delta E / \Delta E$ を掛け算すると

$$\sum_{\epsilon} e^{-\epsilon^2/2k_B T^2 C_V} = \frac{1}{\Delta E} \times \sum_{\epsilon} e^{-\epsilon^2/2k_B T^2 C_V} \Delta E \quad (3.42)$$

となるが、 $\Delta E = \Delta \epsilon$ であることに注意すれば ($\epsilon = E - E_0$ である)

$$\sum_{\epsilon} e^{-\epsilon^2/2k_B T^2 C_V} \Delta E \sim \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\epsilon^2/2k_B T^2 C_V} d\epsilon = \sqrt{2\pi k_B T^2 C_V} \quad (3.43)$$

となる。

したがって、分配関数は

$$Z \sim e^{-(E_0 - TS(E_0))/k_B T} \times \frac{\sqrt{2\pi k_B T^2 C_V}}{\Delta E} \quad (3.44)$$

と評価できる。この対数を取ると

$$\log Z \sim -\frac{E_0 - TS(E_0)}{k_B T} + \log \frac{\sqrt{2\pi k_B T^2 C_V}}{\Delta E} \quad (3.45)$$

となる。ここで、右辺の第一項の値は、エネルギーに比例しているので、粒子数 N に比例する。ところが、第二項は、 \log の中の、 $\sqrt{2\pi k_B T^2 C_V}$ の項が、 \sqrt{N} 程度に比例する量なので、全体としては、 $\log N$ 程度でしか変化しない量である。そこで、 $N \gg \log N$ だから、第二項を無視することができる

$$-k_B T \log Z = E_0 - TS(E_0) \quad (3.46)$$

という関係式が得られる。右辺の $E_0 - TS(E_0)$ は、熱力学における、ヘルムホルツの自由エネルギー F である。

以上をまとめると、次のような便利な結果を得られる：

$W(E) = \Omega(E)dE$ を、エネルギー E から $E + dE$ の間にある状態数とする。ただし、 $\Omega(E)$ はエネルギー空間における状態密度である。カノニカル分布の分配関数

$$Z = \sum_{\text{全量子状態 } n} e^{-E_n/k_B T} = \sum_E W(E) e^{-E/k_B T} = \int e^{-E/k_B T} \Omega(E) dE \quad (3.47)$$

を計算できれば、系のヘルムホルツの自由エネルギー F が

$$F = -k_B T \log Z \quad (3.48)$$

に依って求まる。

さて、分配関数が求まり、ひとたびヘルムホルツの自由エネルギーが（熱浴の温度 T の関数として）求まると、ここから、系の内部エネルギーなどの熱力学量を逆に求めていくことが出来る。まず、内部エネルギー（平均エネルギー）については

$$\bar{E} = -\frac{d}{d\beta} \log Z = k_B T^2 \frac{d}{dT} \log Z \quad (3.49)$$

の関係があったことを思い出すと、 \bar{E} を改めて E と書いて

$$E = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{F}{T} \right) \quad (3.50)$$

と求めることができる。また、エントロピー S は

$$S = \frac{E - F}{T} = \frac{1}{T} \left[-T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{F}{T} \right) - F \right] = -\frac{dF}{dT} \quad (3.51)$$

と求められる。エントロピーは正の量なので、ヘルムホルツの自由エネルギーは、温度が高いほど小さくなる。

3.3 熱力学第一法則

ここまで、系の体積 V は一定として計算を行ってきたが、体積を変化させるとどうなるかを考えてみよう。 n 番目の系の量子状態のエネルギーを E_n とする。体積変化に依って、 E_n の値は変化するが、系の量子数 n が変化しないよう、ゆっくりと（これを、断熱的な変化という）体積を変化させたとする。微小な体積変化 ΔV に対し、系のエネルギー E_n が、 ΔE_n だけ変化したとすると

$$\Delta E_n = \frac{dE_n}{dV} \Delta V \quad (3.52)$$

と書ける。この時、エネルギーの変化は、系が外部からされた仕事 $-\Delta W$ によってされたと解釈できる。ここで、 ΔW は、系が外部に対して仕事をした時に正の値を取る、と定義した。そこで、量子状態 n の時の系の圧力を p_n とすると、

$$-p_n \Delta V = \Delta E_n = \frac{dE_n}{dV} \Delta V \quad (3.53)$$

と書ける。すなわち

$$p_n = -\frac{dE_n}{dV} \quad (3.54)$$

と書ける。これを、系の量子状態が n である確率 P_n が

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-E_n/k_B T} \quad (3.55)$$

であったので、実際に測定される圧力 p は、この確率分布で p_n を平均したものである。すなわち

$$p = \frac{1}{Z} \sum_n \left(-\frac{dE_n}{dV} \right) e^{-E_n/k_B T} \quad (3.56)$$

となる。ここで、 V に依存するのが、 E_n のみであることを注意すると

$$\frac{dE_n}{dV} e^{-E_n/k_B T} = -k_B T \frac{d}{dV} \left(-\frac{E_n}{k_B T} \right) e^{-E_n/k_B T} = -k_B T \frac{d}{dV} \left(e^{-E_n/k_B T} \right) \quad (3.57)$$

より

$$p = \frac{k_B T}{Z} \frac{d}{dV} \sum_n e^{-E_n/k_B T} = \frac{k_B T}{Z} \frac{dZ}{dV} = k_B T \frac{d}{dV} \log Z \quad (3.58)$$

となる。したがって、系の圧力は、ヘルムホルツの自由エネルギーを用いて

$$p = -\frac{d}{dV} (-k_B T \log Z) = -\frac{dF}{dV} \quad (3.59)$$

と表される。

エネルギー（あるいは、エントロピー）の計算では、体積 V を固定し、温度 T での微分を行っており、圧力の計算では、温度 T を固定し、体積 V での微分を行っていた。すなわち、分配関数から、ヘルムホルツの自由エネルギー F が、温度 T と体積 V の関数として $F(T, V)$ と求めたとすれば、エントロピー S と圧力 p が

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (3.60)$$

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (3.61)$$

と求められる。温度 T と体積 V がそれぞれ dT , dV だけ変化した時のヘルムホルツの自由エネルギーの変化 dF は

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.62)$$

であるので、結局

$$dF = -SdT - pdV \quad (3.63)$$

という関係が成り立つことがわかる。これが、熱力学第一法則に対応している。実際

$$F = E - TS \quad (3.64)$$

の関係があるから

$$dF = dE - SdT - TdS \quad (3.65)$$

となるから、ここまでに求めた関係から

$$dF = dE - SdT - TdS = -SdT - pdV \quad (3.66)$$

となるから

$$dE = TdS - pdV \quad (3.67)$$

という、見なれた熱力学第一法則の形が成立することがわかる。

3.4 理想気体

カノニカル分布を応用して、理想気体の分配関数などを計算してみよう。

体積 V , 粒子数 N の理想気体の場合、状態密度は

$$\Omega(E)dE = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Gamma(3N/2)} \left(\frac{2\pi mE}{4\pi^2 \hbar^2} \right)^{3N/2} \frac{dE}{E} \quad (3.68)$$

と表された。分配関数は

$$Z = \sum_E W(E) e^{-E/k_B T} = \int_0^\infty e^{-E_n/k_B T} \Omega(E) dE \quad (3.69)$$

となるので、これを計算すると

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Gamma(3N/2)} \int_0^\infty e^{-E_n/k_B T} \left(\frac{2\pi mE}{4\pi^2 \hbar^2} \right)^{3N/2} \frac{dE}{E} \\ &= \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Gamma(3N/2)} \left(\frac{2\pi m k_B T}{4\pi^2 \hbar^2} \right)^{3N/2} \int_0^\infty e^{-x} x^{3N/2-1} dx \\ &= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{4\pi^2 \hbar^2} \right)^{3N/2} \end{aligned} \quad (3.70)$$

となる。この計算では、 $x = E/k_B T$ という変数変換を行い

$$\int_0^\infty e^{-x} x^n dx = \Gamma(n+1) \quad (3.71)$$

を用いた。ここから、ヘルムホルツの自由エネルギーが

$$\begin{aligned} F(T, V) &= -k_B T \log Z \\ &= -k_B T \left(N \log V - N(\log N - 1) + \frac{3N}{2} \frac{2\pi m k_B T}{4\pi^2 \hbar^2} \right) \\ &= -N k_B T \left[\log \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \log \left(\frac{m k_B T}{2\pi \hbar^2} \right) + 1 \right] \end{aligned} \quad (3.72)$$

と求められ、ここから、理想気体の状態方程式やジュールの法則を導ける。

ここで、「1粒子の分配関数」と、「系全体 (N 粒子) の分配関数」の関係について、コメントをしておこう。1粒子分配関数は、その名の通り、粒子が一つしか無い場合の分配関数である。1粒子のエネルギー準位を E_i と書くと、1粒子の分配関数 Z_1 は

$$Z_1 = \sum_i e^{-E_i/k_B T} = \int_0^\infty e^{-E/k_B T} \Omega_1(E) dE \quad (3.73)$$

と書ける。ここで、 $\Omega_1(E)$ は、1粒子の状態密度を表す。例えば、理想気体であれば

$$\Omega_1(E) dE = \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{dE}{E} \quad (3.74)$$

であったので

$$Z_1 = \int_0^\infty e^{-E/k_B T} \frac{V}{4\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{dE}{E} = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{4\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (3.75)$$

となる。ここから、理想気体の場合は、 N 粒子の分配関数 Z と、1粒子の分配関数 Z_1 の間に

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad (3.76)$$

という関係があることがわかる。つまり、1粒子の分配関数を N 乗して、粒子が区別できないことによる修正因子 $N!$ で割ることで、分配関数が求められることになる。

粒子を区別できないことによる修正因子の分を措いておいて、「1粒子の分配関数を N 乗すると、 N 粒子の分布関数が求められる」というのは、理想気体に限らず、「互いの相互作用の弱い系の集まり」について、一般的に成立することである。ここで、「互いの相互作用の弱い系の集まり」とは、「全体のエネルギーが、部分系の系のエネルギーの和で書ける」という意味である。すなわち、ある (マクロな) 系が、部分系 (a, b, c, \dots) の集まりで表現できるとして、系全体のエネルギーが

$$E = E_a + E_b + \dots \quad (3.77)$$

と書けるということである。理想気体は、1粒子のエネルギーの和が全体のエネルギーになるから、この場合に該当する。部分系 a の量子状態を i , 部分系 b の量子状態を j, \dots と表すことにすると、系全体の量子状態は、部分系の量子状態の組み合わせ (i, j, \dots) に

よって表される。そこで、分配関数は

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{(i,j,k,\dots)} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E_{a,i} + E_{b,j} + \dots) \right] \\
 &= \sum_{(i,j,k,\dots)} e^{-E_{a,i}/k_B T} e^{-E_{b,j}/k_B T} \dots \\
 &= \sum_i e^{-E_{a,i}/k_B T} \sum_j e^{-E_{a,j}/k_B T} \dots \\
 &= Z_a Z_b Z_c \dots
 \end{aligned} \tag{3.78}$$

