

第5章 理想気体

v.0.1 © (2016/02/19) Minoru Suzuki

カノニカル集合は環境体（熱浴）と熱的平衡状態にある統計物理学的な対象であればよい。したがって、温度が定義された系はカノニカル分布が適用できる。そうした対象は通常的生活環境の中でも十分沢山存在する。つまり、カノニカル集合は実質的で多くの対象に適用可能な枠組みであることがわかる。ここでは、そうした対象として理想気体を選び、カノニカル分布の多様な応用について述べる。理想気体の「気体」という言葉は文字通り気体であると同時に、粒子間の相互作用がないか、無視できるほど小さいという意味をもつ。したがって、実際には気体ではないのに、電子気体という言い方もする。これは電子間の相互作用エネルギーを無視しても良いという意味である。ちなみに、相互作用が無視できないくらいに大きい場合は、液体という言葉を用いるときもある。電子液体、フェルミ液体という言葉はそういう意味合いで用いられる。本章で取り扱う理想気体は古典的ないわゆる気体である。

5.1 理想気体の平均エネルギーとエネルギーの等分配法則

5.1.1 理想気体の分配関数

理想気体では、気体を構成する粒子（分子または原子）のエネルギーが運動エネルギーのみであり、相互作用は粒子間の弾性衝突あるいは境界における弾性衝突のみで、相互作用のエネルギーは存在しないものとする。また、粒子は空間を自由に運動するため同種粒子は識別できない。このような粒子からなるからなる理想気体のカノニカル集合を考えよう。カノニカル集合であるから熱平衡の温度 T が確定している。さらに系の粒子数を N 、体積を V とする。1つの粒子のエネルギー \mathcal{E} は運動エネルギーのみで、質量を m 、速度を v 、運動量を p とする。系全体のエネルギーを E 、系の i 番目の微視的状态のエネルギーを E_i とする。 E_i は次のように表すことができる。

$$E_i = \sum_{k=1}^N \mathcal{E}_k = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2} m v_k^2 = \sum_{k=1}^N \frac{1}{2m} m p_k^2 \quad (5.1)$$

粒子には添え字があるが、これは粒子を識別するためではなく、粒子の運動状態を識別するためである。この理想気体の系を1個の粒子からなる N 個の部分系と考えよう。この部分系の分配関数を Z_1 とする。そうすると、全体の分配関数 Z は第4.8節の部分系の結合により、

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad (5.2)$$

である。以下では1個の粒子の運動を古典的な運動とした場合の分配関数を計算しよう。

1個の粒子の位相空間は6次元で、その位相空間の微小体積を $d\mathbf{q}d\mathbf{p} = dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ とすると、その中にある微視的状态の数 dW は第4.4節で述べたように、

$$dW = \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^3} = \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3} \quad (5.3)$$

である。したがって、分配関数は全ての微視的状态について $e^{-\beta \mathcal{E}}$ の総和をとればよいが、それは位相空間に

おける積分になり,

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int e^{-\beta \mathcal{E}} dW = \int e^{-\beta \mathcal{E}} \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^3} = \frac{V}{h^3} \int e^{-\beta \mathcal{E}} d\mathbf{p} \\ &= \frac{V}{h^3} \iiint_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right) dp_x dp_y dp_z \end{aligned} \quad (5.4)$$

となる. 上の式の途中で現れる V は, $d\mathbf{q}$ に関する積分を行った結果である. この積分は p_x, p_y, p_z に関して独立であるから, さらに次のように書くことができる.

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p_x^2}{2mk_B T}\right) dp_x \right\}^3 \quad (5.5)$$

この積分は有名なガウス積分で一般に次のように表される.

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (5.6)$$

これを用いると, 次式が得られる.

$$Z_1 = \frac{V}{h^3} (2\pi mk_B T)^{3/2} \quad (5.7)$$

結局, 分配関数は式 (5.2) より,

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi mk_B T)^{3N/2} \quad (5.8)$$

となる.

5.1.2 理想気体の平均エネルギーと比熱

式 (5.8) の分配関数から理想気体の平均エネルギーを求めよう. まず, 式 (5.8) の対数を T を含む部分とそれ以外に分けると,

$$\ln Z = \ln \left\{ \frac{V^N}{h^{3N} N!} (2\pi mk_B T)^{3N/2} \right\} + \frac{3N}{2} \ln T \quad (5.9)$$

となる. 式 (4-28) から理想気体の平均エネルギー $\langle E \rangle$ は

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = \frac{3}{2} k_B T N \quad (5.10)$$

となる. したがって, 理想気体の平均エネルギーは粒子数と熱平衡の温度のみで決定される. 1 粒子当たりの平均エネルギー $\langle \mathcal{E} \rangle$ は単純に N で割って

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (5.11)$$

となる. 1 粒子の自由度当たりのエネルギーが質量などにも関係せず $\frac{1}{2} k_B T$ となることは次節で述べるエネルギー等分配の法則である.

平均エネルギーは熱力学の内部エネルギーに相当する. カノニカル集合は体積 V が一定であるので定積比熱 C_V は

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{3}{2} k_B N \quad (5.12)$$

となる. 粒子数が 1 モルの場合には $k_B N = R$ の気体定数を用いて,

$$C_V = \frac{3}{2} R \quad (5.13)$$

とすることができる. この結果は, 理想気体の比熱は温度によらず一定であることを示す. 固体の比熱に関して $C_V = 3R$ というデュロン-プティの法則 (Dulong-Petit law) が知られているが, この結果はその $\frac{1}{2}$ である. その理由は, 固体では振動の位置エネルギーに対する自由度があつて, 気体の自由度に比べて 2 倍多いために, 比熱が 2 倍になるからである.

