

第13章 量子統計物理学

ボルツマンの原理に現れた運動論的状態の数の意味が量子物理学により理解され、量子統計物理学の基礎が築かれた。量子統計物理学の例として、2準位系と理想気体を議論する。金属の自由電子気体モデルから期待される電子比熱が室温の金属では異常に小さいことは電子をフェルミ粒子とみなすことで解決された。

13.1 量子状態の数

ボルツマンの原理では運動論的状態の数は基本概念である。孤立系全体としての運動論的状態を識別する指標が存在し、運動論的状態の数が有限ならば、孤立系のエネルギーは不連続でなければならない。しかし、古典論では、孤立系のエネルギーは連続なので、運動論的状態の数という概念そのものが存在し得ない。このことは大きな問題であり、1891年の学会で行われたプランク (Max Karl Ernst Ludwig Planck, 1858-1947年) やエネルギーテイクであるオストワルト (Friedrich Wilhelm Ostwald, 1853年-1932年) との論争で、原子論者ボルツマン (Ludwig Eduard Boltzmann, 1844-1906年) は、「エネルギー自体が原子的に分割されていないなどという理由がどこにあるのだ」と言い放った。ボルツマンの大胆な発想にオストワルトは大きな感銘を受けた^{注1} がプランクによるエネルギー量子の導入までに9年の年月が必要だった。ここにもボルツマンの先見性が見て取れる。しかもプランク自身がエネルギー量子の必要性をまともに認識するのは1909年のことである。

量子論の発展により、ギブズの統計物理学の3番目の問題が解決され、量子統計物理学の基礎が出来上がった。ボルツマンの原理にあらわれた運動論的状態の数という概念は量子物理学によりはじめて理解できる。古典的には運動論的状態は連続であって、数えられるものではない。無理に数えれば、

^{注1} 天野清『量子力学史』(中央公論社 1973)

運動論的状態の数は無限である。量子物理学では量子状態は離散的になるので、数えることが可能である。場の量子論でも粒子の量子論でも波動性のために、体積を決めると量子状態が離散的となるので、量子状態の数という概念が意味をもつ。ボルツマンの原理は量子物理学を内包していたことになる。ボルツマンがボルツマンの原理を提唱した1877年から量子力学がきちんと定式化されるまで半世紀を要した。

平衡状態ではそれぞれの量子状態に対応してエネルギーが決まる。孤立系ではエネルギーが不変なので、そのエネルギー U と体積 V を決めて、量子状態の数 $\Omega(U, V)$ を数えることが原理的に可能である。そうすると統計力学的エントロピーが、ボルツマンの原理

$$S(U, V) = k_B \log \Omega(U, V)$$

により、決まる。こうしてボルツマンの原理の意味も量子物理学により明らかとなった。統計力学的エントロピーは量子物理学により初めて意味を持つ。1877年に提案されたボルツマンの原理は量子物理学を含んでいたことになる。

ボルツマンの原理によれば、 $S(U, V)$ は $\Omega(U, V)$ の増加関数である。量子状態の数 $\Omega(U, V)$ を数えることが原理的に可能なので、 $\Omega(U, V)$ は自然数に限られる。 $\Omega(U, V)$ の最小値は1であり、 $\Omega(U, V) = 1$ の場合にはボルツマンの原理により $S(U, V) = 0$ である。従って、 $S(U, V) \geq 0$ である。

熱力学第三法則によれば0 Kの極限でエントロピーは零なので、0 Kの極限では量子状態は1個だけである。

1 3.2 統計力学的エントロピーと統計力学的温度

平衡状態にある孤立系では、温度 T が存在し

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{dS}{dU} \quad (13.1)$$

である。ここでは S は孤立系の熱力学的エントロピーであり、 U は孤立系のエ

エネルギーである。温度は約束により正である。

統計力学的エントロピーに対してもこの関係が成り立つとして、この式で定義された温度を統計力学的温度と呼ぶことにする。しかし、統計力学的温度は負の場合もある。この場合には統計力学的温度を熱力学的温度とみなすことはできない。熱力学では、温度は平衡状態を規定するパラメーターの一つであり、正と約束されているからである。

統計力学的温度が正の場合には、統計力学的温度を熱力学的温度とみなし、統計力学的エントロピーを平衡状態での熱力学的エントロピーとみなす。これが量子統計物理学の基本的態度である。同じことだが、量子統計物理学の結果のうちで統計力学的温度が正の場合のみ実現される可能性がある。つまり量子統計物理学は熱力学により束縛されている。

孤立系に対して量子状態の数を数えて統計力学的エントロピーを調べる方法は現代ではミクロカノニカルアンサンブルによる方法と呼ばれている。次に、簡単な例を使って、量子状態の数と統計力学的エントロピーを求めてみよう。

1 3.3 2準位系

N 個の粒子からなる体積一定の孤立系を考える。一つ一つの粒子の量子状態は基底状態と励起状態の2つだけであり、励起状態では基底状態よりもエネルギーが ϵ だけ大きいとする。このような孤立系は2準位系と呼ばれている。粒子間の相互作用は無いとする。

この孤立系のエネルギーを U とすると、励起状態にある粒子の数は

$$n = \frac{U}{\epsilon} \leq N \quad (13.2)$$

であり、総粒子数 N を越えることはない。つまり、 N 個の粒子のうちで n 個だけが励起状態にあり、残り $N - n$ 個は基底状態にある。

この系の量子状態の数と統計力学的エントロピーを求めよう。

エネルギーが U であるような量子状態の数は、 N 個の粒子から n 個の粒子を

選び出す場合の数だから

$$\Omega(U) = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (13.3)$$

である。 $\Omega(U)$ は $U = 0$ (すなわち $n = 0$) あるいは $U = N\varepsilon$ (すなわち $n = N$) の場合に最小値1をとる。 $\Omega(U)$ が最大となるのは、 N が偶数なら $n = N/2$ の時であり、 N が奇数なら $n = (N \pm 1)/2$ の時である。

統計力学的エントロピーはボルツマンの関係式により

$$S(U) = k_B \log \Omega(U) = k_B \log \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (13.4)$$

である。これは、負になることが無く、 $n = 0$ あるいは $n = N$ の場合に $S(U) = 0$ である。

1粒子あたりの統計力学的エントロピーは(13.4)から

$$\frac{S(U)}{N} = \frac{k_B \log \Omega(U)}{N} = \frac{k_B}{N} \log \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (13.5)$$

である。

一例として $N = 17$ の場合の $\Omega(U)$ と $\log \Omega(U)$ と $(\log \Omega(U))/N$ を表13.1に示す。全粒子数が17個というのは統計力学の対象としては異常に小さいが、統計力学的計算のイメージ作りには役立つだろう。

$\Omega(U)$ は、 $n/N < 1/2$ では n/N の増加関数であるが、 $n/N > 1/2$ では n/N の減少関数である。表13.1をもとにして、 $N = 17$ の場合の $\Omega(U)$ の $n/N = U/(N\varepsilon)$ 依存性を図13.1に示す。 $n/N \approx 1/2$ で最大値24310をとる。

表13.1から明らかなように、 $N = 17$ の場合の統計力学的エントロピーの最大値は約 $10.1 k_B$ である。表13.1をもとにして、 $N = 17$ の場合の

$$\frac{S(U)}{N k_B} = \frac{\log \Omega(U)}{N}$$

の n/N 依存性を図13.2に示す。 $n/N < 1/2$ では n/N の増加関数であり、 $n/N > 1/2$ では n/N の減少関数であり、 $n/N \approx 1/2$ で最大値0.594をとる。

表13.1 $N = 17$ の場合の $\Omega(U)$ と $\log \Omega(U)$ と $(\log \Omega(U)) / N$

n	$\Omega(U) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$	$\log \Omega(U)$	$\frac{\log \Omega(U)}{N}$
0	1	0	0
1	17	2.83321334406	0.166659608474
2	136	4.91265488574	0.288979699161
3	680	6.52209279817	0.383652517539
4	2,380	7.77485576667	0.457344456863
5	6,188	8.73036721169	0.513551012452
6	12,376	9.42351439225	0.554324376015
7	19,448	9.8754995160	0.580911736235
8	24,310	10.0986430673	0.594037827488
9	24,310	10.0986430673	0.594037827488
10	19,448	9.8754995160	0.580911736235
11	12,376	9.42351439225	0.554324376015
12	6,188	8.73036721169	0.513551012452
13	2,380	7.77485576667	0.457344456863
14	680	6.52209279817	0.383652517539
15	136	4.91265488574	0.288979699161
16	17	2.83321334406	0.166659608474
17	1	0	0

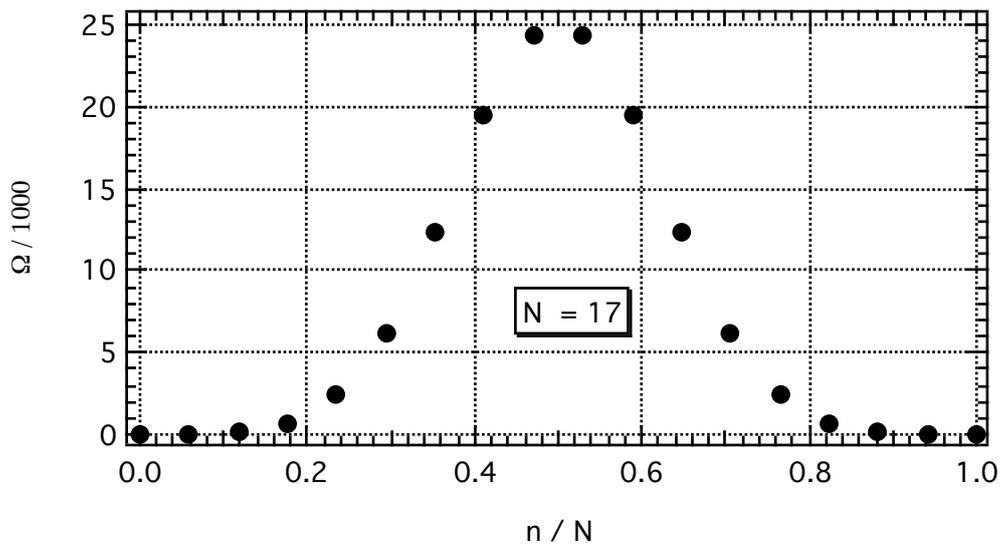


図13.1 $N = 17$ の場合の $\Omega(U)$ の n/N 依存性。 $\Omega(U)$ の値が大きいため縦軸は $\Omega/1000$ にした。