と、部分系の積で書けることになる。理想気体は、粒子同士が相互作用しない系なので、「1粒子が N 個集まった」とみなせ、分配関数が Z_1^N の形になった。ただし、理想気体の場合は、粒子の区別がつかない、という修正がされていることに注意すること。

ここから、ヘルムホルツの自由エネルギーが

$$F = -k_B T \log Z = -k_B T \log Z_a - k_B T \log Z_b - \dots \tag{3.79}$$

と書けるから、各部分系のヘルムホルツの自由エネルギー

$$F_a = -k_B T \log Z_a \tag{3.80}$$

などを用いて

$$F = F_a + F_b + \dots \tag{3.81}$$

と、部分系のヘルムホルツの自由エネルギーの和で、全体のヘルムホルツの自由エネルギーが表現できる、ということになる。(これも、理想気体では、粒子を区別できないということに依る因子があるため、完全には成り立たないことに注意。)

熱平衡状態を求める際、カノニカル分布の枠組みでは、出現確率が最大となるエネルギーを求める。そして、これは、 $E - TS$ を最小にすることと同じである。つまり、ヘルムホルツの自由エネルギーを最小にするような状態を求めることになる。これが、自由エネルギーの最小原理である。例えば、系全体の熱平衡を求める際、部分系の熱平衡状態を求め、それを最小にする、という方法が取られる。

第 4 章

その他の分布

統計力学の基本は、等確率の原理と、それに基づく孤立系のミクロカノニカル分布の考え方である。しかし、現実の系を扱う場合に、孤立系とみなせる系は多くないということから、外界とエネルギーのやり取りを行うカノニカル分布が考えられた。

現実の系では、外界とのやり取りはエネルギーのみに限らないことは多い。そこで、外界とやり取りをする物理量がどのようなものであるかに応じて、いくつかの分布が考えられる。ここでは、エネルギーと体積の変化を許す $T - p$ 分布と、エネルギーと粒子数のやり取りを許すグランドカノニカル分布について、基本的な定式化を議論する。

4.1 $T - p$ 分布

$T - p$ 分布は、圧力と温度が一定に保たれている系である。空気中に置かれ、温度は外気温に、また、圧力は大気圧で決まっているような系を考えることに対応する。この系には、外部とエネルギーのやり取りに加え、体積のやり取りが生じている。

このような系のモデルとして、ピストン付きの容器に閉じ込められた粒子の系を考える。ピストンの底面積を S とし、ピストンは常に圧力 p の状態に保たれているものとする。容器の「高さ」を l とすると、容器の体積 V は

$$V = Sl \tag{4.1}$$

である。ピストンにかかっている外力 F は

$$F = pS \tag{4.2}$$

で一定であり、その方向は、常にピストンに押しこむ方向である。そこで、ピストンが容

器底面から l の位置にある時に持つ位置エネルギーが

$$Fl = pSl = pV \quad (4.3)$$

と表される。系の内部エネルギー E と、この、ピストンの位置エネルギーを合わせた、系の全エネルギーは

$$E + pV \quad (4.4)$$

と表される。ここで、系の内部エネルギー E は、系全体の量子状態 n で決まるものであり、それは一般に体積に依存するから、系の全エネルギーを

$$E_n(V) + pV \quad (4.5)$$

と表しておこう。

このように、体積変化の分を、系のエネルギーに含めて考えておけば、この系を「温度 T の外界とエネルギーをやり取りして、全エネルギーが変化する系」とみなすことができる。そこで、この全エネルギーに対して、カノニカル分布の考え方を適用すると、系が量子状態 n 、体積 V にある確率 $P_n(V)$ が

$$P_n(V) \propto \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E_n(V) + pV) \right] \quad (4.6)$$

と表せる。そこで、確率の規格化を考えると

$$P_n(V) = \frac{1}{Y(T, P)} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E_n(V) + pV) \right] \quad (4.7)$$

ここで $Y(T, P)$ は、 $T - p$ 分配関数と呼ばれ

$$Y(T, P) = \sum_n \sum_V \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E_n(V) + pV) \right] \quad (4.8)$$

である。和は、可能なエネルギー準位および可能な体積の全ての和を表現している。十分に小さな体積の単位を v_0 として、 \sum_V を積分に直すと

$$Y(T, p) = \int_0^\infty \frac{dV}{v_0} \sum_n e^{-E_n(V)/k_B T} e^{-pV/k_B T} \quad (4.9)$$

だが、カノニカル分布の分配関数を $Z(T, V)$ として

$$Z(T, V) = \sum_n e^{-E_n/k_B T} \quad (4.10)$$

なので、 $T - p$ 分配関数は

$$Y(T, p) = \int_0^\infty Z(T, V) e^{-pV/k_B T} \frac{dV}{v_0} \quad (4.11)$$

と書ける。ここで、体積は常に正なので、 V についての積分範囲が、ゼロから無限大までとなることに注意しよう。 $Z(T, V)$ は、ヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V)$ と

$$F(T, V) = -k_B T \log Z(T, V) \quad (4.12)$$

と関係しているので、 $T - p$ 分配関数は

$$Y(T, p) = \int_0^\infty \exp \left[-\frac{F(T, V) + pV}{k_B T} \right] \frac{dV}{v_0} \quad (4.13)$$

と表せる。また、(全てのエネルギー状態についての和を取った上で)、系が体積 V の状態にある確率 $P(V)$ は

$$P(V) = \sum_n P_n(V) \propto Z(T, V) \exp \left[-\frac{pV}{k_B T} \right] = \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (F(T, V) + pV) \right] \quad (4.14)$$

と表される。熱平衡状態は、この確率が最大になる状態なので、体積が揺らいでいる中で、 $F(T, V) + pV$ が最小にならなければならない。ここから、熱平衡状態では

$$\frac{\partial}{\partial V} (F(T, V) + pV) = 0 \quad (4.15)$$

が成立していなければならない。したがって

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = p \quad (4.16)$$

ここで、 $-\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$ は、系の圧力を表す。一方で、 p 外部の圧力に対応しているので、これは、熱平衡状態では、系が外部と圧力平衡の状態にある、ということを表している。また、この条件から、圧力が p である時の系の体積 $V(p)$ が決まる。

熱平衡状態の体積を改めて V として、そこからの体積の揺らぎを v とする。揺らぎが v であるとき、 $F + pV$ の値は

$$\begin{aligned} F(V + v) + p(V + v) &\sim F(V) + pV + \left(\frac{\partial F}{\partial V} + p \right)_V v + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right) v^2 \\ &= F(V) + pV + \frac{1}{2} \frac{1}{\kappa_T V} v^2 \end{aligned} \quad (4.17)$$

となる。ここに κ_T は等温圧縮率

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (4.18)$$

である。したがって、ゆらぎ v の実現確率 $P(v)$ は

$$P(v) \propto \exp \left[-\frac{v^2}{2k_B T \kappa_T V} \right] \quad (4.19)$$

となり、ここから、体積の揺らぎの平均は

$$\bar{v}^2 = \int v^2 P(v) dv = k_B T \kappa_T V \quad (4.20)$$

と計算できる。理想気体の場合、 $pV = Nk_B T$ より、 $\kappa_T = \frac{1}{p}$ となるので、 $\bar{v}^2 = \frac{V^2}{N}$ となる。したがって、体積の期待値と揺らぎの比は

$$\frac{\sqrt{\bar{v}^2}}{V} = \frac{1}{\sqrt{N}} \ll 1 \quad (4.21)$$

となる。

$T-p$ 分布においては、系が（ほぼ）温度一定・圧力一定の状態に置かれていると考えてよい。そして、熱平衡状態は、

$$G = F + pV \quad (4.22)$$

という量が最小になる、という条件から求められる。この G のことを、ギブスの自由エネルギーという。外界の温度・圧力（熱平衡では、これらが系の温度・圧力に等しい）の関数として、熱平衡における G の値が決まるので、 G は温度 T および圧力 p の関数であると考えるのが自然である。^{*1}外界の状況が少し変わり、温度・圧力の値が変化すると、系は異なる熱平衡状態に移行する。この時、ギブスエネルギーの変化は

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp \quad (4.23)$$

と書ける。一方で、 $G = F + pV = E - TS + pV$ より

$$\begin{aligned} dG &= dE - d(TS) + d(pV) \\ &= dE - SdT - TdS + Vdp + pdV \end{aligned} \quad (4.24)$$

^{*1} 熱平衡状態を決定する段階では、系の体積（やエネルギー）が揺らいでいると考えていたが、ひとたび熱平衡状態が決まってしまうと、それは、外部から与えている温度・圧力の関数として決まる、ということである。

だが、熱力学第一法則

$$dE = TdS - pdV \quad (4.25)$$

を用いれば*2、

$$dG = -SdT + Vdp \quad (4.26)$$

となるので

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \quad (4.27)$$

という関係が成り立つことがわかる。

さて、 $T-p$ 分布の分配関数 $Y(T, p)$ は、ギブスの自由エネルギー G と関係がつくことを簡単に見ておこう。*3まず、分配関数の定義式は

$$Y(T, p) = \sum_V e^{-\beta(F(T, V) + pV)} = \sum_V e^{-\beta G} \quad (4.28)$$

と書ける。ただし、 $\beta = \frac{1}{k_B T}$ は逆温度を表す。また、最後の式では、 $F + pV$ をギブスの自由エネルギー G で置き換えた。正確には、 p と T はそれぞれ、外界の圧力と温度を表すので、系の物理量とは違う概念であるが、熱平衡状態では、系と外界の温度・圧力は等しいので、ここでは、系の圧力・温度に対応させて考えることにする。この対数を取り、 β で微分すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \log Y &= \frac{1}{Y} \sum_V \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta G} \\ &= \frac{1}{Y} \sum_V \left(-G - \beta \frac{\partial G}{\partial \beta}\right) e^{-\beta G} \end{aligned} \quad (4.29)$$

となるが、ギブスの自由エネルギーとエントロピーが

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (4.30)$$

によって関係がついていることから

$$\frac{\partial G}{\partial \beta} = -k_B T^2 \frac{\partial G}{\partial T} = k_B T^2 S \quad (4.31)$$

*2 ここでは、カノニカル分布で基礎づけができているものとして話を進める。

*3 この議論では、分配関数の式に現れる和の中の変数について、熱平衡状態での値で置き換えるような操作をやっているのが、あまり正確な議論ではないと考えたほうが良いだろう。一つの説明の方法と考えておいてほしい。正確には、カノニカル分布の時に、 $-k_B T \log Z$ を、熱力学におけるヘルムホルツの自由エネルギーと結び付けたような議論が必要になる。