5.1.3 エネルギー等分配の法則

理想気体の平均エネルギー式 (5.10) または式 (5.13) を見ると、それぞれの運動の自由度が $3N$ または 3 であるから、1 自由度当たり $\frac{1}{2}k_B T$ の平均エネルギーを有していることがわかる。このように、温度 T で熱平衡状態にある系において、平均エネルギーが 1 自由度当たり $\frac{1}{2}k_B T$ であることをエネルギー等分配の法則 (energy equipartition rule) という。

前節で述べた 1 次元調和振動子の平均エネルギーは 1 個の粒子当たり高温で (つまり古典的な極限で) $k_B T$ であった。これは、座標 (位置エネルギー) と運動量 (運動エネルギー) の 2 つの自由度があると考えるとエネルギー等分配の法則が成り立つことがわかる。一方、理想気体の場合、粒子は空間を自由に運動しているので、自由度は座標と運動量と合わせて 1 粒子当たり 6 個と考えてもおかしくない。ところが、1 粒子あたりの平均エネルギーは $\frac{1}{2}k_B T$ である。この違いはどこから来るのであろうか。その理由は平均エネルギーの導出過程を見ると明らかになる。

エネルギー等分配の法則が直接現れている式 (5.10) を見ると、 $\frac{3}{2}N$ は式 (5.8) の指数から来ている。この指数は、実は式 (5.5) のガウス積分から来ていることがわかる。つまり、1 つのガウス積分当たり $\frac{1}{2}k_B T$ が出てくることがわかる。具体的には指数部分の $-\beta\mathcal{E}$ において、 \mathcal{E} が p_x などの積分変数の 2 乗の項の 1 次結合になっていればその積分はそうした項の数の $\frac{1}{2}$ を指数とする $k_B T$ の冪乗になる。理想気体の自由運動の場合には $\mathcal{E} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ であるので、運動の自由度のうち、 p_x , p_y , p_z がエネルギー等分配の法則に該当する。 x , y , z に関しては、 \mathcal{E} の中に含まれないので、エネルギー等分配の法則に含まれる自由度には該当しない。1 次元調和振動子の場合には、 $\mathcal{E} = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}kx^2$ であるので、座標もエネルギー等分配の法則の自由度に含まれるということになる。

5.2 理想気体の状態方程式

理想気体がカノニカル集合であるとして、圧力 P を体積 V 、温度 T との関係として求めてみよう。系の内部エネルギーは系の全エネルギーの期待値 $\langle E \rangle$ に該当する。 $\langle E \rangle$ は P , V , T に依存する巨視的な物理量である。一方、 E_i は粒子のエネルギーの総和であるという意味で微視的な物理量である。 V も巨視的な物理量である。

いま、系の体積を V から V' へと変えたとしよう*¹。体積が変化すれば、個々の微視的状态 i のエネルギーは E_i から E'_i へと一般に変化する。したがって、系の体積が少し変化すれば、微視的状态のエネルギーの変化を通して系の平均エネルギーも変化する。これは断熱的な系において、体積の変化により内部エネルギーが変化するのとは、その変化分に相当するエネルギーの仕事が外部に対してなされた、あるいは外部からなされたということである。内部エネルギーの変化分を $\Delta\langle E \rangle$ 、体積の変化分を ΔV とすると、

$$\Delta\langle E \rangle = -P\Delta V \quad (5.14)$$

である*²。 V が $V' = V + \Delta V$ に変化したときに、 i 番目の微視的状态のエネルギー E_i が $E'_i = E_i + \Delta E_i$ に変化したとしよう。そうすると、

$$\Delta E_i = \frac{\partial E_i}{\partial V} \Delta V + O(\Delta V^2) \simeq \frac{\partial E_i}{\partial V} \Delta V \quad (5.15)$$

という関係が成り立つ*³。この両辺の期待値をとると、

$$\langle \Delta E \rangle = \left\langle \frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle \Delta V \quad (5.16)$$

*¹ここで V が変化するように受け取られるかもしれないが、エネルギーのように常に変動する変数という意味ではない。系を定める定数が増えたという意味で、たとえば外側から力を加えて容器の体積を小さくしたというような場合であるので混同しないように注意が必要がある。

*²体積の減少は外部から仕事が増え内部エネルギーが増えることであるから負号がつく。

*³2 次以上の項が省略できるのは厳密には以下のようにしてわかる。 $\Delta V/V = \Delta v \ll 1$ とする。 $d\langle E \rangle = \langle \partial E / \partial V \rangle \Delta V$ であることに注

となる。一方,

$$\Delta(E) = \langle E' \rangle - \langle E \rangle = \langle E' - E \rangle = \langle \Delta E \rangle \quad (5.17)$$

であるから, 式 (5.14), (5.16), (5.18) より,

$$P = - \left\langle \frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle \quad (5.18)$$

となることがわかる。したがって, 具体的に書き下すと

$$\begin{aligned} P &= -\frac{1}{Z} \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial V} e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z} \sum_i \frac{-1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} e^{-\beta E_i} \\ &= k_B T \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \end{aligned} \quad (5.19)$$

となる。ここで, $\ln Z$ は式 (5.8) より,

$$\ln Z = N \ln V + \frac{3}{2} N \ln(2\pi m k_B T) - 3N \ln h - \ln N! \quad (5.20)$$

であるので, これを式 (5.19) に代入すると,

$$P = k_B T \frac{N}{V} \quad (5.21)$$

という関係が成り立つ。これを書き換えて

$$PV = N k_B T \quad (5.22)$$

となる。ここで, 粒子数 N が n モルに相当する場合に,

$$nR = N k_B \quad (5.23)$$

とおくと,

$$PV = nRT \quad (5.24)$$

という関係式が得られる。これは理想気体の状態方程式である。また R は気体定数でアボガドロ数とボルツマン数の積から $R = 8.31445\dots$ となる。このように, 気体の状態方程式がカノニカル分布を用いることで得られる。これは巨視的な物理量が構成粒子の古典的な運動で説明できる範囲では, そうした物理量がカノニカル分布によって十分説明可能であることを意味している。

5.3 理想気体の状態密度

5.3.1 理想気体の状態密度

理想気体の平均エネルギーを求める場合は分配関数の計算のみですんだので, 運動量によるガウス分布の計算に帰結できた。しかし, エントロピーやそれ以外の物理量の期待値の計算には状態密度を含む積分が必須になる^{*4}。そこで, ここではそのような計算に先立って, 理想気体の具体的な状態密度を求めることにしよう。

意すると, 式 (5.15) を V で割ると,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E}{V} &= \frac{\partial E}{\partial V} \Delta v + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) V (\Delta v)^2 + \dots \\ &= \frac{\partial E}{\partial V} \Delta v + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right) (\Delta v)^2 + \dots \end{aligned}$$