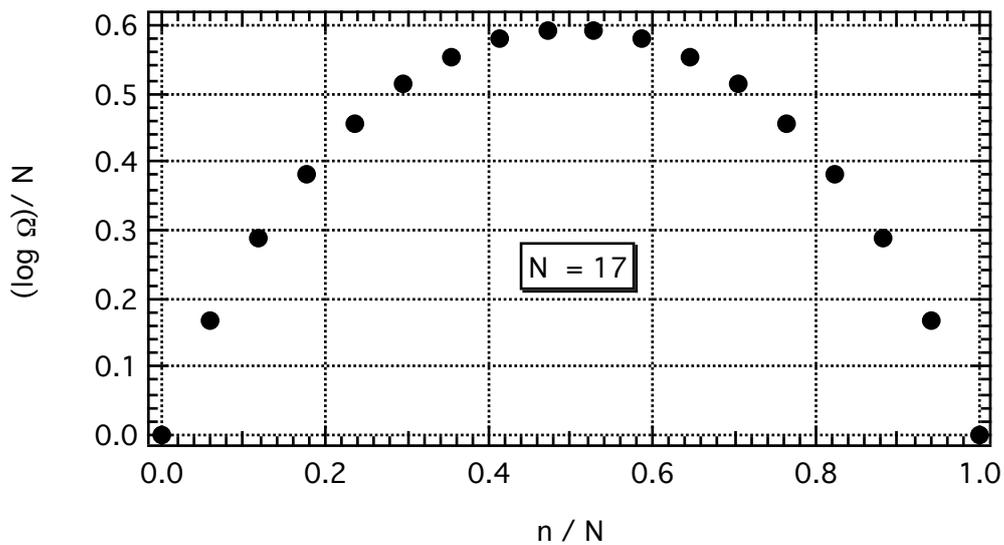


図13.2 $N = 17$ の場合の $S/(N k_B)$ の n/N 依存性

統計物理学の対象となる系の粒子数 N は非常に大きく、アヴォガドロ数程度のことが多いので、 N がもっと大きい場合を議論しよう。大きい数の階乗を計算するにはスターリングの公式

$$\sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n < n! < \left(1 + \frac{1}{12n-1}\right) \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

が便利である。これを使うと n が非常に大きい場合には、良い近似で

$$n! \cong \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

となる。従って

$$\log n! \cong (\log n - 1)n + \frac{1}{2} \log n + \log \sqrt{2\pi}$$

となる。これもスターリングの公式と呼ばれている。なお、スターリングの公式を最初に導出したのはスターリング (J. Stirling, 1692-1770年) ではなくド・モアブル (A. de Moivre, 1667-1754年)^{注2} なので、ド・モアブルの公式と呼ぶべきだが、慣習にしたがってスターリングの公式と呼ぶことにする。

N と n と $N-n$ とがともに充分大きい場合を調べよう。スターリングの公式の最も粗い近似

$$\log n! \approx n \log n$$

を使うと

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \log \frac{N!}{n!(N-n)!} &= \frac{\log N! - \log n! - \log (N-n)!}{N} \\ &\cong \log N - \frac{n}{N} \log n - \left(1 - \frac{n}{N}\right) \log (N-n) \\ &= -\left(1 - \frac{n}{N}\right) \log \left(1 - \frac{n}{N}\right) - \frac{n}{N} \log \frac{n}{N} \end{aligned}$$

となる。従って

$$\frac{S}{Nk_B} \cong -\frac{n}{N} \log \frac{n}{N} - \left(1 - \frac{n}{N}\right) \log \left(1 - \frac{n}{N}\right) \quad (13.6)$$

である。この結果はスターリングの公式として次の近似

$$\log n! \cong (\log n - 1)n$$

を使っても n が充分大きいなら同じである。

^{注2} 豊田利幸：Maxwellと「熱力学」、数理科学No.470 (2002) pp18-26

N と n と $N-n$ とがともに充分大きい場合の $S/(Nk_B)$ の n/N 依存性を図13.3に示す。 $N = 17$ の場合とよく似ているが、 N が大きいのでほとんど連続である。全体に $N = 17$ の場合よりも少し大きい。例えば $n/N = 1/2$ で最大値 $\log 2 \approx 0.693$ をとる。つまり、全粒子数 N が小さい場合には、この近似式は確率論的エントロピーを少しだけ過大評価する。しかし、統計物理学では非常に多くの粒子（例えばアボガドロ数程度）を対象とするので、実際問題としては、この近似式は充分正確である。

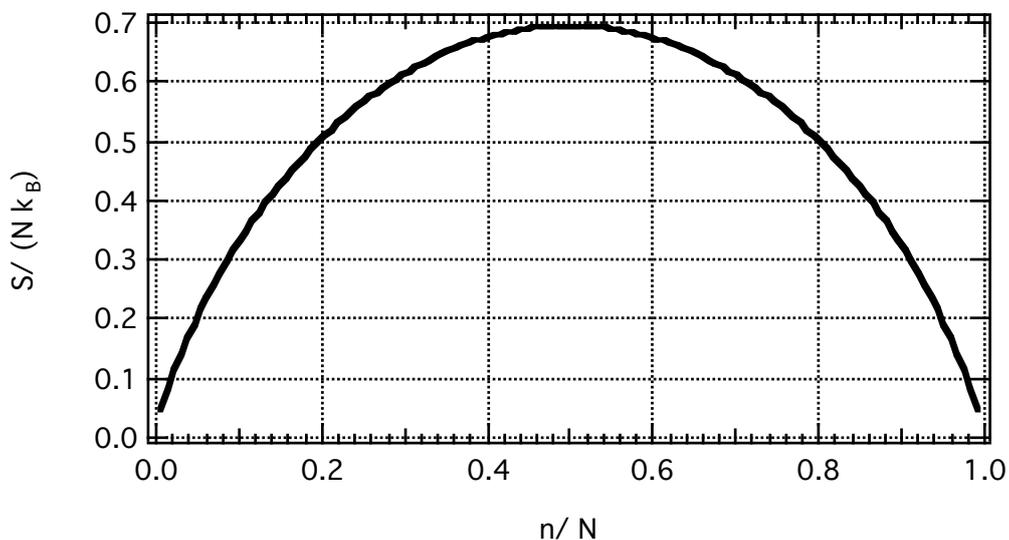


図13.3 N と n と $N-n$ とが大きい場合の $S/(Nk_B)$ の n/N 依存性

次に統計力学的温度を議論しよう。

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{dS}{dU} \quad (13.1)$$

である。この系のエネルギーは

$$U = n \varepsilon = \frac{n}{N} N \varepsilon \quad (13.2)$$

である。

N が充分大きい場合には、 n/N を実数に対応させても差し支えないだろう。従って

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dU} = \frac{d\frac{n}{N}}{dU} \frac{dS}{d\frac{n}{N}} = \frac{1}{N\epsilon} \frac{dS}{d\frac{n}{N}} \quad (13.7)$$

となる。(13.6)を n/N で微分すると

$$\frac{d}{d\frac{n}{N}} \frac{S}{Nk_B} = \log\left(1 - \frac{n}{N}\right) - \log \frac{n}{N}$$

となるので、(13.7)に代入すると

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\epsilon} \frac{dS}{dn} \cong \frac{k_B}{\epsilon} \log\left(\frac{N}{n} - 1\right) \quad (13.8)$$

である。これは、 $n < N/2$ では正となるが、 $n > N/2$ では負になる。このことは図13.3からも明かだろう。

統計力学的温度は、 $n > N/2$ の領域では負になるので、熱力学的温度とは異なる。つまり、統計力学的エントロピーは平衡状態の熱力学的エントロピーを表現するとは限らない。しかし、 $n < N/2$ ではボルツマンの関係式により与えられる統計力学的エントロピーが平衡状態の熱力学的エントロピーに等しく、統計力学的温度が熱力学的温度に一致すると考える。言い換えると統計力学的温度が正となる領域では、統計力学的エントロピーが平衡状態の熱力学的エントロピーに等しく、統計力学的温度が熱力学的温度に一致すると考える。なお $n = N/2$ では温度が無限大になる。つまり熱力学的に意味があるのは $n < N/2$ の領域だけである。

この系のエネルギーは $U = n\epsilon$ だから、図13.3の左半分はこの系の平衡曲線 $S(U)$ を表している。

n/N の温度依存性を調べよう。(13.8)を変形すると

$$\frac{n}{N} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) + 1} \quad (13.9)$$

となる。 n/N は明らかに温度の増加関数であり、 $1/2$ より小さい。

n/N の $k_B T/\epsilon$ 依存性を図13.4に示す。 $k_B T/\epsilon$ は ϵ/k_B を単位として T をあらわしたものだから温度とみなして差し支えない。高温 ($k_B T \gg \epsilon$) では n/N は

温度に余り依存せず、1/2に近い。つまり N 個の粒子のうちで半分近くが励起状態にある。低温 ($k_B T \ll \epsilon$) では n/N は小さいが、温度依存性が大きい。このことは(13.9)の近似式からも明かである。高温 ($k_B T \gg \epsilon$) では

$$\frac{n}{N} \approx \frac{1}{2 + \frac{\epsilon}{k_B T}} \approx \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\epsilon}{k_B T} \right)$$

となるので、 n/N は温度に余り依存せず、1/2に近いが、低温 ($k_B T \ll \epsilon$) では

$$\frac{n}{N} \approx \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right)$$