となるので

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \log Y = \frac{1}{Y} \sum_V (-G - TS) e^{-\beta G} \quad (4.32)$$

となる。系のエネルギーを E , エントロピーを S とすると、 $G = E - TS + pV$ であるから、

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \log Y = \frac{1}{Y} \sum_V (-E - pV) e^{-\beta G} \quad (4.33)$$

となる。ここで、系のエネルギーと体積の期待値が

$$\bar{E} = \frac{1}{Y} \sum_V E e^{-\beta G} \quad (4.34)$$

$$\bar{V} = \frac{1}{Y} \sum_V V e^{-\beta G} \quad (4.35)$$

と与えられることに注意すると

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \log Y = -\bar{E} - p\bar{V} \quad (4.36)$$

を得られる。一方で、熱力学の立場から $\frac{G}{T}$ という量の変化を考えると

$$\begin{aligned} d\left(\frac{G}{T}\right) &= -\frac{G}{T^2} dT + \frac{1}{T} dG \\ &= -\frac{G}{T^2} dT + \frac{1}{T} (-SdT + Vdp) \\ &= -\frac{G + TS}{T^2} dT + \frac{V}{T} dp \end{aligned} \quad (4.37)$$

となるが、 $G + TS = E + pV$ であることに注意すると

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \frac{1}{T}\right)_p = -\frac{E + pV}{T^2} \quad (4.38)$$

であることがわかる。これを書き換えて

$$T^2 \left(\frac{\partial G}{\partial T} \frac{1}{T}\right) = -\frac{1}{k_B} \frac{\partial G}{\partial \beta} \frac{1}{T} = -E - pV \quad (4.39)$$

として、式 (4.36) と比較すると

$$\log Y = -\frac{G}{k_B T} \quad (4.40)$$

すなわち $T - p$ 分布における分配関数 Y と、ギブスの自由エネルギーの間には

$$G = -k_B T \log Y \quad (4.41)$$

という関係が成り立っていることがわかる。

4.2 グランドカノニカル分布

4.2.1 化学ポテンシャル

外界と、エネルギーに加え、粒子数のやり取りがあるような系に対して成り立つ統計分布を、グランドカノニカル分布という。

まず、粒子数に変化があるような系に対して、熱平衡の条件がどのようになるかを考えよう。系 A と系 B の二つの間に、粒子数のやり取りがあるが、二つを合わせた系の全粒子数 N は変化しない、とする。また、二つを合わせた系が外界に接触しており、外界とはエネルギーのやり取りがあるものとする。

系 A の粒子数を N_A 、系 B の粒子数を N_B としたとき、 $N = N_A + N_B$ であり、この N の値が一定になる。二つの系を合わせた系に対して、カノニカル分布を適用すると、熱平衡状態で、二つの系を合わせたもののヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V, N)$ が最小になる。それぞれの系のヘルムホルツの自由エネルギーを $F_A(T_A, V_A, N_A)$ および $F_B(T_B, V_B, N_B)$ とするとき、二つの系を合わせた全体のヘルムホルツの自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= F_A(T_A, V_A, N_A) + F_B(T_B, V_B, N_B) \\ &= F_A(T_A, V_A, N_A) + F_B(T_B, V_B, N - N_A) \end{aligned} \quad (4.42)$$

である。ここで、変数を系 A での粒子数 N_A として、ヘルムホルツの自由エネルギーが最小になるという条件を課せば、熱平衡状態においては、

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N_A} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial F_A}{\partial N_A} \right)_{T, V} - \left(\frac{\partial F_B}{\partial N_B} \right)_{T, V} = 0 \quad (4.43)$$

より

$$\left(\frac{\partial F_A}{\partial N_A} \right)_{T, V} = \left(\frac{\partial F_B}{\partial N_B} \right)_{T, V} \quad (4.44)$$

が成り立たなければならないことがわかる。ここで出てくる

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} \quad (4.45)$$

を、化学ポテンシャルという。すなわち、粒子数に関する熱平衡条件は、系 A と系 B それぞれの化学ポテンシャルを用いて

$$\mu_A(T, V_A, N_A) = \mu_B(T, V_B, N_B) \quad (4.46)$$

と表せる。外界とエネルギーのやり取りがあるとき、系は熱平衡状態で温度が外界と等しくなった。また、外界と体積のやり取りがあるとき、系は熱平衡状態で圧力が外界と等しくなった。これらと同様に、粒子数があるときの熱平衡条件が、化学ポテンシャルが外界と等しくなることであることが、後の議論でわかる。

さて、化学ポテンシャルの性質について、もう少し見ておこう。実は、化学ポテンシャルは、ギブスの自由エネルギーと強い関係がある。まず、ギブスの自由エネルギーを、自然な変数である温度 T および 圧力 p の関数として表しておく、ギブスの自由エネルギー $G(T, p, N)$ とヘルムホルツの自由エネルギー $F(T, V, N)$ の間には

$$G(T, p, N) = F(T, V, N) + pV \quad (4.47)$$

の関係がある。ただし、右辺の体積 V は、状態方程式

$$V = V(T, p, N) \quad (4.48)$$

を通じて、温度・圧力・粒子数の関数になっているものとする。ここで、 T, p を一定にして、 $G(T, p, N)$ を N で偏微分すると

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p} + p \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p} \quad (4.49)$$

ここで、 $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$ の関係があるので、右辺の第二項・第三項は消えて

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu \quad (4.50)$$

すなわち、化学ポテンシャルは、ギブスの自由エネルギーと

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} \quad (4.51)$$

によって関係がついていることがわかり、また、温度・圧力・粒子数の関数として表現した熱平衡条件は

$$\mu(T, p, N_A) = \mu(T, p, N_B) \quad (4.52)$$

となる。

化学ポテンシャルは、ギブスの自由エネルギー（あるいは、ヘルムホルツの自由エネルギー）を、粒子数で微分したものである。ギブスの自由エネルギーは、示量変数*4であるので、それを示量変数である粒子数で微分した量は、示強変数でなければならない。すなわち、化学ポテンシャルは示強変数である。化学ポテンシャルを温度・圧力・粒子数の関数として $\mu(T, p, N)$ と書いた時、変数の中に入ってくる示量変数は、粒子数 N のみである。このことを踏まえ、仮に、系の大きさを倍にしたと考えると、化学ポテンシャルは示強変数であるので、その値は変化しないはずである。一方で、 μ の変数として指定されている3つの変数のうち、粒子数のみが倍の値になる。つまり、このことは、粒子数が変わっても化学ポテンシャルの値は変わらないということを示している。すなわち、「化学ポテンシャルを温度と圧力の関数として書いた時、化学ポテンシャルは粒子数 N に依存しない」という、一般的な性質を得られる。

今、 $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p}$ の関係があったが、左辺の μ が、粒子数に依存しないことが分かったので、ギブスの自由エネルギー $G(T, p, N)$ は N に比例し

$$G(T, p, N) = Ng(T, p) \quad (4.53)$$

の形に書かれなければいけない。ここで、 $g(T, p)$ は、一粒子あたりのギブスの自由エネルギーを表す。ここから、温度 T 、圧力 p の関数として書いた化学ポテンシャルは

$$\mu(T, p) = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial}{\partial N} Ng(T, p) \right)_{T,p} = g(T, p) \quad (4.54)$$

と書ける。すなわち、化学ポテンシャルは、一粒子あたりのギブスの自由エネルギーに等しいということがわかる。

粒子数が変化しない場合、熱力学の第一法則は、ギブスの自由エネルギーを用いると

$$dG = -SdT + Vdp \quad (4.55)$$

と書ける。そこで、一粒子あたりのギブスの自由エネルギーの変化の形に書き直すと

$$dg = -sdT + vdp \quad (4.56)$$

となる。ここで、 s は一粒子あたりのエントロピーを表し、 v は、一つの粒子が占める体積を表す。一粒子当たりのギブスの自由エネルギーは、化学ポテンシャルと等価なので、

*4 系の大きさを二倍にした時、値が二倍になる物理量のことを、示量変数という。一方、系の大きさを二倍にしても、値が変わらない量のことを示強変数という。示量変数の例として、体積・粒子数・内部エネルギーなどが挙げられる。また、示強変数の例として、圧力・温度・密度などが挙げられる。

ここから

$$d\mu = -s dT + v dp \quad (4.57)$$

となる。すなわち

$$s = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p \quad (4.58)$$

および

$$v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \quad (4.59)$$

が成り立つ。

粒子数の変化まで考慮した、ギブスの自由エネルギーの変化は

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} dN \quad (4.60)$$

と書けるので、ギブスの自由エネルギーと熱力学的な物理量の間をつながりを見ると

$$dG = -S dT + V dp + \mu dN \quad (4.61)$$

と書ける。同様にヘルムホルツの自由エネルギーの変化は

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN \quad (4.62)$$

となる。また、内部エネルギー E は、エントロピーと体積の関数とみて

$$dE = T dS - p dV + \mu dN \quad (4.63)$$

となり、さらに、エントロピーは、内部エネルギー E ・体積 V ・粒子数 N の関数として表現すると

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (4.64)$$

となることがわかる。以上から、化学ポテンシャルに対して

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (4.65)$$

が成立することがわかる。

4.2.2 グランドカノニカル分布の分配関数

外界とエネルギーと粒子数のやり取りがある系の統計分布はどうか、という問題を考えよう。例えば、気体と液体が接しており、相平衡にあるような状態が、この場合に該当している。

注目する系 A に対し、十分に大きな系 B が接しており、エネルギーと粒子数のやり取りが起こっているものとする。二つの系を合わせた全体の系は、孤立系であるものとする。

注目する系 A のエネルギーを E 、粒子数を N とし、外界に対応する系 B のエネルギーを E_B 、粒子数を N_B とする。二つを合わせた系の全エネルギーを E_T 、全粒子数を N_T とすると

$$E_T = E + E_B \quad (4.66)$$

$$N_T = N + N_B \quad (4.67)$$

の関係があり、 E_T と N_T は一定に保たれている。

全体の系のエネルギーが E_T 、粒子数が N_T であるような量子状態は、系 A と系 B の量子状態をそれぞれ決めれば決まり、(たかさんの可能性がある) 量子状態の一つ一つは、等確率の原理により、等しい確率で実現される。

系 A の粒子数が N 、エネルギーが E であるような一つの量子状態にある確率を、 $P(E, N)$ とする。この時、系 B の量子状態は、粒子数 $N_T - N$ 、エネルギー $E_T - E$ であるような状態のうちの一つにある。系 B が粒子数 $N_T - N$ 、エネルギー $E_T - E$ となるような量子状態の数を $W_B(N_T - N, E_T - E)$ とすると、

$$P(E, N) \propto W_B(E_T - E, N_T - N) = \exp \left[\frac{1}{k_B} S_B(E_T - E, N_T - N) \right] \quad (4.68)$$