となり, 第2項以降は省略することができる。

^{*4}カノニカル系のエントロピーは分配関数のみから得られるが, 第6章に述べるようにエネルギーに依存するエントロピーの計算には状態密度が必要である。

N 個の同種粒子からなり、温度 T で熱平衡状態にある体積 V の理想気体を考える。古典的な運動を考えているので、1つの微視的状态が $6N$ 次元位相空間で占める体積 h^{3N} を単位として微視的状态を数えればよい。通常、状態密度 $\Omega(E)$ は単位エネルギー当たりの微視的状态の数であるから、 $\Omega(E)\Delta E$ は位相空間の中で $E \sim E + \Delta E$ となる範囲に含まれる微視的状态の数を数えればよい。すなわち、式 (4.35) を用いて、

$$\Omega(E)\Delta E = \int_{E \sim E + \Delta E} \prod_{i=1}^N \frac{d\mathbf{q}_i d\mathbf{p}_i}{h^3} = \frac{V^{3N}}{h^{3N}} \int_{E \sim E + \Delta E} \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i \quad (5.25)$$

と表すことができる。積分の範囲全粒子のエネルギーが $E \sim E + \Delta E$ の間に入る \mathbf{q} と \mathbf{p} の範囲という意味である。 $6N$ 次元の位相空間で微視的状态は h^{3N} の体積を有する微小体積に該当する。この単位となる体積をここでは単に微視的状态 i と呼ぶことにしよう。粒子 i の運動状態と粒子 j の運動状態が異なるとし、それ以外の粒子の運動状態は同じという2つの微視的状态を考えよう。粒子が識別できる場合、この2つの微視的状态は異なるものと識別されるが、粒子が同じ種類で識別できない場合、同じ微視的状态となる。同様に、3つの微視的状态 i, j, k についても、2つの置換によって同じ微視的状态とみなすことができる。結局、1つまたは複数の置換により同じ微視的状态とみなされるものが $N!$ だけ存在することがわかる。あるいはこれは、1つの微視的状态の中の N 個の粒子の状態について、 $N!$ の順列が存在して、それが全て同じ状態であると考えことに等しい。粒子の区別をしないという条件は、 $p_1 < p_2 \cdots < p_N$ という条件と同等であり、この制限により等価な微視的状态は排除できる。式 (5.25) の状態密度をこの積分範囲で表現すれば、

$$\Omega(E)\Delta E = \frac{V^{3N}}{h^{3N}} \int_{p_1 < p_2 \cdots < p_N, E \sim E + \Delta E} \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i = \frac{V^{3N}}{N!h^{3N}} \int_{E \sim E + \Delta E} \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i \quad (5.26)$$

と表すことができる。いずれの場合でも同種粒子識別不可能という条件下での結果は

$$\Omega(E)\Delta E = \frac{V^{3N}}{N!h^{3N}} \int_{E \sim E + \Delta E} \prod_{i=1}^N d\mathbf{p}_i \quad (5.27)$$

となる。

粒子の運動状態がわからない場合、一般にはこれ以上計算を進めることはできない。理想気体の場合は、加速度が存在しない場における自由運動であるから、位相空間の座標とエネルギーの関係は次のようになる。すなわち、1個の粒子について、 $\mathcal{E}_i = \frac{1}{2m}\mathbf{p}_i^2 = \frac{1}{2m}(p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)$ であるから、

$$E = \sum_i^N \mathcal{E}_i = \frac{1}{2m} \sum_i^N \mathbf{p}_i^2 = \frac{1}{2m} \sum_i^N p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2 \quad (5.28)$$

である。 \mathcal{E} が一定となる面は3次元位相空間における球面であるように、 E 一定の面は式 (5.28) から $3N$ 次元位相空間における $3N$ 次元球面である。したがって、式 (5.27) の積分は $3N$ 次元球殻の体積に相当する。 $\mathbf{p}_1, \cdots, \mathbf{p}_N$ 空間における原点からの距離を $p = (\mathbf{p}_1^2 + \cdots + \mathbf{p}_N^2)^{1/2}$ 、球の表面を S_{3N} とすると、球殻の体積は $S_{3N} dp$ であるので、

$$\Omega(E)\Delta E = \frac{V^N}{N!h^{3N}} S_{3N} \Delta p \quad (5.29)$$

と書くことができる。半径 r の n 次元球の体積を V_n (脚注^{*5})、とすれば、

$$V_n = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} r^n \quad (5.30)$$

$$S_n = \frac{dV_n}{dr} = \frac{n\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)} r^{n-1} \quad (5.31)$$

であるから、この関係を式 (5.29) に代入し、かつ $p = (2mE)^{1/2}$ 、および

$$\Delta p = \frac{dp}{dE} \Delta E = \left(\frac{dE}{dp} \right)^{-1} \Delta E = \frac{m}{p} \Delta E = \sqrt{\frac{m}{2E}} \Delta E$$

という関係を用いると、

$$\Omega(E) \Delta E = \frac{3NV^N \pi^{\frac{3N}{2}} p^{3N-1}}{N! h^{3N} \Gamma(\frac{3}{2}N + 1)} \Delta p = \frac{3NV^N \pi^{\frac{3N}{2}} (2m)^{\frac{3N}{2}}}{2N! h^{3N} \Gamma(\frac{3}{2}N + 1)} E^{\frac{3}{2}N-1} \Delta E \quad (5.32)$$

となる。したがって、結局、次式が得られる。

$$\Omega(E) = \frac{3NV^N (2\pi m)^{\frac{3N}{2}}}{2N! h^{3N} \Gamma(\frac{3}{2}N + 1)} E^{\frac{3}{2}N-1} \quad (5.33)$$

これが理想気体の状態密度である。状態密度がエネルギー E の冪乗に比例することが特徴であり、その指数は粒子数 N のオーダーである。

理想気体の場合、 N は十分大きいと考えられるので、スターリングの公式を用いて少し簡略化することができる。スターリングの公式が $N! \simeq N^N e^{-N}$ と表すことができることと、ガンマ関数が $\Gamma(N+1) = N!$ であることを用いれば、式 (5.32) は

$$\Omega(E) = \frac{3N}{2E} \left(\frac{eV}{Nh^{3N}} \right)^N \left(\frac{4\pi emE}{3N} \right)^{3N/2} \quad (5.34)$$

となる。e は Napier の数である。これは理想気体の状態密度 $\Omega(E)$ の 1 つの近似表現である。

*5 半径 r の n 次元球の体積 V_n は

$$V_n = a_n r^n \quad (A)$$

である。係数 a_n は以下のようにして決まる。 n 次元の座標 (x_1, \dots, x_n) と動径 r の関係は

$$r^2 = r_1^2 + \dots + r_n^2$$

である。ここで、次の積分を考える。

$$I_0 = \int \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x_1^2 + \dots + x_n^2)} dx_1 \dots dx_n$$

この積分は独立な積分の積になり、ガウス積分を用いると明らかに、

$$I_0 = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right)^n = \pi^{n/2} \quad (B)$$