となるのでは、 n/N は小さいが、温度依存性が大きい。

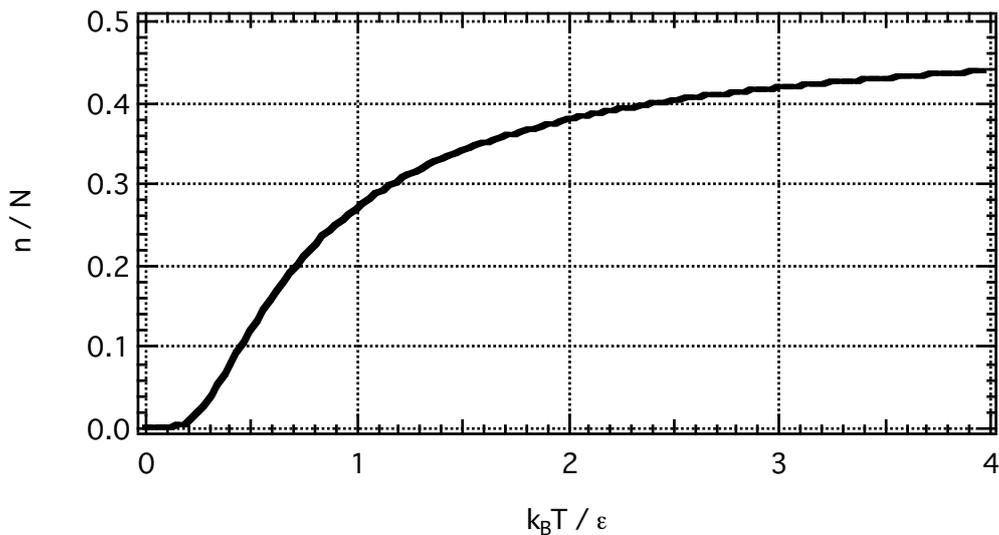


図13.4 n/N の $k_B T/\epsilon$ 依存性

エントロピーの温度依存性を調べよう。(13.9)を(13.6)に代入すると

$$\frac{S}{N k_B} = \log \left[1 + \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right) \right] + \frac{\frac{\epsilon}{k_B T}}{\exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) + 1} \quad (13.10)$$

となる。これの $k_B T/\epsilon$ 依存性を図13.5に示す。高温 ($k_B T \gg \epsilon$) では、温度にあまり依存せず、 $\log 2 = 0.693 \dots$ に近い。 $\log 2$ の2は2準位系の2である。

低温 ($k_B T \ll \epsilon$) では温度依存性が大きい。このことは、(13.10)の近似式

$$\frac{S}{N k_B} \cong \begin{cases} \log \left[1 + \exp \left(-\frac{\epsilon}{k_B T} \right) \right] & \text{for } \frac{k_B T}{\epsilon} \gg 1 \\ \frac{\epsilon}{k_B T} \exp \left(-\frac{\epsilon}{k_B T} \right) & \text{for } \frac{k_B T}{\epsilon} \ll 1 \end{cases}$$

からも明かである。また、この2準位系は熱力学第三法則

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

を満足している。

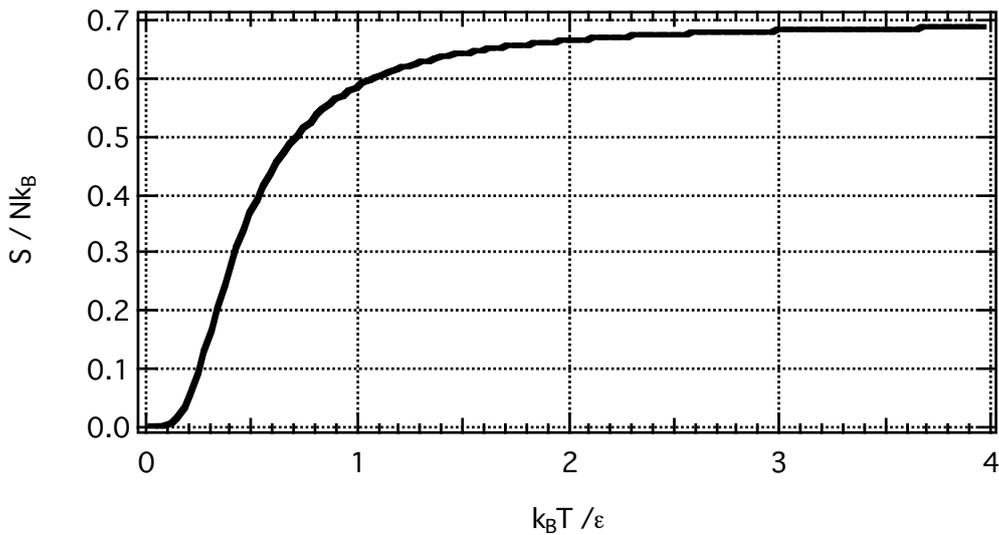


図13.5 $S/N k_B$ の $k_B T/\epsilon$ 依存性

図13.5から明らかなように、 $S/N k_B$ の温度依存性は低温 ($k_B T \ll \epsilon$) でも高温 ($k_B T \gg \epsilon$) でも小さいが、その間の $k_B T/\epsilon \approx 0.5$ では大きい。

(13.10)を温度で微分すると

$$\frac{1}{N k_B} \frac{dS}{dT} = \frac{1}{T} \left[\frac{\frac{\epsilon}{k_B T}}{\exp \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right) + 1} \right]^2 \exp \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right) > 0$$

となる。高温 ($k_B T \gg \epsilon$) では

$$\frac{1}{N k_B} \frac{dS}{dT} = \left(\frac{\epsilon}{2 k_B} \right)^2 \frac{1}{T^3}$$

なので、高温の極限で0になる。低温 ($k_B T \ll \epsilon$) では

$$\frac{1}{N k_B} \frac{dS}{dT} = \left(\frac{\epsilon}{k_B} \right)^2 \frac{1}{T^3} \exp\left(-\frac{\epsilon}{k_B T}\right)$$

なので、低温の極限でも0になる。このことはこの2準位系がネルンストの熱定理を満足していることを意味する。

この系の熱容量を C とすると

$$\frac{C}{N k_B} = \frac{T}{N k_B} \frac{dS}{dT} = \left[\frac{\frac{\epsilon}{k_B T}}{\exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) + 1} \right]^2 \exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) \quad (13.11)$$

である。この形の熱容量はショットキー (Shottky) 比熱と呼ばれていて、固体物理では馴染みの比熱である。(13.11)の右辺の $k_B T/\epsilon$ 依存性を図13.6に図示する。この図から判るように、 $k_B T/\epsilon \approx 0.42$ でショットキー比熱が最大になる。

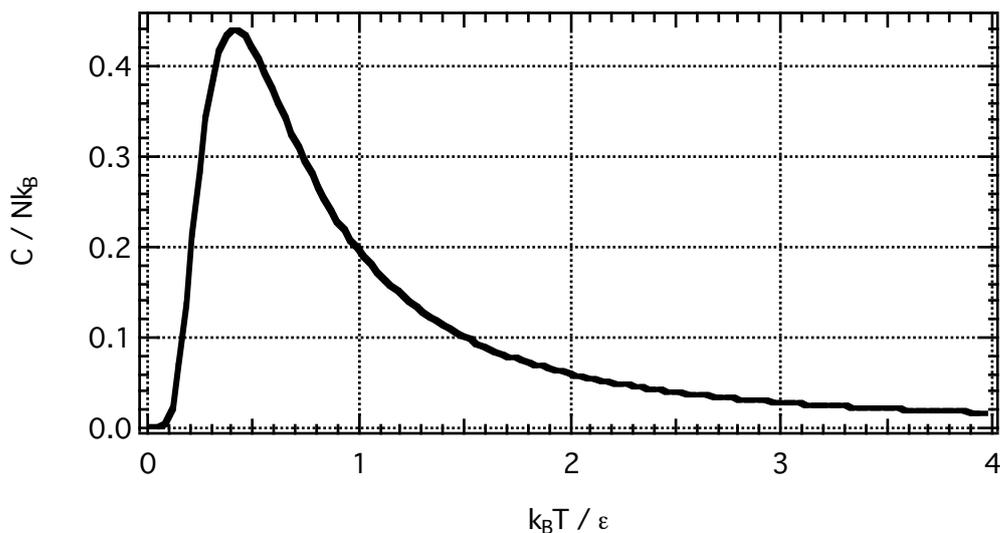


図13.6 $C/N k_B$ の $k_B T/\epsilon$ 依存性

ショットキー比熱は、低温 ($k_B T \ll \epsilon$) では

$$\frac{C}{N k_B} = \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right)^2 \exp \left(- \frac{\epsilon}{k_B T} \right)$$

となり温度の増加関数であるが、高温 ($k_B T \gg \epsilon$) では

$$\frac{C}{N k_B} = \frac{1}{4} \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right)^2$$

となるので、温度の減少関数であり、温度の2乗に反比例する。

ショットキー比熱には温度の関数として極大が存在するが、アインシュタイン比熱 (第12章)

$$C_\omega \equiv \frac{dU_\omega}{dT} \propto \left[\frac{\frac{b \omega}{T}}{\exp \left(\frac{b \omega}{T} \right) - 1} \right]^2 \exp \left(\frac{b \omega}{T} \right) \quad (13.12)$$

は温度の単調増加関数である。アインシュタイン比熱は一つの周波数の振動子だけを考えたので、2準位系の仲間である。 $b \omega$ を ϵ/k_B に置き換えると、(13.12)は(13.11)に似ている。違いは分母の1の符号だけである。たったこれだけの違いが高温 ($k_B T \gg \epsilon$) では大きな相違となる。なお、アインシュタイン比熱では振動子の数に上限がないが、ショットキー比熱では全粒子数 N は温度に依らないので励起状態にある粒子数 n には上限がある。 n の上限は $N/2$ である。

最後に励起状態にある粒子1個あたりのエントロピー S/n を調べよう。

$$\frac{S}{n k_B} = \frac{N}{n} \frac{S}{N k_B}$$

の右辺に(13.9)と(13.10)とを代入すると

$$\frac{S}{n k_B} = \left[\exp \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right) + 1 \right] \log \left[1 + \exp \left(- \frac{\epsilon}{k_B T} \right) \right] + \frac{\epsilon}{k_B T}$$