となる。ここに

$$S_B(E_T - E, N_T - N) = k_B \log W_B(E_T - E, N_T - N) \quad (4.69)$$

は、系 B のエントロピーを表す。系 B は、系 B に比較して十分に大きいと仮定しているので、 $E_T \gg E$ および $N_T \gg N$ が成立する。そこで

$$S_B(N_T - N, E_T - E) \sim S_B(N_T, E_T) - \left(\frac{\partial S_B}{\partial N_B} \right)_{E_B} N - \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{N_B} E \quad (4.70)$$

と展開できるが、これを外界の温度 T および 化学ポテンシャル μ を用いて表すと

$$S_B(N_T - N, E_T - E) \sim S_B(N_T, E_T) + \frac{\mu}{T} N - \frac{1}{T} E \quad (4.71)$$

となる。したがって、

$$P(E, N) \propto \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E - \mu N) \right] \quad (4.72)$$

となる。すべてのエネルギー状態および粒子数について和を取った時、確率が 1 になるように規格化をすれば

$$P(E, N) = \frac{1}{\Xi(T, \mu)} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E - \mu N) \right] \quad (4.73)$$

となる。ここに

$$\Xi(T, \mu) = \sum_N \sum_n \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E_n(N) - \mu N) \right] \quad (4.74)$$

は、大分配関数と呼ばれており、 $P(E, N)$ で表される確率分布は、グランドカノニカル分布と呼ばれる。 $E_n(N)$ は、系 A の粒子数が N の時の準位 n のエネルギーであり、和はすべての粒子数 N およびすべてのエネルギー準位 n について取る。カノニカル分布の分配関数は、粒子数 N を固定した時

$$\begin{aligned} Z(T, N) &= \sum_n \exp \left[-\frac{1}{k_B T} E_n(N) \right] = \sum_E W(E) \exp \left[-\frac{1}{k_B T} E(N) \right] \\ &= \sum_E \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E(N) - TS) \right] \end{aligned} \quad (4.75)$$

と書ける。ここに、 $W(E)$ は、エネルギーが E であるような量子状態の数を表しており、これが、系のエントロピー S と、 $S = k_B \log W(E)$ の関係にあることを用いた。そこで、大分配関数は

$$\begin{aligned} \Xi(T, \mu) &= \sum_N e^{\mu N/k_B T} Z(T, N) = \sum_N \xi^N Z(T, N) \\ &= \sum_N e^{-(E-TS-\mu N)/k_B T} \end{aligned} \quad (4.76)$$

と書いても良い。ここで、 $\xi = e^{\mu/k_B T}$ は、絶対活動度と呼ばれる。

注目する系 A の粒子数が N であるような確率を $P(N)$ とすると

$$\begin{aligned}
 P(N) &= \sum_n P(N, E_n(N)) \\
 &= \frac{1}{\Xi(T, \mu)} \sum_n \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E_n - \mu N) \right] \\
 &= \frac{1}{\Xi(T, \mu)} e^{\mu N / k_B T} Z(T, N) \\
 &= \frac{1}{\Xi(T, \mu)} e^{-(E - TS - \mu N) / k_B T} \tag{4.77}
 \end{aligned}$$

であるので、粒子数の期待値は

$$\begin{aligned}
 \bar{N} &= \sum_N N P(N) \\
 &= \frac{1}{\Xi(T, \mu)} \sum_N N e^{\mu N / k_B T} Z(T, N) \tag{4.78}
 \end{aligned}$$

となる。一方で、大分配関数 $\Xi(T, \mu)$ の表式の対数を μ で微分すると

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi(T, \mu) &= \frac{1}{\Xi(T, \mu)} \sum_N \frac{\partial}{\partial \mu} e^{\mu N / k_B T} Z(T, N) \\
 &= \frac{1}{\Xi(T, \mu)} \sum_N \frac{N}{k_B T} e^{\mu N / k_B T} Z(T, N) \tag{4.79}
 \end{aligned}$$

となるので

$$\bar{N} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \log \Xi(T, \mu) \tag{4.80}$$

と、粒子数の期待値（これが、熱平衡における粒子数に対応する）を、大分配関数を用いて表すことができる。

また、熱平衡状態の別の見方として、グランドカノニカル分布の確率分布において、確率最大の状態を考えると、この時

$$J = F - \mu N = E - TS - \mu N \tag{4.81}$$

が最小になっていなければならない。この J は、熱力学において、グランドポテンシャルと呼ばれている量に対応する。大分配関数での和において、確率最大の項が最も強い寄与をすると考え、熱平衡状態では、この項に比較して他の項が十分に小さいものとする

$$\Xi(T, N) = \sum_N e^{-J(N) / k_B T} \sim e^{-J_{\max}(T, V, N_{\max}) / k_B T} \tag{4.82}$$

とする。ここで、 N_{\max} は、グランドポテンシャルが最大になるような系 A の粒子数を表しており、この J_{\max} が、熱平衡状態において観測されるグランドポテンシャルだと解釈し、 J_{\max} を改めて J と置きなおすと

$$J = -k_B T \log \Xi(T, N) \quad (4.83)$$

と、熱力学におけるグランドポテンシャルと、統計力学における、大分配関数 $\Xi(T, V, N)$ が結びけられる。熱力学第一法則から

$$J = -SdT - pdV - Nd\mu \quad (4.84)$$

であるので、

$$N = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T, V} \quad (4.85)$$

の関係があるはずだが、これは、確かに式 (4.80) と整合的である。

第5章

低温における量子効果

ここまで、統計力学の基本的な定式化について述べてきた。注目する系が、外界とどのような物理量をやり取りするかに応じて、ミクロカノニカル分布（孤立系）、カノニカル分布（エネルギーをやり取りする系）、 $T-p$ 分布（エネルギーと体積をやり取りする系）、グランドカノニカル分布（エネルギーと粒子数をやり取りする系）といった分布関数が導かれた。そして、これらの分布をどれを使っても、最終的に導かれる熱力学的な関係は同一のものとなる。

これまで、具体的な系としては主に理想気体を扱ってきた。理想気体とは、構成粒子同士が互いに相互作用せず、系のハミルトニアンがそれぞれの粒子の運動エネルギーの和として書かれるような系である。また、その中で「同じ量子状態を占める粒子は高々一つである」という仮定を用い、それをもとにギブスの修正因子を導入したうえで、系のエントロピーを求め、粒子のエネルギーや速度の分布を求めた（マックスウェル・ボルツマン分布）。

この仮定は、温度が十分に高い時には成立するが、低温になると破綻してくる。そのため、理想気体において、温度ゼロの極限でエントロピーが発散するということが起こっていた。そこで、ここでは、温度が低い場合の統計について、より詳しく論じる。

5.1 熱力学第三法則

まず、低温における一般的な法則として、熱力学第三法則（エルンストの熱定理）

- 絶対零度でエントロピーがゼロになる

ことが、一般的に成立することを示そう。これも、熱力学では経験則として導入されるも

のであるが、統計力学では、等確率の原理（あるいは、そこから導かれるカノニカル分布などの分布）から導かれる法則であることを示す。

注目する系の基底状態のエネルギーを E_0 とし、その上のエネルギー状態（第一励起状態）のエネルギーを E_1 とする。それぞれのエネルギー準位の縮重度（同一のエネルギーを持つ量子状態の数）を、 g_0, g_1 とする。系の温度が非常に低く

$$\Delta E \equiv E_1 - E_0 \gg k_B T \quad (5.1)$$

が成立しているものとする。カノニカル分布で考える。この時の分配関数は

$$Z = \sum e^{-E_n/k_B T} \sim g_0 e^{-E_0/k_B T} + g_1 e^{-E_1/k_B T} \quad (5.2)$$

と書ける。ここから、ヘルムホルツの自由エネルギーが

$$F = -k_B T \log Z = -k_B T \log g_0 + E_0 - k_B T \log \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta E/k_B T} \right) \quad (5.3)$$

となるが、低温の仮定より、 $e^{-\Delta E/k_B T} \ll 1$ なので

$$F \sim E_0 - k_B T \log g_0 - k_B T \frac{g_1}{g_0} e^{-\Delta E/k_B T} \quad (5.4)$$

となる。したがって、この系のエントロピーは

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k_B \log g_0 + \frac{g_1}{g_0} \frac{k_B T + \Delta E}{T} e^{-\Delta E/k_B T} \quad (5.5)$$

となるが、 $T \rightarrow 0$ の時

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{k_B T + \Delta E}{T} e^{-\Delta E/k_B T} = 0 \quad (5.6)$$

であるので、 $S \rightarrow k_B \log g_0$ となる。もしも、基底状態のエネルギー準位の縮重度 g_0 が 1 であれば（基底状態に縮退が無ければ）、絶対零度におけるエントロピーの値はゼロとなる。また、縮退があったとしても、その大きさは、粒子数 N のオーダーの量であるから、絶対零度におけるエントロピーの値は $k_B \log N$ 程度であり、オーダー 1 の量であるといえる。有限温度の場合のエントロピーの値は、 $N k_B$ 程度の量であるから、 $N \gg 1$ であるので、絶対零度におけるエントロピーの値は実質的にゼロであるといってよい。

また、エントロピーと（定積）比熱の関係は $C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)$ であるので、同様の計算で、比熱も絶対零度においてゼロとなることがわかる。

5.2 フェルミ粒子とボーズ粒子

低温においては、分配関数の形からわかるように、系が基底状態にある確率が高くなっていく。この時、同じエネルギー状態を複数の粒子が占める可能性を無視できなくなる。この時、改めて「同種粒子は区別できない」という量子力学的な効果を厳密に取り扱うことが必要になる。

まず、簡単のため、2粒子の場合を考える。粒子1の位置を \mathbf{r}_1 、粒子2の位置を \mathbf{r}_2 とするとき、系全体の波動関数は、それぞれの粒子の位置の関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ と書ける。^{*1}

さて、我々の観測に関係するのは、波動関数の二乗 $\psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ である。もし、二つの粒子を入れ替えた時に、この量が $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ の関数として異なるものであれば、二つの粒子は区別できる、といえる。一方、この量が全く同じであれば、二つの粒子は区別することができない。すなわち、二粒子系において、「同種粒子が区別できない」とは、考える二つの粒子が同種の粒子である場合に、 \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_2 を入れ替えた波動関数が、観測確率の意味で同じになっている、ということである。これを式で表すと

$$\psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi^*(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (5.7)$$

となる。これが成立するためには、波動関数のレベルで、 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ と粒子を入れ替えた $\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$ とが、互いに位相因子のみずれている関係にあればよい。すなわち

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i\alpha}\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \quad (5.8)$$

となっている。ここに、 α は実数である。この式で、変数 \mathbf{r}_1 と \mathbf{r}_2 を単純に入れ替えると

$$\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = e^{i\alpha}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (5.9)$$

となるから、結局

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = e^{i\alpha}\psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) = e^{i2\alpha}\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \quad (5.10)$$