となる。一方、 $S_n = dV_n/dr = a_n n r^{n-1}$ であるから、

$$I_0 = \int_0^{\infty} e^{-r^2} S_n dr = \int_0^{\infty} e^{-r^2} a_n n r^{n-1} dr = \frac{1}{2} a_n n \int_0^{\infty} t^{n/2-1} e^{-t} dt = a_n \frac{n}{2} \Gamma\left(\frac{n}{2}\right) = a_n \Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right) \quad (C)$$

となる。ただし、 $\Gamma(z)$ は次式で定義されるガンマ関数である。

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} t^{z-1} e^{-t} dt$$

式 (B) と式 (C) を比較することにより、 $a_n = \pi^{n/2} / \Gamma(n/2 + 1)$ となり、式 (A) から次の n 次元球の体積を得る。

$$V_n = \frac{\pi^{n/2} r^n}{\Gamma(\frac{n}{2} + 1)}$$

5.3.2 理想気体の分配関数

状態密度は系の粒子のエネルギーが運動量のどのような関数になるのかに依存する。簡単な理想気体の場合でも上の式のように簡単な形にはならない。半導体のような複雑な関係式になれば数値計算が必要になるか、あるいは位相空間の部分に限って近似式を用いたりする。ここでは、理想気体の状態密度の式 (5.32) を応用して熱平衡にある理想気体の分配関数とエネルギー確率分布関数を計算してみよう。

分配関数 Z は

$$\begin{aligned} Z &= \sum_i e^{-\beta E_i} \\ &= \int_0^\infty e^{-\beta E} \Omega(E) dE \end{aligned} \quad (5.35)$$

として計算できる。これに式 (5.32) を代入すると*6,

$$\begin{aligned} Z &= \frac{3NV^N (2\pi m)^{\frac{3N}{2}}}{2N! h^{3N} \Gamma(\frac{3}{2}N + 1)} \int_0^\infty E^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\beta E} dE \\ &= \frac{3NV^N (2\pi m k_B T)^{\frac{3N}{2}}}{2N! h^{3N} \Gamma(\frac{3}{2}N + 1)} \int_0^\infty t^{\frac{3N}{2}-1} e^{-t} dt \\ &= \frac{V^N (2\pi m k_B T)^{\frac{3N}{2}}}{2N! h^{3N}} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^3} \right)^N (2\pi m k_B T)^{\frac{3N}{2}} \end{aligned} \quad (5.36)$$

が得られる。この式は明らかに式 (5.8) に等しい。微視的状态の状態密度を用いても、1個の粒子の分配関数を独立な部分系とみなして計算しても、分配関数は同じ結果となることがわかる。これにより、理想気体の微視的状态の出現確率 $p(E)$ が具体的に与えられる。

5.3.3 理想気体のエネルギー確率分布関数

次に、理想気体のエネルギー出現確率 $g(E)$ を計算しよう。この確率は1つの微視的状态が出現する確率である $p(E)$ と異なり、系のエネルギーが $E \sim E + dE$ となる確率が $g(E)dE$ で与えられるという意味である。明らかに、 $g(E)$ は次の式で与えられる。

$$\begin{aligned} g(E) &= p(E)\Omega(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \Omega(E) \\ &= \frac{3N}{2\Gamma(\frac{3}{2}N + 1)(k_B T)^{\frac{3N}{2}}} E^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\beta E} \end{aligned} \quad (5.37)$$

ただし、式 (5.34) と式 (5.36) を用いた。 $g(E)$ は E の冪乗と $e^{-\beta E}$ という指数関数の積であるから、単一のピークを持つ関数と考えられるが、もう少し詳しく調べてみよう。最大値となる E_0 は $dg/dE = 0$ を解いて、

$$E_0 = \left(\frac{3}{2}N - 1 \right) k_B T \quad (5.38)$$

となる。つまり、平均エネルギーはエネルギー確率分布関数のピーク位置とは厳密には異なり、平均エネルギーはピーク位置よりわずかに大きいということである。これはエネルギー確率分布関数がピーク位置のエネルギーに関して対称でないために起こる。しかし、巨視的な統計物理学的対象ではこのことは問題ではない。なぜなら、 N が十分大きい場合には $E_0 \simeq \frac{3}{2}k_B T N$ となり、平均エネルギーの値に等しいとみなしてよくなるか

*6ここでは近似している式 (5.34) は用いない。この後述べる確率分布関数の規格化に誤差がでないようにするためである。

らである。通常、気体の分子数は巨視的であるので、 $g(E)$ の E が平均エネルギー $\langle E \rangle$ のところにピークが位置するとしてよい。ここでは式 (5.38) の右辺を $\langle E \rangle$ としておこう。すなわち、

$$\langle E \rangle = \left(\frac{3}{2}N - 1 \right) k_B T \simeq \frac{3}{2}N k_B T \quad (5.39)$$

$g(E)$ を $E = \langle E \rangle$ の周囲に展開するため、 $\ln g(E)$ の展開係数（微分係数）をまず求める。

$$\frac{d}{dE} \ln g(\langle E \rangle) = \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \frac{1}{\langle E \rangle} - \beta = 0 \quad (5.40)$$

$$\frac{d^2}{dE^2} \ln g(\langle E \rangle) = - \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \frac{1}{(\langle E \rangle)^2} \simeq - \frac{2}{3N(k_B T)^2} \quad (5.41)$$

ここで、第1式には式 (5.38) の関係を使用した。これを用いると

$$\begin{aligned} \ln g(E) &= \ln g(\langle E \rangle) + \frac{1}{2!} \frac{d^2}{dE^2} \ln g(\langle E \rangle) (E - \langle E \rangle)^2 \\ &= \ln g(\langle E \rangle) - \frac{3N}{4} \frac{1}{(\langle E \rangle)^2} (E - \langle E \rangle)^2 \end{aligned} \quad (5.42)$$

である。ここで、式 (5.39) を式 (5.37) に代入すると、

$$g(\langle E \rangle) = \frac{1}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1) k_B T} \left(\frac{3N}{2} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{3N}{2}} \quad (5.43)$$

となる。ここで、次に示すようなガンマ関数あるいはスターリングの公式に関する次数の1つ高い近似式を用いることにしよう。

$$\Gamma(n+1) \simeq \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e} \right)^n \quad (5.44)$$

そうすると、

$$g(\langle E \rangle) = \frac{\left(\frac{3N}{2} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{3N}{2}}}{\sqrt{2\pi \frac{3N}{2}} \left(\frac{3N}{2e} \right)^{\frac{3N}{2}} k_B T} = \frac{1}{\sqrt{3\pi N} k_B T}$$