となる。高温 ($k_B T \gg \epsilon$) では右辺第1項が主となり $2 \log 2$ に近いが、低温 ($k_B T \ll \epsilon$) では

$$\log \left[1 + \exp \left(-\frac{\epsilon}{k_B T} \right) \right] \approx \exp \left(-\frac{\epsilon}{k_B T} \right)$$

に注意すると

$$\frac{S}{n k_B} = \left[1 + \exp \left(-\frac{\epsilon}{k_B T} \right) \right] + \frac{\epsilon}{k_B T} \approx 1 + \frac{\epsilon}{k_B T}$$

となる。つまり励起状態にある粒子1個あたりのエントロピー S/n は、高温では $2 \log 2$ 程度だが、低温では非常に大きく、温度に反比例する。

1 3.4 確率分布関数

孤立系内の部分系を想定する。孤立系のエネルギーは揺らぐことがないが、部分系のエネルギーは揺らぐ。部分系の量子状態を識別する指標を q で表現し、量子状態 q の時の部分系のエネルギーを U_q とする。部分系のエネルギーが U_q となる確率を $f(U_q)$ とすると、規格化条件は

$$\sum_q f(U_q) = 1$$

である。和は部分系のエネルギー U_q が意味を持つような全ての量子状態についての総和である。 $f(U_q)$ は確率分布関数であるがしばしば分布関数と略称されている。

量子状態 q にある確率 $f(U_q)$ が判れば、部分系のエネルギーの統計平均が判る。部分系のエネルギーの統計平均は

$$\langle U \rangle = \sum_q f(U_q) U_q$$

である。平衡状態では部分系のエネルギーは $\langle U \rangle$ 程度だろう。

部分系のエネルギーが $\langle U \rangle$ となる確率は $f(\langle U \rangle)$ なので、部分系のエネルギーが $\langle U \rangle$ の時の量子状態の数は $f(\langle U \rangle)$ の逆数に等しい。従って、部分系の統計力学的エントロピーはボルツマンの原理により

$$\langle S \rangle = -k_B \log f(\langle U \rangle) \geq 0$$

である。 $\log f(\langle U \rangle)$ は $\log f(U_q)$ の統計平均なので

$$\log f(\langle U \rangle) = \sum_q f(U_q) \log f(U_q)$$

である。したがって、部分系のエネルギーが $\langle U \rangle$ の時の部分系の統計力学的エントロピーは

$$\langle S \rangle = \sum_q S_q \quad (13.13)$$

である。ここで、

$$S_q \equiv -k_B f(U_q) \log f(U_q) \geq 0$$

は量子状態 q に関わる統計力学的エントロピーである。つまり、量子状態 q にある確率 $f(U_q)$ が判れば、部分系の統計力学的エントロピーが判る。平衡状態では部分系のエントロピーは統計力学的エントロピー程度だろう。

こういうわけで確率分布関数 $f(U_q)$ が判れば $\langle U \rangle$ や $\langle S \rangle$ が判る。逆に、 $\langle U \rangle$ や $\langle S \rangle$ を調べるためには確率 $f(U_q)$ を議論する必要がある。

13.5 ギブズ分布

ギブズの統計物理学と同じように、温度 T の熱浴と物体とからなる孤立系を想定する。量子状態を識別する指標を q で表現し、量子状態 q の時の物体のエネルギーを U_q とする。物体が量子状態 q の状態にある確率 $f(U_q)$ は

$$\exp\left(-\frac{U_q}{k_B T}\right)$$

に比例する。つまりギブズの統計物理学に現れた物体のエネルギー U を U_q に置き換えただけである。したがって

$$\begin{cases} f(U_q) = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{U_q}{k_B T}\right) \\ Z \equiv \sum_q \exp\left(-\frac{U_q}{k_B T}\right) \end{cases} \quad (13.14)$$

である。ここで Z は規格化定数である。確率 $f(U_q)$ はギブズの統計物理学にあらわれた分布関数 $f(U)$ の量子統計物理学版なのでギブズ分布と呼ばれているが、最近では**カノニカル分布**（あるいは正規分布）と呼ばれることが多い。規格化定数 Z は状態和あるいは分配関数（partition function）とも呼ばれている。

ギブズ分布を使うと温度 T の熱浴に接している物体の示量性状態量を計算することができる。

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\left(\frac{1}{k_B T}\right)} \exp\left(-\frac{U_q}{k_B T}\right) &= -U_q \exp\left(-\frac{U_q}{k_B T}\right) \\ &= -Z U_q f(U_q) \end{aligned}$$

なので、

$$U_q f(U_q) = -\frac{1}{Z} \frac{d}{d\left(\frac{1}{k_B T}\right)} \exp\left(-\frac{U_q}{k_B T}\right)$$

である。これを使うと物体のエネルギーの統計平均は

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &\equiv \sum_q U_q f(U_q) = -\frac{1}{Z} \frac{d}{d\left(\frac{1}{k_B T}\right)} \sum_q \exp\left(-\frac{U_q}{k_B T}\right) \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\left(\frac{1}{k_B T}\right)} \\ &= -\frac{d \log Z}{d\left(\frac{1}{k_B T}\right)} \end{aligned} \tag{13.15}$$

である。物体の統計力学的エントロピーは、

$$\langle S \rangle = -k_B \log f(\langle U \rangle)$$

を使うと、

$$\langle S \rangle = k_B \log Z + \frac{\langle U \rangle}{T} \tag{13.16}$$

となる。 $\langle U \rangle$ を熱力学的平衡状態での物体のエネルギーとみなし、 $\langle S \rangle$ を熱力学的平衡状態での物体のエントロピーとみなす。状態和 Z あるいは $\log Z$ が判ると、熱力学的平衡状態での物体のエネルギー $\langle U \rangle$ 、エントロピー $\langle S \rangle$ が判る。

ヘルムホルツの自由エネルギーは

$$\langle F \rangle \equiv \langle U \rangle - T \langle S \rangle = -k_B T \log Z$$

となる。ヘルムホルツの自由エネルギーは $\log Z$ に比例している。

物体のエネルギー U は $\langle U \rangle$ の近くで揺らぐ。物体のエネルギーの揺らぎ $U - \langle U \rangle$ の2乗の統計平均は、ギブズ分布を使って計算すると、

$$\langle (U - \langle U \rangle)^2 \rangle = k_B T^2 C_V$$

となる。ここで $C_V \equiv \left(\frac{\partial \langle U \rangle}{\partial T} \right)_V$ は物体の定積熱容量である。この左辺は正なので、定積熱容量は正である。

ギブズ分布を使うと、温度 T の熱浴と平衡状態にある物体の状態量が全て計算できる。このことは量子統計物理学のすばらしい成果であるが、具体的に計算するには、孤立系全体の量子状態 q に対応する部分系のエネルギーが U_q が判る必要がある。

例題1 平衡系の熱力学に現れたギブズ・ヘルムホルツの関係式

$$-U = T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{F}{T} \right)_V$$

を書き換えると

$$U = \left(\frac{\partial}{\partial (1/T)} \frac{F}{T} \right)_V$$

となる。ここで U と F は、それぞれ、熱力学平衡状態でのエネルギーとヘルムホルツの自由エネルギーである。これを使って、ヘルムホルツの自由エネ

ルギーを議論せよ。

(解) $\langle U \rangle$ を熱力学平衡状態でのエネルギーとみなしたので、ギブズ・ヘルムホルツの関係式と $\langle U \rangle$ の表式とを比較すると

$$\frac{F}{k_B T} = -\log Z + c$$

となる。 c は温度に依存しない積分定数である。しかし、既に求めたヘルムホルツの自由エネルギーの表式と比較すると、 $c = 0$ となる。

例題2 既に調べた2準位系が温度 T の熱浴に接しているとして、ギブス分布を使って議論せよ。

(解) 一つの粒子に着目すると2準位系の量子状態はエネルギー ε の励起状態とエネルギー0の基底状態の2つである。したがって1粒子の確率分布関数は

$$f(0) = \frac{1}{Z}$$
$$f(\varepsilon) = \frac{1}{Z} \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right)$$

であり、状態和は

$$Z = \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right) + 1$$

である。これを使うと

$$\log Z = \log \left[\exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right) + 1 \right]$$
$$\frac{d \log Z}{d\left(\frac{1}{k_B T}\right)} = \frac{-\varepsilon \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right)}{\exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right) + 1} = \frac{-\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + 1}$$

となるので、1個の粒子のエネルギーの統計平均 $\langle U \rangle$ とエントロピー $\langle S \rangle$ は(13.15)と(13.16)に代入して

$$\langle U \rangle = \frac{\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + 1}$$

$$\frac{\langle S \rangle}{k_B} = \log \left[1 + \exp\left(\frac{-\varepsilon}{k_B T}\right) \right] + \frac{\frac{\varepsilon}{k_B T}}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + 1}$$

となる。後者は(13.10)と同じである。比熱を求めるために前者を温度で微分すると(13.11)と同じになる。この例のようにギブス分布を使う方が孤立系を議論するよりも遙かに計算が簡単になることがあるし、負の温度に煩わされることもない。

13.6 粒子数が変化する部分系への拡張

前節では物体の構成粒子の数が不変である場合を議論した。しかし、孤立系を2つの部分系に分けるときに、体積で区分するなら、大きい部分系と小さい部分系の間で粒子を交換する場合もある。

ここでは一定体積の小さい部分系の粒子数が変化する場合を議論するが、これまでと同様に、小さい部分系については物体の呼称を使う。孤立系のエネルギーを U_{total} とし、粒子数を N_{total} とする。大きい部分系は熱浴と粒子浴とからなる。熱浴はエントロピーを授受し、粒子浴は粒子を授受する。

大きい部分系のエントロピー S_B は熱浴のエネルギー U_B と粒子浴の粒子数 N_B とに依存する。大きい部分系のエントロピーが $S_B(U_B, N_B)$ となる場合の運動論的状態の数 $\Omega_B(U_B, N_B)$ はボルツマンの関係式により

$$\Omega(U_B, N_B) = \exp\left(\frac{S_B(U_B, N_B)}{k_B}\right)$$

である。大きい部分系のエントロピーが $S_B(U_B, N_B)$ となる確率は、等重率の仮定により

$$\begin{aligned} \frac{\Omega(U_B, N_B)}{\Omega(U_{total}, N_{total})} &= \frac{\exp\left(\frac{S_B(U_B, N_B)}{k_B}\right)}{\exp\left(\frac{S_B(U_{total}, N_{total})}{k_B}\right)} \\ &= \exp\left[\frac{S_B(U_B, N_B) - S_B(U_{total}, N_{total})}{k_B}\right] \end{aligned}$$