が成立する。この式で、左辺と右辺に出てくる $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ が共通なので

$$(e^{i\alpha})^2 = 1 \quad (5.11)$$

が成立しなければならない。すなわち、

$$e^{i\alpha} = \pm 1 \quad (5.12)$$

^{*1} より正確には、内部自由度（スピンなど）を表す変数までまとめて「座標」と表現している。

である必要がある。つまり、同種の 2 粒子の波動関数は、粒子の座標の入れ替えに対して、対称 (+1) または反対称 (-1) でなければならないことがわかる。

粒子の入れ替えに対する波動関数の振る舞いが、対称になるか反対称になるかは、粒子の性質として決まっている。対称になる性質を持っている粒子を「ボース粒子」といい、反対称になる性質を持っている粒子を「フェルミ粒子」という。自然に存在する粒子は、これらのいずれかに必ず分類できることができる。具体例を挙げると：

- ボース粒子：光子・パイ中間子・重力子（もしあれば）
- フェルミ粒子：電子・陽子・中性子・クォーク

などが挙げられる。

N 個の同種粒子からなる系の場合は、その系を構成する任意の 2 つの粒子の入れ替えに対して、波動関数が対称（ボース粒子の場合）または反対称（フェルミ粒子の場合）にならなければならない。すなわち

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = \pm \psi(x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (5.13)$$

となっている。

5.3 低温における理想気体のふるまい

ここまでは、一般的な粒子の性質として、ボース粒子とフェルミ粒子を導入した。次に、理想気体のような、粒子同士が互いに独立して運動するような場合を考え、フェルミ粒子からなる系やボース粒子からなる系がどのようにふるまうかを考察する。いずれの場合も、高温では古典的な理想気体の描像に一致するが、低温におけるふるまいは大きく異なっている。

5.3.1 波動関数の性質とパウリの排他原理

まず、簡単のため、2 粒子系の場合について考えよう。粒子同士が独立に運動している場合、波動関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ は、1 粒子の波動関数 $\phi_a(\mathbf{r}_1)$ と $\phi_b(\mathbf{r}_2)$ の単純な積の形に書くことができる。

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_a(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_2) \quad (5.14)$$

ここに、粒子 1, 2 の 1 粒子波動関数をそれぞれ ϕ_a, ϕ_b と表している。ただし、このままでは、粒子の入れ替えに対する対称性が無いので、実際の波動関数は、これを対称ないし

は反対称化した

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(\mathbf{r}_1)\phi_b(\mathbf{r}_2) \pm \phi_b(\mathbf{r}_1)\phi_a(\mathbf{r}_2)] \quad (5.15)$$

である。ここで、係数の $\frac{1}{\sqrt{2}}$ は、規格化の定数 (ϕ_a と ϕ_b は、それぞれ規格化されているものとする) である。

さて、ここで、二つの粒子の一粒子状態が同じで、 $\phi_a = \phi_b$ であるような場合を考える。ボース粒子 (+ 符号) の場合、これで問題がないが、フェルミ粒子の場合、この時、系全体の波動関数 $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$ となり、このような状態が存在できないということになる。すなわち、「フェルミ粒子において、二粒子が同一の一粒子状態を占めることは無い」ということが結論付けられる。これを、パウリの原理という。

以上の結果は、 N 粒子系にも容易に拡張することができ、結局、各粒子が独立に運動する (理想気体) 場合では

- ボース粒子は、任意の数の粒子が同一の一粒子状態に入りうる
- フェルミ粒子は、一粒子状態を占める粒子は高々一つである

ということになる。

ここでは、粒子の入れ替えに対する波動関数の振る舞いによって、フェルミ粒子とボース粒子を導入した。実は、この違いは、粒子の内部自由度である「スピン」に関係が付けられることが知られている。このことの証明は、場の量子論の知識が必要になるので、ここでは省くが、結果として

- スピン固有値が半整数の粒子はフェルミ粒子
- スピン固有値が整数の粒子はボース粒子

として振る舞うということが知られている。

5.3.2 フェルミ統計とボース統計

粒子間の相互作用が無い同種粒子系における、粒子分布を考察しよう。粒子間の相互作用が無い場合、系全体のエネルギー状態は、それぞれの粒子がどのような一粒子状態にあるかを指定することで定めることができる。そこで、一粒子のエネルギー状態を i というラベル ($i = 1, 2, 3, \dots$) で区別し、それぞれの一粒子状態を占める粒子数を n_i とする。例えば

$$\{n_1, n_2, n_3, \dots\} = (3, 1, 0, \dots) \quad (5.16)$$

は、基底状態にある粒子が3つ ($n_1 = 3$), 第一励起状態にある粒子が1つ ($n_2 = 1$), 第二励起状態にある粒子がゼロ \dots , という状態を表す。フェルミ粒子の場合は、一粒子のエネルギー状態に入れる粒子数が高々一つなので、 n_i の値は0または1である。ボース粒子の場合は、ゼロ以上の任意の整数の値を取ることができる。

さて、このように、一粒子状態を占める粒子数で系のエネルギー状態を指定しやすい場合、統計分布を計算する方法としては、グランドカノニカル分布を使うのが計算しやすい。系の化学ポテンシャルを μ とする。一粒子状態の粒子数の組を n_i とし、 i 番目の一粒子状態のエネルギーを ϵ_i とすると、全エネルギー E は $E = \sum_i \epsilon_i n_i$ と書けるので、大分配関数 Ξ は

$$\Xi(T, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\sum n_i = N} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_i (\epsilon_i - \mu) n_i \right] \quad (5.17)$$

となる。ここで、和の記号は、全粒子数が N になるような、あらゆる粒子分布（エネルギー分布）について足し合わせた上で、 N についての和を取る、という意味である。

この和を計算するために、和の順番を変えることを考える。この計算は、あらゆる粒子数分布についての和を取るという意味であるが、粒子分布を

1. $n_1 = 0$ となる状態
2. $n_1 = 1$ となる状態
3. $n_1 = 2$ となる状態
- \vdots

というように並べ直し、さらに、同様のことを n_2, n_3, \dots についても続けていくと結局、 n_1, n_2, n_3, \dots について、独立に足し合わせていけばよいということがわかる。すなわち

$$\Xi(T, \mu) = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_i (\epsilon_i - \mu) n_i \right] \quad (5.18)$$

となる。さらに、指数関数の性質により

$$\begin{aligned} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_i (\epsilon_i - \mu) n_i \right] &= \prod_i \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (\epsilon_i - \mu) n_i \right] \\ &= e^{-n_1(\epsilon_1 - \mu)/k_B T} \times e^{-n_2(\epsilon_2 - \mu)/k_B T} \times \dots \end{aligned} \quad (5.19)$$

となることに注意して、和の順序を交換すると

$$\begin{aligned}
\Xi(T, \mu) &= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots e^{-n_1(\epsilon_1 - \mu)/k_B T} \times e^{-n_2(\epsilon_2 - \mu)/k_B T} \times \cdots \\
&= \sum_{n_1} e^{-n_1(\epsilon_1 - \mu)/k_B T} \sum_{n_2} e^{-n_2(\epsilon_2 - \mu)/k_B T} \sum_{n_3} e^{-n_3(\epsilon_3 - \mu)/k_B T} \cdots \\
&= \prod_i \sum_{n_i} e^{-n_i(\epsilon_i - \mu)/k_B T} \tag{5.20}
\end{aligned}$$

となる。フェルミ気体の時、 $n_i = 0, 1$ であるので

$$\sum_{n_i} e^{-n_i(\epsilon_i - \mu)/k_B T} = 1 + e^{-(\epsilon_i - \mu)/k_B T} \quad (\text{フェルミ気体}) \tag{5.21}$$

また、ボース気体の時は、 $n_i = 0, 1, 2, \dots$ であり、 $\{e^{-n_i(\epsilon_i - \mu)/k_B T}\}$ が、初項 1, 公比 $e^{-(\epsilon_i - \mu)/k_B T}$ の等比級数であることに注意すると

$$\sum_{n_i} e^{-n_i(\epsilon_i - \mu)/k_B T} = \frac{1}{1 - e^{-(\epsilon_i - \mu)/k_B T}} \quad (\text{ボース気体}) \tag{5.22}$$

となる。したがって、大分配関数は

$$\Xi(T, \mu) = \prod_i \left(1 \pm e^{-(\epsilon_i - \mu)/k_B T}\right)^{\pm 1} \tag{5.23}$$

と書ける。ただし、複号は、上がフェルミ粒子、下がボース粒子の場合を表す。

大分配関数から、一粒子状態 j を占める平均の粒子数 \bar{n}_j を計算することができる。系の量子状態が $\{n_i\} = \{n_1, n_2, \dots\}$ にある確率 $P(\{n_i\})$ は

$$P(\{n_i\}) = \frac{1}{\Xi(T, \mu)} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_i (\epsilon_i - \mu) n_i \right] \tag{5.24}$$

であるので、粒子数の期待値 \bar{n}_j は

$$\bar{n}_j = \frac{1}{\Xi(T, \mu)} \sum_N \sum_{\{n_i\}} n_j \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_i (\epsilon_i - \mu) n_i \right] \tag{5.25}$$

である。和の順番を入れ替えると

$$\begin{aligned}
&\sum_N \sum_{\{n_i\}} n_j \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_i (\epsilon_i - \mu) n_i \right] \\
&= \sum_{n_1} e^{-n_1(\epsilon_1 - \mu)/k_B T} \sum_{n_2} e^{-n_2(\epsilon_2 - \mu)/k_B T} \cdots \sum_{n_j} n_j e^{-n_j(\epsilon_j - \mu)/k_B T} \cdots \\
&= \prod_{i \neq j} \sum_{n_i} e^{-n_i(\epsilon_i - \mu)/k_B T} \times \sum_{n_j} n_j e^{-n_j(\epsilon_j - \mu)/k_B T} \tag{5.26}
\end{aligned}$$

となる。ここで、 $i \neq j$ の各項は、大分配関数の対応する各項と打ち消しあい

$$\bar{n}_j = \frac{\sum_{n_j} n_j e^{-n_j(\epsilon_j - \mu)/k_B T}}{\sum_{n_j} e^{-n_j(\epsilon_j - \mu)/k_B T}} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \log \sum_{n_j} e^{-n_j(\epsilon_j - \mu)/k_B T} \quad (5.27)$$

となるので

$$\begin{aligned} \bar{n}_j &= k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \log \left[1 \pm e^{-(\epsilon_j - \mu)/k_B T} \right]^{\pm 1} \\ &= \frac{e^{-(\epsilon_j - \mu)/k_B T}}{1 \pm e^{-(\epsilon_j - \mu)/k_B T}} \\ &= \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu)/k_B T} \pm 1} \end{aligned} \quad (5.28)$$