となる。この式および式 (5.39) を式 (5.42) に代入すると、結局、

$$g(E) = \frac{1}{\sqrt{3\pi N} k_B T} e^{-(E - \langle E \rangle)^2 / 3N(k_B T)^2} \quad (5.45)$$

となる。これが熱平衡理想気体のエネルギー確率分布関数である。

実際に、このエネルギー確率分布関数が粒子数 N に関してどのような依存性をしめすか、具体的に見てみよう。図 5.1 はいくつかの N に対して式 (5.45) を図示したものである。 N が大きくなると、明らかにピークの半値幅が減少することがわかる。これは前節で述べた大数の法則を表している。半値幅が N に依存することは次のように分布関数の標準偏差を見ることでわかる。式 (5.45) はガウス分布であり、分散 $\sigma^2 = \langle (\Delta E)^2 \rangle$ は $\sigma^2 = \frac{3}{2}N(k_B T)^2$ で与えられる。したがって、標準偏差 σ は

$$\sigma = \sqrt{\frac{3}{2}N} k_B T \quad (5.46)$$

これをピークの幅とすれば、平均エネルギーで規格化した値は

$$\frac{\sigma}{\langle E \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \quad (5.47)$$

となる。この式から、 N が大きくなるとピークの半値幅が減少することがわかる。図 5.1 では最も大きい N でも 10000 であるが、理想気体に近い実際の系では N は 10^{23} のオーダーである。つまり、ピークの半値幅は 0

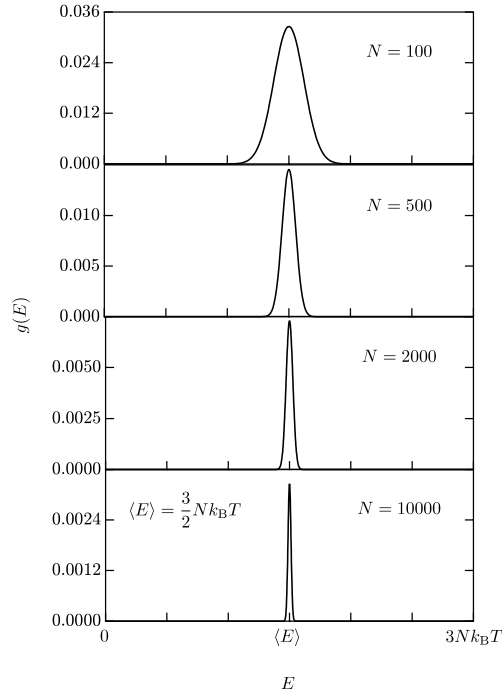


図 5.1: 理想気体のエネルギー確率分布関数と粒子数の関係

に近いところまで漸近するので、 δ 関数とみなすことができる^{*7}。このことは、カノニカル集合でも熱平衡が保たれているという条件で、粒子数が非常に大きくなるとミクロカノニカル分布に漸近することを意味している。

5.4 理想気体のエントロピー

熱平衡状態にある理想気体のエントロピーはカノニカル集合の式 (4.56) を用いる。これに理想気体の状態密度の式 (5.34) を用いると、

$$S = k_B \ln \left(\frac{3N\Delta E}{2\langle E \rangle} \right) + k_B N \ln \left(\frac{eV}{Nh^3} \right) + k_B \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{4\pi em \langle E \rangle}{3N} \right) \quad (5.48)$$

このうち、第1項で ΔE は式 (5.45) より $\Delta E = \sqrt{3\pi N} k_B T$ ，したがって、 $\Delta E / \langle E \rangle = \sqrt{4\pi/3N}$ である。これから第1項は $(k_B/2) \ln(3\pi N)$ であり、たかだか $\ln N$ のオーダーであって、 N が大きいとき、第2項および第3項に対して無視できる^{*8}。したがって、第1項を無視すると、

$$S = k_B N \left[\ln \left(\frac{e}{h^3} \right) + \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi em}{3} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{\langle E \rangle}{N} \right) \right] \quad (5.49)$$

となる。これから理想気体のエントロピーは主として粒子数 N に比例して大きくなる。微視的状态の数は粒子数に指数関数的に依存するためである。大括弧内の第4項で、 $\langle E \rangle / N$ は熱平衡温度 T の対数である。理想気体では熱平衡温度が高いほどエネルギーが高くなるので、微視的状态の数が増加し、エントロピーが増えることになる。 V に関しても T と同程度の寄与があることがわかる。

^{*7}これは次のように変形すればわかる。式 (5.45) の変数 E を $\langle E \rangle$ で規格化する。(規格化するエネルギーは N に比例していれば良い。) $y = E / \langle E \rangle$ ， $s = \sigma / \langle E \rangle = \sqrt{2/3N}$ とすると、

$$g(y) = \frac{1}{\sqrt{4\pi/3N}} e^{-(y-1)^2 / (4/3N)}$$

この式は $N \rightarrow \infty$ のとき、 $y = 1$ で ∞ ， $y \neq 1$ で 0 となり、積分して 1 となる。つまり δ 関数とみなすことができるのである。

^{*8}対数 $\ln x$ は $x \rightarrow \infty$ で発散するが、最も弱い発散である。これは、 $\log 10^{23} = 23$ と 10^{23} を比較するとわかりやすい。

5.4.1 ギブスのパラドックス

式 (5.49) はエントロピーが相加的でなければならないことを満たしている。これは数学的に表現すればエントロピーが双一次形式であることと等価である*⁹。あるいは1次の斉次関数ということもできる*¹⁰。これは次のように考えるとわかる。いま、密度を同じにして系の大きさをλ倍にしよう。そうすると、 $N \rightarrow \lambda N$ 、 $V \rightarrow \lambda V$ 、 $\langle E \rangle \rightarrow \lambda \langle E \rangle$ と変化する。これを式 (5.49) に代入すると、 $S \rightarrow \lambda S$ となることがわかる。つまり、エントロピーが相加的であることを意味する。これは極めて当然と考えられるが、このように相加的な関係式になるためには、状態密度Ωの式 (5.33) の中に $N!$ が含まれていなければならない。式 (5.34) に移行する時にスターリングの公式 $N! \simeq (N/e)^N$ を用いているが、これが式 (5.49) の大括弧内第1項の e と第2項の N になっている。もし、 $N!$ がなければ、上のように系の大きさをλ倍にしても第2項がλに比例しないのでエントロピーには相加性がなくなる。したがって、理論が成立しなくなるという大問題である。もともと、この $N!$ は同種粒子の識別不可能性由来している。当初、粒子は識別できると古典的に考えられていたが、そうすると、エントロピーには上のように相加性が満たされないという矛盾が生じていた。このことをギブスのパラドックスという。しかし、同種粒子の識別不可能性を認めるとこのパラドックスは解消されることがわかり、粒子の理解を深めることになったのである。量子論や第7章で述べるグランドカノニカル集合ではこのことは自動的に満足される。