となる。

物体のエネルギーを U とし、物体に含まれる粒子数を N とすると

$$\begin{aligned} U_B &= U_{total} - U \\ N_B &= N_{total} - N \end{aligned}$$

なので、

$$\begin{aligned} S_B(U_B, N_B) - S_B(U_{total}, N_{total}) \\ = S_B(U_{total} - U, N_{total} - N) - S_B(U_{total}, N_{total}) \end{aligned}$$

である。この右辺を調べよう。 $U_{total} \gg U$ と $N_{total} \gg N$ とを考慮するとこの右辺を (U, N) で形式的に級数展開することが出来るだろう。 (U, N) について0次の項は零であり、 (U, N) について1次の項は

$$\begin{aligned} -\left.\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right|_{U=0} U - \left.\frac{\partial S_B}{\partial N_B}\right|_{N=0} N \\ = -\frac{1}{T} U + \frac{\mu}{T} N \\ = \frac{1}{T} (\mu N - U) \end{aligned}$$

である。ここで、

$$T \equiv \left(\left.\frac{\partial S_B}{\partial U_B}\right|_{U=0}\right)^{-1}$$

は熱浴の温度であり、

$$\mu \equiv \left.\frac{\partial U_B}{\partial N_B}\right|_{N=0} = -T \left.\frac{\partial S_B}{\partial N_B}\right|_{N=0, U=0}$$

は粒子浴の化学ポテンシャルである。 (U, N) について2次以上の項の展開係数は熱浴の温度 T の (U, N) 依存性と粒子浴の化学ポテンシャル μ の (U, N) 依存性とから成る。温度 T と化学ポテンシャル μ とはそれぞれ大きい熱浴 ($U_B \gg U$) と大きい粒子浴 ($N_B \gg N$) とを特徴づけるパラメーターなのでいずれも (U, N) に依存しない。このために2次以上の項の展開係数の値は零である。従って

$$S_B(U_B, N_B) - S_B(U_{total}, N_{total}) = -\frac{1}{T}(U - \mu N)$$

である。

こういうわけで、物体の粒子数が N で、エネルギーが U となる確率は

$$\frac{\Omega(U_B, N_B)}{\Omega(U_{total}, N_{total})} = \exp\left(\frac{\mu N - U}{k_B T}\right)$$

である。

このことを使うと、温度 T の熱浴と化学ポテンシャル μ の粒子浴とに接している物体の粒子数が N で量子状態 q となる確率は、

$$f(N, U_q) = \frac{1}{\Xi} \exp\left(\frac{\mu N - U_q}{k_B T}\right) \quad (13.17)$$

であり、これはグランドカノニカル分布関数と呼ばれている。ここで U_q は量子状態が q の場合の物体のエネルギーであり、規格化定数

$$\Xi \equiv \sum_N \sum_q \exp\left(\frac{\mu N - U_q}{k_B T}\right)$$

は大きい状態和とか大分配関数と呼ばれている。

この確率分布関数を使うと、物体のエントロピーは

$$\begin{aligned} \langle S \rangle &= -k_B \log f(\langle N \rangle, \langle U \rangle) \\ &= k_B \log \Xi - \frac{\mu \langle N \rangle - \langle U \rangle}{T} \end{aligned} \quad (13.18)$$

となる。ここで $\langle N \rangle$ は物体の構成粒子数の統計平均である。従って、 $\langle U \rangle$ を熱

力学的平衡状態でのエネルギーとみなすと、ヘルムホルツの自由エネルギーは

$$\begin{aligned}\langle F \rangle &\equiv \langle U \rangle - T \langle S \rangle \\ &= -k_B T \log \Xi + \mu \langle N \rangle\end{aligned}\quad (13.19)$$

となる。 $\langle F \rangle - \mu \langle N \rangle = -k_B T \log \Xi$ は熱力学ポテンシャルと呼ばれている。

このように拡張しても、孤立系全体としての量子状態 q に対応する物体のエネルギー U_q だけでなく、化学ポテンシャル μ も判っている必要がある。

13.7 理想気体

平衡状態にある理想気体を議論しよう。気体は多数の気体分子から構成されているが、気体分子間の相互作用が無いか、無視できるくらい小さい場合には理想気体と呼ばれている。

1個の気体分子に着目し、その量子状態を識別する指標を q とする。1粒子の量子状態 q にある気体分子の数を n_q とする。 n_q の統計平均 $\langle n_q \rangle$ は1粒子の量子状態 q に存在する気体分子の数の統計平均であるが、通常は**占拠数** (occupation number) と呼ばれている。気体の全粒子数は

$$N = \sum_q n_q \quad (13.20)$$

である。

1粒子の量子状態 q に対応するエネルギーを ε_q とすると、量子状態 q に n_q 個の粒子が存在する時のエネルギーは、理想気体では、 $n_q \varepsilon_q$ である。理想気体では粒子間相互作用が無視できるからである。

このことに注意して粒子数が変わる場合のギブズ分布(13.17)を使うと、1粒子の量子状態 q に n_q 個の粒子が存在する確率は

$$f(n_q, n_q \varepsilon_q) \equiv \frac{1}{\Xi_q} x_q^{n_q} \quad (13.21)$$

となる。ここで、

$$x_q \equiv \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_q}{k_B T}\right) > 0$$

は式を短くするために導入した正の量であり、

$$\Xi_q \equiv \sum_{n_q=0}^{\infty} x_q^{n_q} > 0$$

は規格化定数である。 $f(n_q, n_q \varepsilon_q)$ は、確率分布関数であるが、分布関数と略称されている。

理想気体では占拠数は

$$\langle n_q \rangle = \sum_{n_q} n_q f(n_q, n_q \varepsilon_q)$$

となる。化学ポテンシャル μ は、(13.20)の統計平均

$$\langle N \rangle = \sum_q \langle n_q \rangle$$

により決まるので、全粒子数の統計平均 $\langle N \rangle$ と温度 T とに依存する。

理想気体の全エントロピーは

$$\langle S \rangle = \sum_q S_q$$

である。ここで、

$$S_q \equiv -k_B \log f(\langle n_q \rangle, \langle n_q \rangle \varepsilon_q)$$

は量子状態 q に関わる統計力学的エントロピーである。ここで(13.21)に注意すると

$$\begin{aligned} \frac{S_q}{k_B} &= \log \Xi_q + \langle n_q \rangle \log x_q \\ &= \log \Xi_q + \frac{\langle n_q \rangle (\varepsilon_q - \mu)}{k_B T} \end{aligned} \quad (13.22)$$

となる。

理想気体に対して、量子状態 q の占拠数 $\langle n_q \rangle$ は、(13.21)を使うと、

$$\langle n_q \rangle = \sum_{n_q} n_q f(n_q, n_q \varepsilon_q) = \frac{x_q}{\Xi_q} \frac{d\Xi_q}{dx_q} = x_q \frac{d \log \Xi_q}{dx_q} \quad (13.23)$$

となるので、占拠数 $\langle n_q \rangle$ を調べることは規格化定数

$$\Xi_q \equiv \sum_{n_q=0}^{\infty} x_q^{n_q}$$

を調べる問題に帰着する。量子状態 q を占めている粒子数 n_q に上限 m_q が存在する場合には

$$\Xi_q \equiv \sum_{n_q=0}^{m_q} x_q^{n_q} = \frac{1 - x_q^{m_q+1}}{1 - x_q} \quad (13.24)$$

である。 n_q に上限がない場合には、 Ξ_q が有限であるためには $|x_q| < 1$ が必要であり、

$$\Xi_q \equiv \sum_{n_q=0}^{\infty} x_q^{n_q} = \frac{1}{1 - x_q} \quad (13.25)$$

である。

13.7.1 ボース気体

n_q に上限が存在しない場合には

$$x_q \equiv \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_q}{k_B T}\right) < 1$$

すなわち

$$\varepsilon_q - \mu > 0$$

が必要であり、この場合には規格化定数は

$$\Xi_q \equiv \sum_{n_q=0}^{\infty} x_q^{n_q} = \frac{1}{1 - x_q} \quad (13.25)$$

だった。量子状態 q の占拠数は、(13.23)に(13.25)を代入して、

$$\langle n_q \rangle = \frac{x_q}{1-x_q} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T}\right) - 1} \quad (13.26)$$

となる。(13.26)の漸近式は

$$\langle n_q \rangle \cong \begin{cases} \frac{k_B T}{\varepsilon_q - \mu} \gg 1 & \text{for } 0 \leq \frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T} \ll 1 \\ \exp\left(-\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T}\right) \ll 1 & \text{for } \frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T} \gg 1 \end{cases} \quad (13.27)$$

である。

占拠数が(13.26)となる場合は通常はボース・アインシュタイン分布、ボース統計、ボース・アインシュタイン統計などと呼ばれている。ボース (S. N. Bose, 1894-1974年) が、1924年6月にアインシュタインに送りアインシュタインが独訳して投稿した論文「プランクの法則と光量子仮説」で、光子気体に対して(13.26)を $\mu = 0$ とした形で使い、同年アインシュタインが有限質量の粒子からなる理想気体を議論する際に有限の μ に拡張したからである。占拠数が(13.26)となるような気体はボース気体と呼ばれている。またボース気体の構成粒子となることが可能な粒子はボース粒子 (boson) と呼ばれている。

ボース・アインシュタイン分布(13.26)を図13.7に示す。 $\varepsilon_q - \mu \ll k_B T$ ではボース・アインシュタイン分布の占拠数 $\langle n_q \rangle$ が著しく大きい。 $\varepsilon_q - \mu$ が ∞ の極限では $\langle n_q \rangle$ が無限大になるので、 $\langle n_q \rangle \leq 5$ の領域のみ図13.6に描いてある。 $\langle n_q \rangle$ が著しく大きくなるのが可能なのは n_q に上限が存在しないことのためである。