となる。すなわち、フェルミ気体・ボース気体のそれぞれで、エネルギー ϵ の一粒子状態を占める粒子の平均数が

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mu)/k_B T} \pm 1} \quad (5.29)$$

となることがわかる。ただし、複号は、上がフェルミ気体、下がボース気体を表す。これらの粒子数分布を、それぞれ、フェルミ分布・ボース分布という。

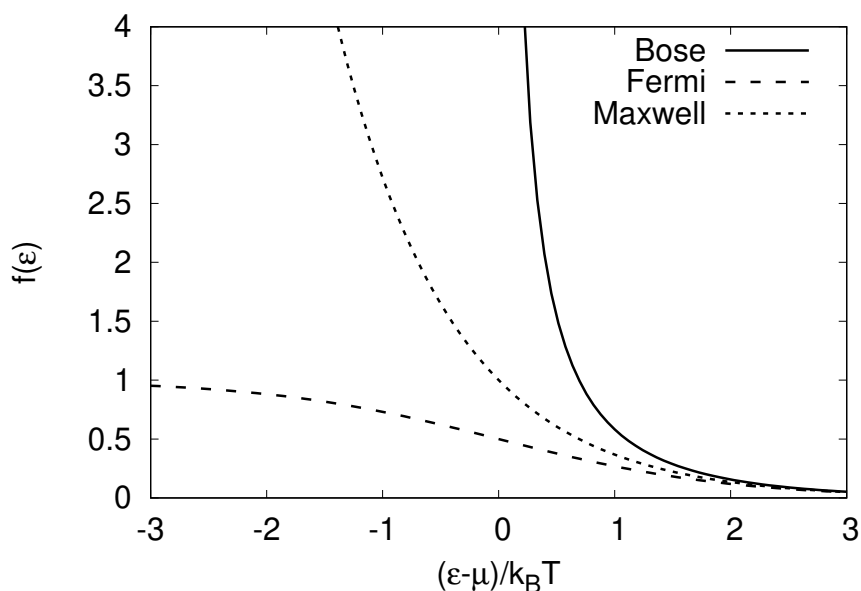


図 5.1 フェルミ分布・ボース分布・マックスウェル分布の比較。横軸に $(\epsilon - \mu)/k_B T$ を取り、縦軸にそれぞれの分布関数の値を示す。右下の、 $f(\epsilon) \ll 1$ となっている部分が、高温の場合に対応しており、すべての分布が一致している。

さて、これらの分布が、温度が十分に高い場合のマックスウェル・ボルツマン分布とどのように対応するかを考察しておこう。温度が十分に高ければ、系を構成する粒子は様々な運動エネルギーを持ち、十分に高いエネルギーを持って、様々な一粒子状態に広く分布していると考えてよい。すなわち、一つの一粒子状態を占める粒子数という意味では、数が十分に少なくなる。これは、フェルミ分布・ボース分布において

$$e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} \gg 1 \quad (5.30)$$

が成立し、これらの分布の違いを特徴づける $1/pm1$ の因子を無視することができるため、それぞれの分布の違いはなくなって

$$f(\epsilon) \sim e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T} \quad (5.31)$$

と書けるということの意味している。この式が、マックスウェル・ボルツマン分布と対応しており、たしかに、ギブスの修正因子 $1/N!$ を導入した際の、「一粒子状態を占める粒子数は十分に少ない」という条件と対応がついていることがわかる。単純に式を見ると、 T を大きくしたときに、指数関数の中身の $\frac{\epsilon-\mu}{k_B T}$ の項は小さくなるように見えるが、化学ポテンシャル μ が温度によって変化し、高温では負で絶対値の大きな値を取るようになって、全体として $f(\epsilon) \ll 1$ が成立するようになる。化学ポテンシャルと温度の関係については、この後、フェルミ分布とボース分布についてより詳しく見ていく中で述べていくことにしよう。

5.3.3 理想フェルミ気体

温度 T 、化学ポテンシャル μ の理想フェルミ気体において、一粒子状態のエネルギーが ϵ であるような粒子の平均数は、フェルミ分布関数

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} \quad (5.32)$$

と表された。この分布によって表現される、理想フェルミ気体の低温での振る舞いについて調べよう。また、以下では、簡単のため、スピン $1/2$ のフェルミ粒子を考えることとする。

絶対零度における振る舞い

まず、絶対零度 $T = 0$ における分布関数を考える。 $T \rightarrow 0$ としたとき、 $\epsilon > \mu$ ならば、 $e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} \rightarrow \infty$ であり、また、 $\epsilon < \mu$ ならば、 $e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} \rightarrow 0$ であるから、フェルミ

分布関数は

$$f(\epsilon, T = 0) = \begin{cases} 1 & (\epsilon > \mu) \\ 0 & (\epsilon < \mu) \end{cases} \quad (5.33)$$

となる。すなわち、化学ポテンシャル μ 以下のエネルギー状態に、一つずつ粒子があり、それ以上のエネルギー状態には粒子が存在しない。これは、絶対零度においては、できるだけ粒子は小さなエネルギー状態になろうとするが、パウリの排他律によって、エネルギー状態 ϵ を占める粒子数が高々一つと制限されているため、下のエネルギーから順に、粒子が一粒エネルギー状態を埋めていく、ということを表している。

さて、この粒子が、体積 V の容器に閉じ込められているものとする。この時、一粒子の運動量の固有状態は、運動量空間の体積 $(2\pi\hbar^3)/V$ ごとに一つある。いま、粒子がスピン $1/2$ を持つと仮定しているので、スピンの自由度を考慮すると、一粒子状態は運動量空間に密度 $2V/(2\pi\hbar^3)$ で分布している。運動量空間においては、原点から離れるほどエネルギーが高いため、絶対零度においては、粒子は、運動量空間で、原点中心のある球の内側にある状態を満たしているということになる。この球をフェルミ球といい、その表面をフェルミ面という。

フェルミ球の「半径」を、 p_F とすると、球の体積が $\frac{4\pi}{3}p_F^3$ であるので、その中にある粒子数 N が

$$N = \frac{4\pi p_F^3/3}{2V/(2\pi\hbar^3)} \quad (5.34)$$

と計算できる。すなわち、粒子数 N が与えられていれば

$$p_F = \hbar \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (5.35)$$

となる。フェルミ球の半径 p_F のことを、フェルミ運動量という。この運動量に対応するエネルギー ϵ_F は

$$\epsilon_F = \frac{p_F^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (5.36)$$

となる。この ϵ_F のことを、フェルミエネルギーという。フェルミ粒子の系では、絶対零度においても粒子はエネルギーを持っており、すべての粒子が静止することはない。また、このエネルギー以下のエネルギー状態を粒子が占めているので、絶対零度における化学ポテンシャル $\mu(T = 0)$ は、フェルミエネルギーに等しい。すなわち

$$\mu(T = 0) = \epsilon_F \quad (5.37)$$

が成り立つ。

粒子系のエネルギー E は、一粒子エネルギーが ϵ_i であるような粒子の数が $f(\epsilon_i)$ であるので

$$E = \sum_i \epsilon_i f(\epsilon_i) = \int_0^\infty \epsilon f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon \quad (5.38)$$

と書ける。ここで、 ϵ_i は、 i 番目の一粒子エネルギーを表す。また、 $D(\epsilon)d\epsilon$ は、エネルギーが $\epsilon \sim \epsilon + d\epsilon$ の間にあるような状態の状態数を表し、 $D(\epsilon)$ のことを状態密度という。

自由粒子系では、運動量空間の体積 $(2\pi\hbar)^3/V$ ごとに状態が一つあり、エネルギー ϵ と運動量の大きさ p が $p = \sqrt{2m\epsilon}$ の関係で結びついている。そこで、スピンの分の縮退の2倍を考慮して、状態数が

$$D(\epsilon)d\epsilon = 2 \frac{4\pi p^2 dp}{(2\pi\hbar)^3/V} = 2 \left(4\pi \times 2m\epsilon \times \frac{\sqrt{2m}}{2\epsilon^{1/2}} d\epsilon \right) \times \frac{V}{8\pi^3\hbar^3} \quad (5.39)$$

と計算できるので、状態密度 $D(\epsilon)$ は

$$D(\epsilon) = \frac{\sqrt{2}Vm^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \epsilon^{1/2} \quad (5.40)$$

となる。そこで、絶対零度におけるフェルミ粒子系のエネルギーは

$$E_0 = E(T=0) = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon = \frac{\sqrt{2}Vm^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon = \frac{\sqrt{2}Vm^{3/2}}{\pi^2\hbar^3} \frac{2}{5} \epsilon_F^{5/2} \quad (5.41)$$

と計算できる。粒子数とフェルミエネルギーの関係が

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} \quad (5.42)$$

となることに注意すれば、

$$E_0 = \frac{3}{5} N \epsilon_F = \frac{3}{5} N \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3} \quad (5.43)$$

となることがわかる。ここから、絶対零度におけるフェルミ粒子系の圧力が

$$p(T=0) = -\frac{dE}{dV} = \frac{2}{5} N \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(3\pi^2 N)^{2/3}}{V^{5/3}} = \frac{2}{5} \frac{N \epsilon_F}{V} \quad (5.44)$$

と求まる。低温の領域では、量子力学的な効果（パウリの排他原理）が顕著に表れ、絶対零度においても、フェルミ粒子の理想気体系は圧力を持っている。

有限温度における振る舞い

次に、十分に低温だが、有限の温度における理想フェルミ気体の振る舞いを考察しよう。ここで、十分に温度が低いとは、 $k_B T \ll \mu$ が成り立っていることを意味する。この時、分布関数 $f(\epsilon)$ は、 $\epsilon \sim \mu$ の、幅 $k_B T$ 程度の範囲でのみ、絶対零度の場合からずれている。

この時、化学ポテンシャルは

$$\mu(T) \sim \epsilon_F - \frac{\pi^2}{12} \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_F} \quad (5.45)$$

のように、温度の上昇とともに減少する。(導出は後述する。) さらに高温になると、化学ポテンシャルは負の大きな値 ($|\mu| \gg k_B T$) となり、粒子分布はマックスウェル分布に近づく。

また、粒子系のエネルギーは

$$E(T) \sim E_0 + \frac{\pi^2}{4} N \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_F} \quad (5.46)$$

のように、温度の上昇とともに上昇する。ただし、 E_0 は、絶対零度におけるエネルギーを表す。(これも、導出は後述する。) ここから、低温における比熱が

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{\pi^2}{2} N \frac{k_B^2 T}{\epsilon_F} \quad (5.47)$$

と求められる。高温における理想気体の比熱が $\frac{3}{2} N k_B$ であるから、これに比較して、 $k_B T / \epsilon_F$ だけ小さく、 $T \rightarrow 0$ で比熱がゼロになることがわかる。