5.5 マックスウェル・ボルツマンの速度分布則

粒子1個であっても熱平衡であればカノニカル分布が適用できる。したがって、粒子のエネルギー確率分布関数を知ることができる。理想気体の場合は、粒子のエネルギーは運動エネルギーのみであるから、エネルギー確率分布関数が速度分布関数になる。ここでは、このようにして得られる速度分布関数を実際に導いてみよう。

温度 T 、粒子数 N 、体積 V の理想気体のカノニカル分布において、 $N = 1$ とする。粒子のエネルギー \mathcal{E} は速度を $\mathbf{v} = (v_x, v_y, v_z)$ 、運動量を $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$ として、

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (5.50)$$

$$= \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (5.51)$$

である。一方、分配関数 Z は式 (5.36) において $N = 1$ とすることにより、

$$Z = \frac{V}{h^3} (2\pi m k_B T)^{\frac{3}{2}} \quad (5.52)$$

となる。粒子の運動量 \mathbf{p} が \mathbf{p} から $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ の間、すなわち、 $p_x \sim p_x + dp_x$ 、 $p_y \sim p_y + dp_y$ 、 $p_z \sim p_z + dp_z$ の間にある確率を $g(\mathbf{p})d\mathbf{p}$ とすると、 $g(\mathbf{p})d\mathbf{p}$ は、運動量が $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ の範囲および座標が系の全空間の範囲にある微視的状态の数と $p(\mathcal{E})$ の積である。つまり、 $p(\mathcal{E})d\mathbf{q}d\mathbf{p}/h^3$ を上記の範囲で積分すればよい。位相空間の積分は、運動量は微小体積の範囲内にあり、座標は任意であるから、座標のみの積分になり、式 (4.34) を用いて

$$g(\mathbf{p})d\mathbf{p} = \int p(\mathcal{E}) \frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^3} = \frac{V}{h^3 Z} e^{-\beta \mathcal{E}} d\mathbf{p} \quad (5.53)$$

*⁹ベクトル \mathbf{a} および \mathbf{b} を引数とする関数 $f(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ が双一次形式であるとき、

$$f(\alpha \mathbf{a}, \mathbf{b}) = \alpha f(\mathbf{a}, \mathbf{b}), \text{ および } f(\mathbf{a}, \beta \mathbf{b}) = \beta f(\mathbf{a}, \mathbf{b})$$

が成り立つ。行列で表現すれば A を行列とすると、

$$f(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = {}^t \mathbf{a} A \mathbf{b}$$

と表現することができる。

*¹⁰関数 $f(x_1, \dots, x_n)$ において次の関係が成り立つとき、 f は l 次の斉次関数であるという。

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^l f(x_1, \dots, x_n)$$

と表すことができる。これに式 (5.52) を代入すると、

$$g(\mathbf{p})d\mathbf{p} = \frac{1}{2}\pi m k_B T)^{-\frac{3}{2}} e^{-\beta \mathcal{E}} d\mathbf{p} \quad (5.54)$$

となる。\$\mathcal{E}\$ を \$p\$ で表すと、

$$g(\mathbf{p})d\mathbf{p} = (2\pi m k_B T)^{-\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{1}{2mk_B T}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\right\} dp_x dp_y dp_z \quad (5.55)$$

となる。あるいはこれを速度 \$\mathbf{v} = \mathbf{p}/m\$ で表し、そのときの確率を \$g(\mathbf{p})d\mathbf{p} = f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z\$ と表すことにすると、

$$f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right\} dv_x dv_y dv_z \quad (5.56)$$

となる。これは粒子の速度分布関数である。この温度 \$T\$ で熱平衡にある 1 個の粒子の速度分布関数をマックスウェル・ボルツマンの速度分布則 (Maxwell-Boltzmann velocity distribution) という。これは成分に関する速度分布則であるが、速度の大きさ \$v\$ に関する分布則もこの式から導くことができる。これを \$f_{3D}(v)dv\$ と書くことにすれば、

$$f_{3D}(v)dv = \int_{v \sim v+dv} f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z \quad (5.57)$$

として \$f(v_x, v_y, v_z)\$ から求めることができる。いまの場合、等方的であるので、簡単に

$$\int_{v \sim v+dv} dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv \quad (5.58)$$

となる^{*11}。したがって、

$$f_{3D}(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{m}{2k_B T}v^2\right) dv \quad (5.59)$$

という速度分布則が得られる。

2次元系および1次元系の粒子の速度分布則も同様に求めることができ、

$$f_{2D}(v) = 2\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right) v \exp\left(-\frac{m}{2k_B T}v^2\right) \quad (5.60)$$

$$f_{1D}(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{m}{2k_B T}v^2\right) \quad (5.61)$$

と表される。

以上述べたマックスウェル・ボルツマン速度分布則により、どのような速度の分布が成り立っているのかということ電子を例に取り具体的に計算してみよう^{*12}。図 5.2 は 3 つの異なる温度における電子の速度分布である。このように粒子の速度分布はピークをもつ。温度が低い場合にはピークの位置が低くピークは鋭くなる。一方、温度が高い場合はピーク位置は高くなるが、ピーク幅は広がる。ピークの位置 \$v_p\$ は式 (5.59) から \$df_{3D}/dv = 0\$ を解いて、

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (5.62)$$

である。また、\$v\$ の平均値 \$\langle v \rangle\$ は

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} v^3 \exp\left(-\frac{m}{2k_B T}v^2\right) dv \quad (5.63)$$

$$= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 2 \left(\frac{k_B T}{m}\right) \Gamma(2) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (5.64)$$

^{*11}積分値は直感的には半径 \$v\$ 厚さ \$dv\$ の球殻の体積であるから \$4\pi v^2 dv\$ であるが、厳密には、\$v_x = v \cos \phi \sin \theta\$、\$v_y = v \sin \phi \sin \theta\$、\$v_z = v \cos \theta\$ において、積分変数を \$v\$、\$\theta\$、\$\phi\$ に変換し、\$\theta\$、\$\phi\$ で積分すれば良い。そのとき、ヤコビアンは \$J = v^2 \sin \theta\$ で、積分値は \$4\pi v^2\$ になる。