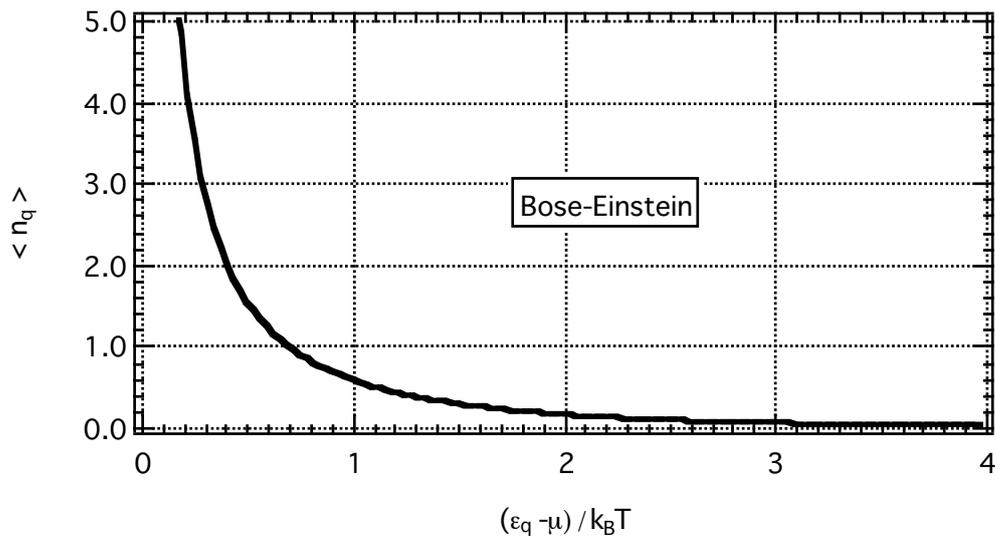


図13.7 占拠数 $\langle n_q \rangle$ の $(\epsilon_q - \mu) / k_B T$ 依存性：ボース・アインシュタイン分布

ボース・アインシュタイン分布では化学ポテンシャル μ は通常は負であり、光量子では零になる。 $\epsilon_q - \mu = 0$ の極限では Ξ_q と $\langle n_q \rangle$ とが無限大になるので、 $\mu \geq 0$ の場合には $\epsilon_q = \mu$ を満足するような量子状態を全ての粒子が占拠することも可能だろう。このような状況はボース・アインシュタイン凝縮と呼ばれている。

次にボース・アインシュタイン分布を使って S_q / k_B を議論しよう。ボース・アインシュタイン分布(13.26)から

$$\frac{\epsilon_q - \mu}{k_B T} = \log \frac{1 + \langle n_q \rangle}{\langle n_q \rangle}$$

となる。また、ボース・アインシュタイン分布では

$$\Xi_q = 1 + \langle n_q \rangle$$

である。このことを考慮すると(13.22)から、ボース・アインシュタイン分布では

$$\frac{S_q}{k_B} = -\langle n_q \rangle \log \langle n_q \rangle + (1 + \langle n_q \rangle) \log (1 + \langle n_q \rangle) \quad (13.28)$$

となる。この漸近式は

$$\frac{S_q}{k_B} = \begin{cases} -\langle n_q \rangle \log \langle n_q \rangle & \text{for } \langle n_q \rangle \ll 1 \\ \log \langle n_q \rangle & \text{for } \langle n_q \rangle \gg 1 \end{cases}$$

である。 S_q/k_B の $\langle n_q \rangle$ 依存性を図13.8に示す。ボース・アインシュタイン分布では $\langle n_q \rangle$ に上限がないので、この図では、図13.7に対応して、 $\langle n_q \rangle \leq 5$ の領域のみ示した。 S_q/k_B は占拠数 $\langle n_q \rangle$ の単調増加関数である。

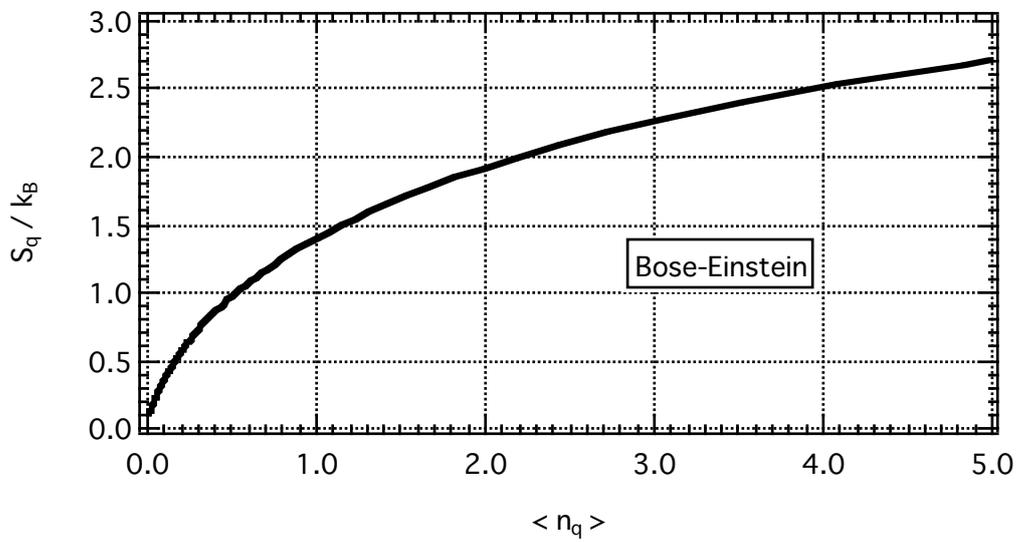


図13.8 S_q/k_B の占拠数 $\langle n_q \rangle$ 依存性：ボース・アインシュタイン分布の場合

13.7.2 フェルミ気体

フェルミ (Enrico Fermi, 1901-54年)^{注3} は25歳の時に発表した1926年論文「単原子完全気体の量子化について」で前期量子論の立場からフェルミ統計の考え方を発表した。ディラック (Paul Adrien Maurice Dirac, 1902-84年) は同種粒子からなる系の波動関数を研究して、この系の波動関数は粒子の入れ替えに対して対称な場合と反対称な場合とがあることを見だし、前者はボース・アインシュタイン統計を与え後者はフェルミ統計を与えることを見いだした (1926年)。このためにフェルミ統計はフェルミ・ディラック統計とも呼ばれている。反対称な波動関数で記述される系の粒子に対しては、パウリの原理 (1925年) により、 n_q は0あるいは1であり、これ以外の値を取らない。対称的な波動関数で記述される粒子に対しては、 n_q には特別な制限がない。すなわち n_q に上限が無い。つまり (13.22) の m_q については、考察対象とする理想気体がフェルミ粒子 (fermion) の集まりなら $m_q = 1$ であるが、ボース粒子 (boson) の集まりなら m_q は無限大である。

フェルミ粒子からなる理想気体をフェルミ気体と呼び、ここではフェルミ気体を調べる。フェルミ粒子では $m_q = 1$ なので、規格化定数は (13.24) から

$$\Xi_q = 1 + x_q$$

^{注3} フェルミは1937年に熱力学の書を出版しているが、ニュートリノの命名者でもあるように原子核物理の研究で大活躍し、1938年に「広範囲の元素にわたる新しい放射性物質の発見と遅い中性子の選択則の研究」によりノーベル物理学賞を受賞した。授賞式の行われたストックホルムからムッソリーニの支配するイタリアに戻ることもなくアメリカに渡り、米国の原子核物理学研究の指導的役割を果たし、ロスアラモスでは原子爆弾の研究にも参加した。53歳で癌で死んだ翌年に原子番号100の人工元素はフェルミニウムと命名された。なおフィレンツェにあるサンタ・クローチェ教会の壁にはイタリア出身の著名人の墓が埋め込まれているが、ガリレイの大きな墓の隣にフェルミの上半身を浮き彫りにした小さなプレートが埋め込まれている。2001年9月に訪ねたときには、ガリレイの墓前には多くの観光客が居たがフェルミの前には立ち止まる人も居なかったのが印象深い。

となる。これを使うと1粒子の量子状態 q の占拠数は(13.23)から

$$\langle n_q \rangle = \frac{x_q}{1+x_q} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (13.29)$$

となる。これはフェルミ分布あるいはフェルミ統計と呼ばれている。

(13.29)の近似式は

$$\langle n_q \rangle \cong \begin{cases} 1 - \exp\left(\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T}\right) \leq 1 & \text{for } \frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T} \ll -1 \\ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T}\right) & \text{for } \left| \frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T} \right| \ll 1 \\ \exp\left(-\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T}\right) \ll 1 & \text{for } \frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T} \gg 1 \end{cases} \quad (13.30)$$

である。

フェルミ分布(13.29)を図13.9に示す。 ε_q の最小値は0である。この図から判るように、フェルミ分布では $(\varepsilon_q - \mu)/k_B T \ll 1$ であるような準位の占拠数 $\langle n_q \rangle$ は1に近く、 $(\varepsilon_q - \mu)/k_B T \gg 1$ であるような準位の占拠数 $\langle n_q \rangle$ は0に近い。この間で占拠数 $\langle n_q \rangle$ が変化し $(\varepsilon_q - \mu)/k_B T = 0$ すなわち $\varepsilon_q = \mu$ となるような準位では $\langle n_q \rangle$ で $\langle n_q \rangle = 1/2$ となる。