低温におけるエネルギーの振る舞いは、次のようなオーダー計算によっても見積もることができる。温度が絶対零度から少しだけ上昇した時、フェルミ分布は、フェルミ面付近のみが変化する。すなわち、温度上昇の影響を受けるのは、フェルミ面付近にある、エネルギーが $\epsilon_F \pm k_B T$ 程度の粒子のみである。その粒子数 N' は、状態密度を $D(\epsilon)$ を用いて

$$N' \sim D(\epsilon_F) k_B T \quad (5.48)$$

と見積もれる。この付近の一つの粒子が、温度上昇によって得るエネルギーは、 $k_B T$ 程度であるから、温度上昇によるエネルギーの増加 ΔE は

$$\Delta E \sim N' k_B T \sim D(\epsilon_F) (k_B T)^2 \quad (5.49)$$

程度である。ここで

$$D(\epsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{\epsilon_F} \quad (5.50)$$

となることに注意すると

$$\Delta E \sim \frac{3}{2} N \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_F} \quad (5.51)$$

となるから、式 (5.46) と、係数を除いて同じ形の式を得る。

フェルミ粒子系が、顕著な量子効果を示す温度は、 $T \ll T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B}$ 程度である。この目安となる、 $T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B}$ を、フェルミ温度といい

$$T_F = \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (5.52)$$

と表される。右辺に現れる V/N は、粒子系の密度を表す。

典型的なフェルミ粒子系の例として、金属中の自由電子を考える。金属原子一つあたりに、一つの自由電子があるとすれば、粒子密度は、およそ金属原子一つ当たりの体積程度であると考えられる。原子の大きさは、おおむね、1 オングストローム、すなわち、 10^{-10} m 程度のオーダーであるから、自由電子の密度が 10^{-30} m³ 程度である。電子の質量が 9.1×10^{-31} kg 程度であるから、フェルミ温度は 2×10^5 K と見積もられる。すなわち、金属中の電子のフェルミ温度は非常に高いため、常温の環境では、フェルミ縮退をしていると考えてよい。金属の比熱は、 $\gamma T + \alpha T^3$ のように温度に依存することが知られているが、この第一項が、フェルミ縮退した自由電子によるものであると理解できる。第二項の T^3 の項は、金属原子の格子振動によるものであると理解されている。

有限温度における化学ポテンシャルとエネルギーの導出

ここで、式 (5.45) および、式 (5.46) の導出を示しておく。

まず、有限温度において、化学ポテンシャルの値がどの程度変化するかを調べよう。粒子数が N と決まっているとすると、化学ポテンシャルは

$$\int_0^\infty f(\epsilon) D(\epsilon) d\epsilon = N \quad (5.53)$$

によって決めることができる。まず、状態密度 $D(\epsilon)$ を用いて

$$N(\epsilon) = \int_0^\epsilon D(\epsilon') d\epsilon' \quad (5.54)$$

と、関数 $N(\epsilon)$ を定義する。 $D(\epsilon)$ と $N(\epsilon)$ は

$$D(\epsilon) = \frac{dN(\epsilon)}{d\epsilon} \quad (5.55)$$

の関係がある。粒子数を求める積分において、部分積分を行って

$$\begin{aligned} I &\equiv \int_0^\infty D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \int_0^\infty \frac{dN}{d\epsilon} f(\epsilon) d\epsilon \\ &= [N(\epsilon) f(\epsilon)]_0^\infty + \int_0^\infty N(\epsilon) \left(-\frac{df}{d\epsilon} \right) d\epsilon \end{aligned} \quad (5.56)$$

となるが、 $N(0) = f(\infty) = 0$ より、表面項は消える。また

$$-\frac{df}{d\epsilon} = \frac{1}{k_B T} \frac{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T}}{(e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1)^2} = \frac{1}{k_B T} \frac{1}{(e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1)(e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1)} \quad (5.57)$$

は、低温の近似により、 $\epsilon \sim \mu$ の付近に、幅 $k_B T$ 程度のピークを持ち、他はゼロに近い値を取る関数である。この幅の中で、 $N(\epsilon)$ の変化は小さいと考えられるので、 $N(\epsilon)$ を $\epsilon = \mu$ の周りで展開し、二次の項まで残して

$$N(\epsilon) \sim N(\mu) + \left(\frac{dN}{d\epsilon} \right)_\mu (\epsilon - \mu) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 N}{d\epsilon^2} \right)_\mu (\epsilon - \mu)^2 \quad (5.58)$$

と近似する。ここから

$$I = \int_0^\infty \left[N(\mu) + \left(\frac{dN}{d\epsilon} \right)_\mu (\epsilon - \mu) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 N}{d\epsilon^2} \right)_\mu (\epsilon - \mu)^2 \right] \left(-\frac{df}{d\epsilon} \right) d\epsilon \quad (5.59)$$

と変形できる。まず、大カッコの第一項は

$$-N(\mu) \int_0^\infty \frac{df}{d\epsilon} d\epsilon = -N(\mu) [f(\epsilon)]_0^\infty = N(\mu) \quad (5.60)$$

と計算できる。

次に、大カッコの第二項は、 $\frac{df}{d\epsilon}$ が、 $\epsilon \sim \mu$ 付近の小さな領域でのみ値を持つので、積分範囲を $-\infty$ から ∞ に書き換えてしまったうえで、 $\frac{df}{d\epsilon}$ が、 $(\epsilon - \mu)$ に関して偶関数であることに注意すると、この項の部分は消える。

最後に、大カッコの第三項について、同様に、積分範囲を $-\infty$ から ∞ に書き換えたうえで、 $x = (\epsilon - \mu)/k_B T$ の変数変換を行うと、

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d^2 N}{d\epsilon^2} \right)_\mu \int_{-\infty}^\infty (k_B T)^2 x^2 \frac{1}{k_B T} \frac{1}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)} k_B T dx \quad (5.61)$$

となる。ここで、積分公式

$$\int_0^{\infty} \frac{x^p}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)} dx = \left(1 - \frac{1}{2^{p-1}}\right) p! \zeta(p) \quad (5.62)$$

を利用する。ただし、 $\zeta(p)$ は、ゼータ関数を表し

$$\zeta(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z} \quad (5.63)$$

であり、

$$\zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}, \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}, \quad \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612\dots, \quad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1.342\dots \quad (5.64)$$

という値を取る。ここから

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)} dx = 2 \int_0^{\infty} \frac{x^2}{(e^x + 1)(e^{-x} + 1)} dx = 2\zeta(2) = \frac{\pi^2}{3} \quad (5.65)$$

となるから、大カッコの第三項の積分は

$$\frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d^2 N}{d\epsilon^2} \right)_{\mu} (k_B T)^2 \quad (5.66)$$

と評価できる。結局

$$I = N(\mu) + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d^2 N}{d\epsilon^2} \right)_{\mu} (k_B T)^2 \quad (5.67)$$

となる。さらに、化学ポテンシャルの温度変化も小さいとして、 μ を

$$\mu = \mu_0 + \Delta\mu \quad (5.68)$$

と置き、 $\Delta\mu$ で展開する。ただし、 μ_0 は、絶対零度における化学ポテンシャルを表す。 $\frac{dN}{d\epsilon} = D(\epsilon)$ となることに注意して

$$N(\mu) \sim N(\mu_0) + D(\mu_0)\Delta\mu \quad (5.69)$$

であり、また、 $\frac{d^2 N}{d\epsilon^2} = \frac{dD}{d\epsilon}$ であるから、

$$I = N(\mu_0) + D(\mu_0)\Delta\mu + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{dD}{d\epsilon} \right)_{\mu_0} (k_B T)^2 \quad (5.70)$$

となる。ここで、最後の項は、すでに $(k_B T)^2$ のオーダーなので、単に μ を μ_0 に置き換えている。粒子数は、温度を上げて変化しないから、 $I = N = N(\mu_0)$ であることに注意すると

$$D(\mu_0)\Delta\mu + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{dD}{d\epsilon} \right)_{\mu_0} (k_B T)^2 = 0 \quad (5.71)$$

であるから、化学ポテンシャルの変化 $\Delta\mu$ が

$$\Delta\mu = -\frac{\pi^2}{6} \frac{(dD/d\epsilon)_{\mu_0}}{D(\mu_0)} (k_B T)^2 \quad (5.72)$$

と求められる。体積 V の自由粒子系では

$$D(\epsilon) = \frac{\sqrt{2} V m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \epsilon^{1/2} \quad (5.73)$$

より

$$\frac{(dD/d\epsilon)_{\mu_0}}{D(\mu_0)} = \frac{1}{2\epsilon_F} \quad (5.74)$$

であるので、結局、温度 T における化学ポテンシャルが

$$\mu(T) = \epsilon_F - \frac{\pi^2}{12} \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_F} \quad (5.75)$$

と求まる。

有限温度におけるエネルギーの計算も、化学ポテンシャルの場合と同様に行うことができる。エネルギーを求めるための積分は

$$E = \int_0^{\infty} \epsilon D(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \quad (5.76)$$

と書けるが、

$$G(\epsilon) = \int_0^{\epsilon} \epsilon' D(\epsilon') d\epsilon' \quad (5.77)$$

と置くと、 $\frac{dG}{d\epsilon} = \epsilon D(\epsilon)$ であるので、化学ポテンシャルの計算で、 $N(\epsilon)$ を $G(\epsilon)$ に置き換えた形の

$$E = G(\mu_0) + \left(\frac{dG}{d\epsilon} \right)_{\mu_0} \Delta\mu + \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{d^2 G}{d\epsilon^2} \right)_{\mu_0} (k_B T)^2 \quad (5.78)$$

が成立する。ここで、 $G(\mu_0)$ は、絶対零度におけるエネルギー E_0 であり、また、

$$\frac{dG}{d\epsilon} = \epsilon D(\epsilon) \quad (5.79)$$

$$\frac{d^2G}{d\epsilon^2} = D(\epsilon) + \epsilon \frac{dD}{d\epsilon} \quad (5.80)$$

である。また、化学ポテンシャルの変化の式から

$$\Delta\mu = -\frac{\pi^2}{12} \frac{(k_B T^2)}{\epsilon_F} \quad (5.81)$$

を用いれば

$$E(T) = E_0 + \frac{\pi^2}{6} D(\mu_0) (k_B T)^2 \quad (5.82)$$

となる。 $D(\mu_0) = D(\epsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{N}{\epsilon_F}$ を用いて

$$E(T) = E_0 + \frac{\pi^2}{4} N \frac{(k_B T)^2}{\epsilon_F} \quad (5.83)$$

を得る。

5.3.4 理想ボース気体

温度 T 、化学ポテンシャル μ の理想ボース気体において、一粒子状態のエネルギーが ϵ であるような粒子の平均数は、ボース分布関数

$$g(\epsilon) = \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} - 1} \quad (5.84)$$