^{*12}電子の質量、ボルツマン定数はそれぞれ、\$m = 9.109383 \times 10^{-31}\$ kg、\$k_B = 1.380648 \times 10^{-23}\$ J/K である。

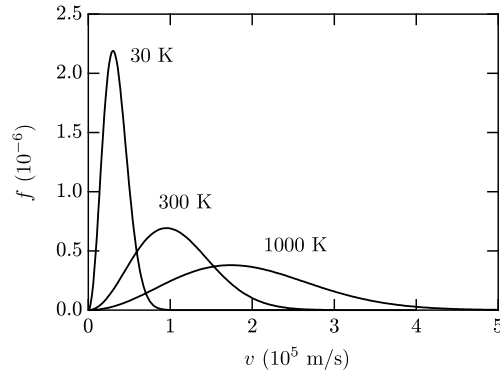


図 5.2: マックスウェル・ボルツマン速度分布関数による電子の速度分布. 温度 30 K, 300 K, および 1000 K.

となり, 速度分布のピーク位置 v_p よりも大きい. これは速度分布関数がピークを中心に対称になっていないからである. 同じようにして, 速度の二乗平均 v_x^2 を求めてみよう. これは速度の x 成分であるから式 (??) を用いる. 計算は 3 個の独立なガウス積分になる^{*13}

$$\begin{aligned} \langle v_x^2 \rangle &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \iiint_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left\{-\frac{m}{2k_B T}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)\right\} dv_x dv_y dv_z \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp\left\{-\frac{m v_x^2}{2k_B T}\right\} dv_x = \frac{k_B T}{m} \end{aligned} \quad (5.65)$$

理想気体は運動が等方的であるので, $v_x^2 = v_y^2 = v_z^2$ となり,

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} \quad (5.66)$$

これは変形すると, 理想気体の 1 粒子当たりの平均エネルギー $\langle E \rangle$ に一致する.

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (5.67)$$

したがって, 1 つの自由度当たり $\frac{1}{2} k_B T$ が割り当てられる等エネルギー分配則である. 上の計算は $f(v_x, v_y, v_z)$ を用いたが, $f_{3D}(v)$ を用いて $\langle v^2 \rangle$ を計算しても同じ結果が得られる. また, $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ は $\langle v \rangle$ よりも大きい.

5.6 離散的エネルギーと黒体放射

5.6.1 黒体放射

物質を加熱すると光を発する. 600°C 程度になると赤くなり, さらに温度が高くなると橙色, 白色, 青色と物質の温度に依存して色が変わる. 物体から発せられる光は連続に分布する無数の波長を含んでいる. 光の色が変わるのは, 光の強度の波長分布が変化しているためである. つまり, 波長により光の強度が変化するので, 光の色が変わって見えることになる. この光の強度の波長による変化をスペクトルという. (厳密に言うと, 単位体積, 単位波長または単位周波数当たりの発光のエネルギーであり, 発光のエネルギー密度とも言える.) 物質が熱せられると発光の色が変わるのはこのスペクトルが変化しているからである.

^{*13} 次のガウス積分を用いる. 後の 2 式は, それぞれ前の式を a で偏微分して得られる.

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} a^{-\frac{3}{2}}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} a^{-\frac{5}{2}}$$

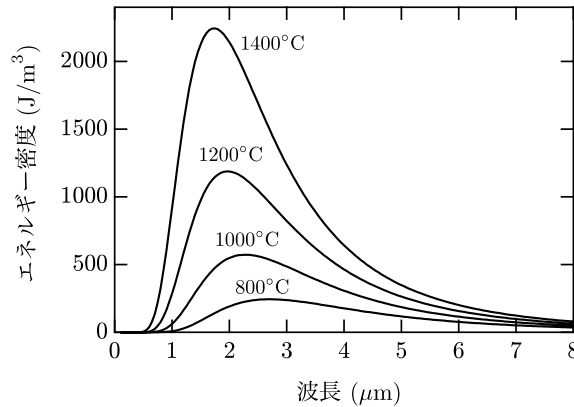


図 5.3: 種々の温度における黒体輻射スペクトル

なぜ発光スペクトルが温度によって変化するのかということは 19 世紀後半の物理学における大問題であった。当時の物理学者は、発光物質によって光が再吸収されてスペクトルが変化する個体依存性を排除するために、最後には真黒の物質からの発光を観測したり、あるいは空洞と言え閉じた炉を加熱して、炉に開けた細い穴から出てくる光を観測することにより、実験としては、真のスペクトルにできるだけ近い結果を得る努力をしている。そのため、このスペクトルは黒体輻射または空洞輻射と言われる。輻射 (radiation) とは、光のことである。図 5.3 に黒体輻射のスペクトルの例を示す。温度によってスペクトルのピークが短波長に移動していくのがわかる。19 世紀の物理学者はこの発光スペクトルすなわち黒体輻射に大きな関心を持ち、多くの物理学者がその原因の究明に心血を注ぎ、その結果、量子力学の誕生に結びつくことになったのである。この問題を解決した人が 1900 年に光量子仮説を提唱したプランク (Planck) である。本節では、カノニカル分布の典型的な応用例として、この黒体輻射が統計物理学によって、いかに説明されたかということ述べる。

5.6.2 光の状態密度

光の状態密度とは、単位波長当たりの光の状態の数、または単位周波数当たりの光の状態の数と定義される。ここではまだ光の状態というものが定義されていないので、まず光の状態を定義をする必要がある。光の状態とはいわば粒子の運動状態に相当する。古典的には前期量子論をもとに位相空間で離散的な運動状態を定義した。一方、束縛系の量子力学では自然に量子的な運動状態が決まる。光の運動状態は波動の状態であるので、そのままでは離散的にはならない。そこで、量子力学における束縛ポテンシャルのような境界を考えて光の状態を定義することになる。具体的には光が含まれる十分大きな立方体を考え、その立方体の面を境界として考える。この立方体の大きさは最後の式にはその影響は残らない。このような立方体を考えることは、固体系においては自然に十分根拠があるが、光においても発光する環境そのものが有限な系であると考えれば根拠があるとして良いであろう。