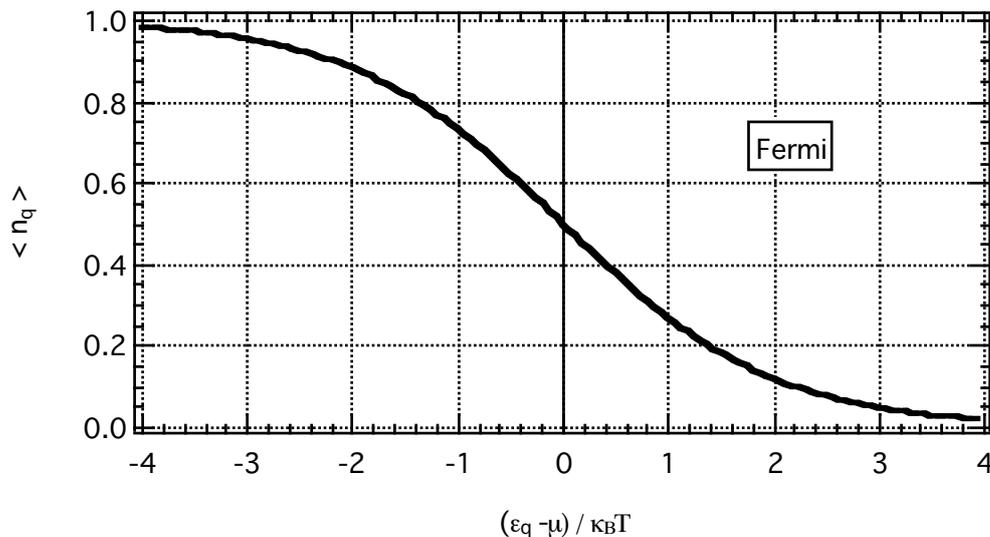


図13.9 占拠数 $\langle n_q \rangle$ の $(\varepsilon_q - \mu)/k_B T$ 依存性：フェルミ分布の場合
- 第13章 29/38 -

ボース・アインシュタイン分布では $\varepsilon_q - \mu > 0$ なので横軸は正の領域に限られたが、フェルミ分布では $\varepsilon_q - \mu$ の値に制限が無い。ボース・アインシュタイン分布の図13.8と比べると、 $(\varepsilon_q - \mu)/k_B T \gg 1$ では大差ないが、 $(\varepsilon_q - \mu)/k_B T \ll 1$ では著しく異なる。

フェルミ分布(13.29)とボース・アインシュタイン分布(13.26)の違いは分母の1の符号の相違だけだが、 $(\varepsilon_q - \mu)/k_B T \ll 1$ では占拠数 $\langle n_q \rangle$ の分布がまるで違う。このことはボース・アインシュタイン分布(13.26)の漸近式(13.27)と比較しても明かである。フェルミ分布の近似式(13.30)を(13.27)と比べると、 $(\varepsilon_q - \mu)/k_B T \gg 1$ ではボース・アインシュタイン分布と同じだが $(\varepsilon_q - \mu)/k_B T \ll 1$ ではボース・アインシュタイン分布に比べてかなり小さい。

フェルミ分布(13.29)から

$$\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T} = \log \frac{1 - \langle n_q \rangle}{\langle n_q \rangle}$$

となる。また、フェルミ分布では

$$\Xi_q = \frac{1}{1 - \langle n_q \rangle}$$

である。このことを考慮すると(13.22)から、フェルミ分布では

$$\frac{S_q}{k_B} = -\langle n_q \rangle \log \langle n_q \rangle - (1 - \langle n_q \rangle) \log (1 - \langle n_q \rangle) \quad (13.31)$$

となる。この式から直ちに判るように S_q/k_B は占拠数 $\langle n_q \rangle$ が0あるいは1で零になる。(13.27)から

$$\frac{S_q}{k_B} = \begin{cases} -\langle n_q \rangle \log \langle n_q \rangle & \text{for } \langle n_q \rangle \ll 1 \\ -(1 - \langle n_q \rangle) \log (1 - \langle n_q \rangle) & \text{for } \langle n_q \rangle \approx 1 \end{cases} \quad (13.32)$$

S_q/k_B の $\langle n_q \rangle$ 依存性を図13.10に示す。この図の実線は図13.9の実線に対応し

ている。

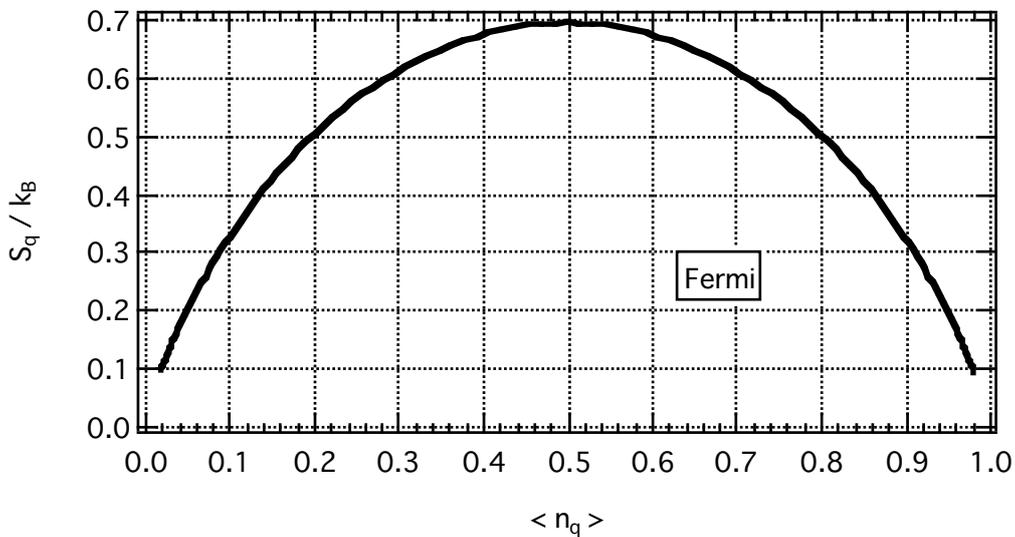


図13.10 S_q/k_B の $\langle n_q \rangle$ 依存性：フェルミ分布の場合

この図から判るように S_q/k_B は $\langle n_q \rangle = 1/2$ で最大値 $\log 2 = 0.6931\dots$ をとる。同じことだが、 S_q/k_B の値は $|\varepsilon_q - \mu| \gg k_B T$ では零に近いが、 $|\varepsilon_q - \mu| = 0$ では $\log 2$ に等しい。

S_q/k_B は、 $\langle n_q \rangle \ll 1/2$ ではボース気体の場合に近いが、 $\langle n_q \rangle \geq 1/2$ ではボース気体の場合とは著しく異なる。フェルミ気体の場合の(13.31)をボース気体の場合の(13.28)と比較すると、右辺第2項が違う。右辺第2項の相違と $\langle n_q \rangle$ に上限がないことのためにこれだけ大きい違いが現れる。

フェルミ分布ではフェルミ温度 $T_F \equiv \mu/k_B$ がよく使われる。化学ポテンシャルは温度の関数であるがフェルミ温度にくらべて充分低温では正で温度依存性が小さいので具合がよい。例えば金属の自由電子ガスモデルでは、金属中の伝導電子からなる理想気体を想定することにより、フェルミ温度が数万度程度のフェルミ分布が得られる。室温はフェルミ温度に比べて充分低温なので、室温でも金属にはフェルミ分布の性質が顕著に現れる。例えば、金属の自由電子ガスモデルでは、エントロピーに寄与する電子は化学ポテンシャル程度のエネルギーを持つ電子だけであるが、このような電子の数は室

温では非常に少ない。このために、電子比熱（自由電子ガスの比熱）はエネルギー等分配則から期待される値よりも著しく小さい。こうして金属の比熱でも想定されていたエネルギー等分配則の破綻理由が量子力学により理解できるようになった。

フェルミ分布に現れる化学ポテンシャルはフェルミエネルギーとも呼ばれる。フェルミエネルギーは金属の自由電子ガスモデルでは数eV程度である。フェルミ温度やフェルミエネルギーが便利なのは

$$k_B T \ll \mu$$

の場合に限られる。

最後にフェルミ分布と2準位系とを形式的に比較しよう。

まず、2準位系の

$$\frac{n}{N} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) + 1} \quad (13.9)$$

の右辺はフェルミ分布

$$\langle n_q \rangle = \frac{x_q}{1 + x_q} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_q - \mu}{k_B T}\right) + 1} \quad (13.29)$$

の化学ポテンシャル μ を0とした場合と同じ形である。2準位系の n/N は占拠数 $\langle n_q \rangle$ ではないが1以下の正数という意味で共通点がある。 $\mu = 0$ のフェルミ分布の占拠数 $\langle n_q \rangle$ を n/N に形式的に置き換えると(13.9)になる。

次に、フェルミ分布の量子状態 q に関わるエントロピーの曲線（図13.10）と2準位系の1粒子あたりのエントロピーの曲線（図13.3）とは形がよく似ている。数学的には

$$y = -x \log x - (1-x) \log (1-x)$$

を満足する点 (x, y) のグラフだから、両者が似ているのは当然である。2準位系の $S/N k_B$ はフェルミ分布の S_q/k_B の式(13.31)に現れた占拠数 $\langle n_q \rangle$ を n/N に形

式的に置き換えたものと同じである。

このように2準位系の n/N は形式的にはフェルミ分布の占拠数 $\langle n_q \rangle$ に対応している。しかし、図13.9と図13.3とは縦軸と横軸の物理的意味が違う。2準位系の n/N は占拠数 $\langle n_q \rangle$ ではない。また、図13.3では右半分だけが熱力学的に意味をもつものであり左半分は無意味だったが、図13.9は全領域が意味をもつ。

13.7.3 ボルツマン分布

占拠数が1に比べて充分小さい場合には量子状態 q をとる粒子数に上限が存在するかどうかは問題にならない。実際 $\langle n_q \rangle \ll 1$ ではフェルミ分布でもボース・アインシュタイン分布でもあまり違いがなく、充分良い近似で

$$\langle n_q \rangle = \exp\left(-\frac{\epsilon_q - \mu}{k_B T}\right) \ll 1 \quad (13.33)$$

となる。これは古典的理想気体のマクスウェル・ボルツマン分布に対応するので**ボルツマン分布**と呼ばれている。

ボルツマン分布では、 $\langle n_q \rangle \ll 1$ なので、充分良い近似で、

$$\Xi_q = 1$$

となる。従って、(13.22)を使うとボルツマン分布では

$$\frac{S_q}{k_B} = \log \Xi_q + \frac{\langle n_q \rangle (\epsilon_q - \mu)}{k_B T} = -\langle n_q \rangle \log \langle n_q \rangle \quad (13.34)$$