と表された。この分布によって表現される、理想ボース気体の低温での振る舞いについて調べよう。また、以下では簡単のため、粒子のスピンはゼロであるものとする。

絶対零度における振る舞い

まず、前提として、ボース分布関数は、粒子数を表しているため、必ず正の値を取る。エネルギーは $\epsilon \geq 0$ であるので、 $g(0) \geq 0$ の条件より、化学ポテンシャルが $\mu \leq 0$ でなければならない。

ボース粒子は、一つの一粒子状態を占める粒子の数に上限がない。したがって、絶対零度における粒子数の分布は、全粒子数を N としたとき

$$g(\epsilon, T=0) = \begin{cases} N & (\epsilon = 0) \\ 0 & (\epsilon > 0) \end{cases} \quad (5.85)$$

となるべきである。基底状態に有限個の粒子があるためには、 $T \rightarrow 0$ の時に、 $\mu \rightarrow 0$ とならなければならない。すなわち、絶対零度において、ボース粒子系の化学ポテンシャルはゼロになる。

有限温度における振る舞い

この上で、有限温度におけるボース粒子系の振る舞いについて考察してみよう。

N 粒子系の化学ポテンシャルは、フェルミ分布の時と同様に

$$\int_0^{\infty} D(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon = N \quad (5.86)$$

によって定められる。ここに、 $D(\epsilon)$ は状態密度を表す。スピンのゼロの自由粒子の場合、状態密度は

$$D(\epsilon) = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}}\epsilon^{1/2} \quad (5.87)$$

であるので、粒子数の式は

$$\frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} - 1} d\epsilon = N \quad (5.88)$$

となる。ここで、 $\alpha \equiv \frac{\mu}{k_B T}$ と置き、積分変数を $x = \frac{\epsilon}{k_B T}$ に変換すれば

$$N = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} (k_B T)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^{x-\alpha} - 1} dx \quad (5.89)$$

より

$$I(\alpha) \equiv \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^{x-\alpha} - 1} dx = \frac{N}{V} \frac{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}}{(mk_B T)^{3/2}} \quad (5.90)$$

という、 α に関する方程式が得られる。化学ポテンシャルはゼロまたは負であるという条件から、 $I(\alpha)$ の $\alpha \leq 0$ における振る舞いについて考えてみよう。まず、 $\alpha \leq 0$ の範囲で

$$\frac{dI}{d\alpha} = \int_0^{\infty} \frac{e^{-\alpha} x^{1/2}}{(e^{x-\alpha} - 1)^2} dx \geq 0 \quad (5.91)$$

であるので、 $I(\alpha)$ は、 α の増加関数である。また、 $\alpha = 0$ のとき

$$I(0) = \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = \sqrt{\pi} \times 1.306 \dots \quad (5.92)$$

である。ここに、 $\zeta\left(\frac{3}{2}\right)$ は、ゼータ関数の $\frac{3}{2}$ における値を表し、積分公式

$$\int_0^{\infty} \frac{x^p}{e^x - 1} dx = \Gamma(p+1)\zeta(p+1) \quad (5.93)$$

を用いた。すると、系の温度 T および密度 V/N が与えられた時、

$$\frac{N}{V} \frac{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}{(mk_B T)^{3/2}} > I(0) \quad (5.94)$$

となるような低温では、方程式 (5.90) を満たす α が存在しない。すなわち、温度 T が

$$T < T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{N}{V} \frac{1}{\zeta(3/2)} \right)^{2/3} \quad (5.95)$$

であるとき、全粒子数の条件を満たすような化学ポテンシャルが存在しない。

さて、ボース粒子系では、低温において化学ポテンシャルが存在しなくなるとは、物理的にどのようなことを表しているのだろうか。まず、絶対零度においては、すべての粒子が最もエネルギーの低い状態にあったということを思い出しておこう。そこから温度を上げると、粒子は、エネルギーの高い状態に励起される。しかしこの時、すべての粒子が励起されるわけではなく、最もエネルギーの低い一粒子状態を占める粒子が、マクロな数だけ残っていると考えるのが自然であろう。最もエネルギーの低い状態にある粒子の数は

$$g(0) = \frac{1}{e^{-\mu/k_B T} - 1} \quad (5.96)$$

である。これが、マクロな数になるためには、 $e^{-\mu/k_B T}$ がほとんど 1、すなわち、 $k_B T/|\mu|$ がマクロな数になっていなければならない。すなわち、化学ポテンシャルの値は、 $T = 0$ の時と同様、ほとんどゼロでなければならない。一方、全粒子数の積分

$$\int_0^\infty D(\epsilon)g(\epsilon)d\epsilon \quad (5.97)$$

においては、 $\epsilon = 0$ の一点からの寄与は、積分に効かない（被積分関数は、 $\epsilon^{-1/2}$ 程度でしか発散しない）。すなわち、エネルギー状態に関する和を積分に変えた時、本来マクロな数の粒子数の寄与をする、 $\epsilon = 0$ の部分からの寄与が落ちてしまったということである。すなわち、粒子数の積分で表されている「粒子数」は、 $\epsilon > 0$ （ここに等号が無いことに注意）の状態からの寄与を表しているのであり、 $\epsilon = 0$ のエネルギー状態にある粒子数は別途加える必要がある。

そこで、温度 T において、 $\epsilon = 0$ 以外のエネルギー状態にある粒子数を $N'(T)$ と置くと、化学ポテンシャルがほとんどゼロということから

$$N'(T) = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{1/2}}{e^{\epsilon/k_B T} - 1} d\epsilon = N \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (5.98)$$

と書け、 $\epsilon = 0$ の一粒子エネルギー状態には

$$N_0(T) = N - N'(T) = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \quad (5.99)$$

だけの粒子があることになる。そして、 $T = T_c$ まで温度が上がると、 $N_0 = 0$ となり、 $T > T_c$ では化学ポテンシャルが $\nu < 0$ と、ゼロでない値を取るようになる。つまり、運動量空間での粒子分布が、 $T > T_c$ では連続的であったものが、 $T = T_c$ より低い温度では、マクロな数の粒子が運動量空間の原点に集まりはじめ、 $T = 0$ で全粒子が運動量空間の原点に集まる。この現象を、ボース・アインシュタイン凝縮という。これが、ボース粒子系が低温で示す量子効果である。

さて、ボース粒子系のエネルギーを求めておこう。ボース・アインシュタイン凝縮が起っていたとしても、 $\epsilon = 0$ の状態はエネルギーに効かないので、エネルギーは積分で計算してよい。したがって

$$E = \int_0^\infty \epsilon D(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} - 1} d\epsilon \quad (5.100)$$

である。特に、 $T < T_c$ となる低温に注目すると、この時、化学ポテンシャルはゼロ、すなわち $\mu = 0$ であるから

$$\begin{aligned} E &= \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}}{e^{\epsilon/k_B T} - 1} d\epsilon \\ &= \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3} (k_B T)^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx \end{aligned} \quad (5.101)$$

ここで

$$\int_0^\infty \frac{x^{3/2}}{e^x - 1} dx = \sqrt{3\sqrt{\pi}4}\zeta\left(\frac{5}{2}\right), \quad \zeta\left(\frac{5}{2}\right) = 1.342\dots \quad (5.102)$$

を用いると

$$E = \frac{3}{2}\zeta\left(\frac{5}{2}\right) \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} (k_B T)^{5/2} \quad (5.103)$$

と、低温におけるエネルギーが $T^{5/2}$ に比例することがわかる。ここから、比熱が

$$C = \frac{dE}{dT} = \frac{15}{4}\zeta\left(\frac{5}{2}\right) \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} k_B^{5/2} T^{3/2} = \frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} N k_B \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad (5.104)$$

と求まる。高温における比熱は、温度 T の関数として化学ポテンシャルを求めたうえで、エネルギーを計算することで求まる。結果は解析的には表せないが、 $T \rightarrow \infty$ で、比熱が

$(3/2)k_B T$ に近づくことが知られている。また、温度関数としての比熱は、温度 T_c において、不連続な変化をする*2。

5.3.5 量子効果の現れる温度

フェルミ粒子系で量子効果の現れる温度がフェルミ温度 T_F であり、ボース粒子系で量子効果の現れる温度が、ボース・アインシュタイン凝縮の起こる転移温度 T_c であった。それぞれの表式を改めて書くと

$$T_F = \frac{\hbar^2}{2mk_B} \left(3\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{2/3} \quad (5.105)$$

$$T_c = \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \left(\frac{N}{V} \frac{1}{\zeta(3/2)} \right)^{2/3} \quad (5.106)$$

となっており、係数を除いて、おおよそのオーダーが

$$T \sim \frac{\hbar^2}{mk_B} \frac{1}{(V/N)^{2/3}} \quad (5.107)$$

となっている。この温度には、どのような意味があるのだろうか。

まず、 V/N の項を少し書き換えよう。 V が系の体積で、 N が粒子数なので、数密度の逆数 V/N は、構成粒子一粒子当たりの占める体積という解釈をすることができる。そこで、 $(V/N)^{1/3}$ 乗は、粒子一つが占める「立方体状の空間」の「一片の長さ」、すなわち、粒子間の平均距離 a と解釈できる。そこで、特徴的な温度 T の表式を

$$T = \frac{\hbar^2}{mk_B a^2} \quad (5.108)$$

と書き換えよう。温度が十分に高ければ、量子効果を考えなくて良いはずなので、古典力学的な描像が成り立つ条件として

$$T \gg \frac{\hbar^2}{mk_B a^2} \quad (5.109)$$

を考える。これを書き換えると

$$a \gg \frac{\hbar}{\sqrt{mk_B T}} \quad (5.110)$$

*2 比熱は連続的だが温度微分が不連続になる。

となる。マックスウェル分布から、 $k_B T$ が、一粒子の持つ運動エネルギーに相当している
るので、粒子の速度を v として、

$$\sqrt{mk_B T} \sim \sqrt{m \times mv^2} = mv = p \quad (5.111)$$

と書ける。ここで、 $p = mv$ は、粒子の運動量である。すなわち、古典力学的な描像が成
り立つ条件として

$$a \gg \frac{\hbar}{p} \quad (5.112)$$

を得られる。右辺の $\frac{\hbar}{p}$ は、粒子のド・ブROI波長、すなわち、量子力学的な位置の不確
定性、という意味がある。つまり、粒子間の距離 a が、粒子の位置の不確定性よりも十分
に大きく、粒子が十分に離れているとみなせるときは、マックスウェル分布による古典力
学的な描像が良く成立する。一方で、粒子間の波動関数の重なりが無視出来なくなってく
ると、量子力学的な効果は無視できなくなり、粒子の性質（フェルミ粒子・ボース粒子）
によって、異なるふるまいを示すようになる、ということがわかる。粒子間の相互作用が
ハミルトニアンレベルで入っていても、波動関数の重なりという形で、粒子の存在
確率が変わってしまうという、量子力学特有の効果が、統計力学で扱うようなマクロな系
でも低温で（金属の場合は常温でも）出現する。