となる。(13.34)の右辺は $0 < \langle n_q \rangle < 1$ でのみ正となるが、ボルツマン分布では $\langle n_q \rangle \ll 1$ なので、このことは問題ではない。

こういうわけで、エントロピーについてもボルツマン分布はフェルミ分布やボース・アインシュタイン分布の占拠数が著しく小さい場合である。

ボルツマン分布の場合の S_q/k_B は $-\langle n_q \rangle \log \langle n_q \rangle$ に等しい。 $-\langle n_q \rangle \log \langle n_q \rangle$ はボース・アインシュタイン分布の場合の

$$\frac{S_q}{k_B} = -\langle n_q \rangle \log \langle n_q \rangle + (1 + \langle n_q \rangle) \log (1 + \langle n_q \rangle) \quad (13.28)$$

やフェルミ分布の場合の

$$\frac{S_q}{k_B} = -\langle n_q \rangle \log \langle n_q \rangle - (1 - \langle n_q \rangle) \log (1 - \langle n_q \rangle) \quad (13.31)$$

にも含まれている共通項である。どちらの分布の S_q/k_B もボルツマン分布の S_q/k_B よりも少し大きい。 $\langle n_q \rangle$ について一次の近似では $\langle n_q \rangle$ だけ大きい。しかし $\langle n_q \rangle$ が十分小さいために S_q/k_B の主項である $-\langle n_q \rangle \log \langle n_q \rangle$ に比べて充分小さい場合にはボルツマン分布の S_q/k_B と区別できない。

13.8 理想気体のエントロピー

理想気体のエントロピーのうちで量子状態 q に関わる部分はボース気体の場合には

$$\frac{S_q}{k_B} = -\langle n_q \rangle \log \langle n_q \rangle + (1 + \langle n_q \rangle) \log (1 + \langle n_q \rangle) \quad (13.28)$$

であり、フェルミ気体の場合には

$$\frac{S_q}{k_B} = -\langle n_q \rangle \log \langle n_q \rangle - (1 - \langle n_q \rangle) \log (1 - \langle n_q \rangle) \quad (13.31)$$

となった。このことを別の視点から導出してみよう。

多数の気体分子をそのエネルギー ε により組分けし、 ε を共有する気体分子の数の統計平均を $N(\varepsilon)$ とすると、気体分子の総数の統計平均は

$$N = \sum_{\varepsilon} N(\varepsilon)$$

であり、気体の全エネルギーは

$$U = \sum_{\varepsilon} \varepsilon N(\varepsilon)$$

である。 ε を共有する気体分子によるエントロピーを $S(\varepsilon)$ とすると、気体の全エントロピーは

$$S = \sum_{\varepsilon} S(\varepsilon)$$

である。

エネルギーが ε であるような量子状態の数を $G(\varepsilon)$ とし、 $G(\varepsilon)$ 個ある量子状

態の中の一つの量子状態にある気体分子の数の統計平均を $\langle n(\varepsilon) \rangle$ とする。
 $G(\varepsilon)$ 個の量子状態に $N(\varepsilon)$ 個の気体分子が入っているので、

$$N(\varepsilon) = G(\varepsilon) \langle n(\varepsilon) \rangle \quad (13.35)$$

である。これを使うと

$$\begin{aligned} N &= \sum_{\varepsilon} G(\varepsilon) \langle n(\varepsilon) \rangle \\ U &= \sum_{\varepsilon} \varepsilon G(\varepsilon) \langle n(\varepsilon) \rangle \\ S &= \sum_{\varepsilon} G(\varepsilon) \frac{S(\varepsilon)}{G(\varepsilon)} \end{aligned}$$

である。 $S(\varepsilon)/G(\varepsilon)$ は $G(\varepsilon)$ 個ある量子状態の中の一つの量子状態に関わるエントロピーである。

理想気体のエントロピーと占拠数との関係は分布関数を使わなくても導くことが出来る。以下ではフェルミ気体とボース気体について、このことを示す。

エネルギーが ε であるような気体分子によるエントロピーを $S(\varepsilon)$ とし、エネルギー ε の統計的重みを $\Delta\Gamma(\varepsilon)$ とすると、ボルツマンの原理により

$$\frac{S(\varepsilon)}{k_B} = \log \Delta\Gamma(\varepsilon)$$

である。エネルギー ε の統計的重み $\Delta\Gamma(\varepsilon)$ は $G(\varepsilon)$ 個ある量子状態に $N(\varepsilon)$ 個の同種粒子を配分する数に等しい。一つの量子状態あたりの粒子数の統計平均を $\langle n(\varepsilon) \rangle$ とすると

$$N(\varepsilon) = G(\varepsilon) \langle n(\varepsilon) \rangle \quad (13.35)$$

である。

フェルミ気体の場合には、一つの量子状態には高々1個の粒子しか入れないので、 $N(\varepsilon) \leq G(\varepsilon)$ であり、 $G(\varepsilon)$ 個ある量子状態のうちで $N(\varepsilon)$ 個の量子状態には粒子が配分され、残りの $G(\varepsilon) - N(\varepsilon)$ 個の量子状態は空のままである。従って、フェルミ気体では統計的重み $\Delta\Gamma(\varepsilon)$ は

$$\Delta\Gamma(\varepsilon) = \frac{G(\varepsilon)!}{N(\varepsilon)! (G(\varepsilon) - N(\varepsilon))!}$$

となる。これを使うと

$$\log \Delta\Gamma(\varepsilon) = G(\varepsilon) \log G(\varepsilon) - N(\varepsilon) \log N(\varepsilon) - (G(\varepsilon) - N(\varepsilon)) \log (G(\varepsilon) - N(\varepsilon))$$

となる。ここでは、スターリングの公式を使った。さらに(13.35)を使って $N(\varepsilon)$ を消去すると

$$\log \Delta\Gamma(\varepsilon) = G(\varepsilon) \left[-\langle n(\varepsilon) \rangle \log \langle n(\varepsilon) \rangle - (1 - \langle n(\varepsilon) \rangle) \log (1 - \langle n(\varepsilon) \rangle) \right]$$

となるので、

$$\frac{S(\varepsilon)}{k_B G(\varepsilon)} = -\langle n(\varepsilon) \rangle \log \langle n(\varepsilon) \rangle - (1 - \langle n(\varepsilon) \rangle) \log (1 - \langle n(\varepsilon) \rangle)$$

である。

このことは、フェルミ気体では、一つの量子状態あたりでのエントロピー S_q を使うと

$$\frac{S_q}{k_B} = -\langle n_q \rangle \log \langle n_q \rangle - (1 - \langle n_q \rangle) \log (1 - \langle n_q \rangle)$$

となることを意味する。これは(13.31)と同じである。

ボース気体では一つの量子状態に入る粒子数に制限がないので、ボース気体の場合の $\Delta\Gamma(\varepsilon)$ は $N(\varepsilon)$ 個の同種の粒子を1列に並べて $G(\varepsilon) - 1$ 個の同種のしきりで区切る場合の数に等しい。従って

$$\Delta\Gamma(\varepsilon) = \frac{(N(\varepsilon) + G(\varepsilon) - 1)!}{N(\varepsilon)! (G(\varepsilon) - 1)!}$$

である。 $G(\varepsilon)$ に比べて小さい1を無視すると

$$\Delta\Gamma(\varepsilon) = \frac{(N(\varepsilon) + G(\varepsilon))!}{N(\varepsilon)! G(\varepsilon)!}$$

となる。従って、

$$\log \Delta\Gamma(\varepsilon) = (N(\varepsilon) + G(\varepsilon)) \log (N(\varepsilon) + G(\varepsilon)) - N(\varepsilon) \log N(\varepsilon) - G(\varepsilon) \log G(\varepsilon)$$

となる。ここでも、スターリングの公式を使っている。さらに(13.35)に注意すると、この右辺は

$$G(\varepsilon) \left[-\langle n(\varepsilon) \rangle \log \langle n(\varepsilon) \rangle + (1 + \langle n(\varepsilon) \rangle) \log (1 + \langle n(\varepsilon) \rangle) \right]$$

となるので、

$$\frac{S(\varepsilon)}{k_B G(\varepsilon)} = -\langle n(\varepsilon) \rangle \log \langle n(\varepsilon) \rangle + (1 + \langle n(\varepsilon) \rangle) \log (1 + \langle n(\varepsilon) \rangle)$$

である。

このことは、ボース気体では、一つの量子状態あたりのエントロピー S_q が

$$\frac{S_q}{k_B} = -\langle n_q \rangle \log \langle n_q \rangle + (1 + \langle n_q \rangle) \log (1 + \langle n_q \rangle)$$

となることを意味する。これは(13.28)と同じである。

13.9 まとめ

量子論では、運動論的状态は不連続なので、運動論的状态の数は意味のある概念である。ボルツマンの原理に現れた運動論的状态の数という概念は古典力学では無意味だったが量子論の出現により意味のある概念となり、ボルツマンの原理を使って統計力学的エントロピーを計算することが原理的には可能となった。

統計力学的エントロピーと熱力学的エントロピーとは異なり、統計力学的温度が正の場合には統計力学的エントロピーを熱力学的エントロピーに等しいと考える。

具体例として、粒子間相互作用が無い場合の2準位系について統計力学的エントロピーを評価した。その結果はネルンストの熱定理や熱力学第三法則

を満足している。

統計物理学は量子統計物理学へと発展し、確率分布関数を使う計算方法が進歩した。

量子力学によれば波動関数の対称性により粒子はボース粒子とフェルミ粒子の2種類に大別され、一つの量子状態を占める粒子数は、ボース粒子では上限がないが、フェルミ粒子では上限が1となる。

最後に理想気体を議論した。ボーズ気体（＝ボース粒子からなる理想気体）では占拠数の分布はボース・アインシュタイン分布となる。フェルミ気体（＝フェルミ粒子からなる理想気体）では、占拠数の分布はフェルミ分布となる。いずれも占拠数が1に比べて非常に小さい場合にはボルツマン分布に移行する。

フェルミ分布を使うことで室温での金属の電子比熱がエネルギー等分配則から期待される値よりも著しく小さいことが理解できるようになった。