立方体の境界を考える前に、わかりやすい 1 次元の系を考えよう。光の電界の振幅を縦軸方向に表すことにする。図 5.4 は境界で光が完全反射する場合である。その場合、境界は振動の結節点になるので、振動が可能な状態は波長 λ が限定される。図 5.4 は波長が長い方から 4 つの場合を示している。上の 2 つで示している破線は、境界条件を満足している同じ光の状態の異なる時間における波を表している。最も長い波長は $2L$ 、その次が L 、さらに $2L/3, L/2, 2L/5, \dots$ と続く。振動のモードについては、図の最初の 2 つの例に示したように、該当する状態は境界で振幅が 0 になる振動であるので定在波である。定在波は波長の等しい進行波と後退波の重ねあわせであるから、実際には 2 つの状態を含んでいる。そのため、光の状態を規定する進行方向を空間の全方向で考える場合は重複しないように 2 で割る必要がある。またこの定在波を 1 つの状態と考える場合は進行方向の正負は合わせて 1 つとして考える必要がある。つまり後者の場合は、進行方向を $x, y, z > 0$ の方向に

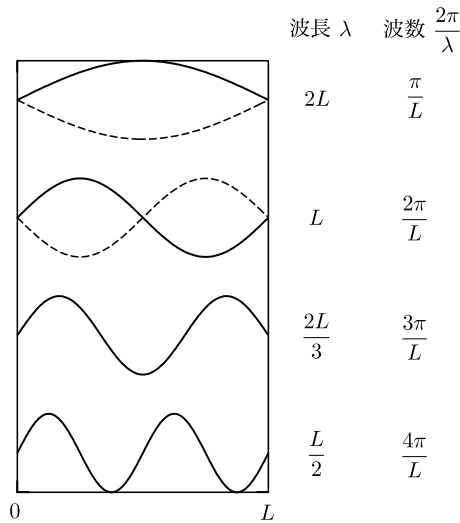


図 5.4: 光の状態を決めるための反射壁境界条件

制限して考えることと等価である。

図 5.4 の右側に存在可能な光の波長 λ と並べて波数 $2\pi/\lambda$ を示している。波数とは、単位長さ当たりに含まれる波 λ の数である。実際には波の数よりも位相のほうが実際的であることから 2π を掛けたものになっている^{*14}。この波数を波長の長い方から見ていくと、 π/L の整数倍になっていることがわかる。つまり、光の状態は波数の最小単位が π/L で全ての波数は π/L の整数倍になっているということである。したがって、波数を k と書くと、 k から $d + dk$ の間の微小波数間隔 dk の中に存在する光の状態は、光の偏極面の自由度 2 を除いて、

$$\frac{dk_x}{\pi/L} \quad (5.68)$$

となる。光の状態密度を考えるときは以上の考え方が基本となる。3次元の場合には \mathbf{k} から $d + d\mathbf{k}$ の間の微小波数長さの $d\mathbf{k}$ に存在する光の状態は、光の偏波の自由度 2 も含めて

$$\frac{2d\mathbf{k}}{(\pi/L)^3} \quad (5.69)$$

となる。3次元の場合に、波数の各座標軸成分が光の波長とどのように対応するのかという問題は必ずしも自明ではないので、後で詳しく触れる。

上のような光の状態の定義方法は直感的でわかりやすいものの、実際の計算においては波数空間における種々の積分が存在して、その都度、波数の正の部分に積分範囲を制限されるということは数学的な取扱い上少し不都合である。しかも、波数の本来の性質が無意味に制限されて使用する上で不便である。そこで完全反射境界条件のこのような不都合を解消しようとする境界条件が図 5.5 に示す周期的境界条件である。この境界条件では光の振幅が任意の時間において $x = 0$ と $x = L$ で等しい。したがって、図の上の 2 つで示されている破線は境界条件を満たし、実線と同じ状態である。この条件では光の波長に関してのみ上のような条件が課せられるが、光の進行状態に関しては正負両方の方向が可能である。したがって、空間の全方向にわたり光の状態を定義することが可能である。図 5.5 の場合、このようにして座標軸方向の光の状態は進行方向も含めて確実に 1 つに決まる。明らかに、このような境界条件では最小の波長は $L, L/2, L/3, \dots, L/n, \dots$ となる。これに対する波数は $2\pi/L, 4\pi/L, 6\pi/L, \dots, 2\pi n/L, \dots$ となる。これから、1 つの座標軸当たりの最小波数単位は $2\pi/L$ であることがわかる。完全反射壁境界条件と同様な考え方により、 k から $d + dk$ の間の微小波数長さの

^{*14}分光学における波数は $1/\lambda$ を使い、周波数と同じようにエネルギーに比例する単位としてスペクトルなどを表す。本書では両者の波数を $2\pi/\lambda = k$ および $1/\lambda = \kappa$ として区別して表す。

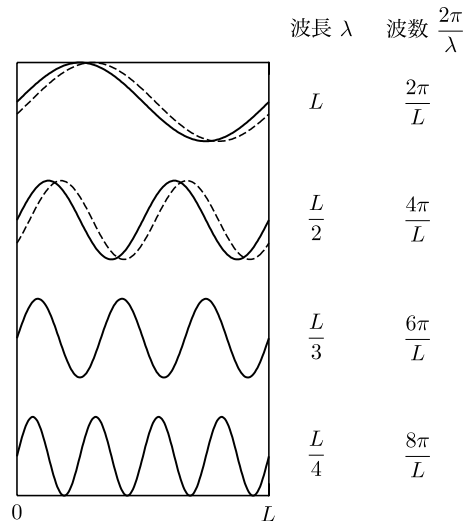


図 5.5: 光の状態を決めるための周期的境界条件

dk の中に存在する光の状態は,

$$\frac{dk_x}{2\pi/L} \quad (5.70)$$

となる。3次元では、偏波の自由度も含めて,

$$\frac{2dk}{(2\pi/L)^3} \quad (5.71)$$

となる。波数空間の全てにおいてこの関係が成立する。完全反射境界条件と比較して $\frac{1}{8}$ になっているのは前者では波数空間の正の部分のみが対象となるのに対し、波数空間全部が対象になるためである。したがって、この後の計算で範囲を制限するような不都合がないという点でこの周期的境界条件は大変有用である。光の状態を理解するためには完全反射境界条件も有意義であるが、以下ではこの周期的境界条件を用いて光の状態密度を計算していくことにしよう。

3次元の場合は、境界条件が課せられるのは波長または波数の軸方向成分に対してであるが、光の状態密度は単位波長当たりであるので、波長と波長の座標成分、あるいは波数と波数の座標成分の間の関係を明らかにしておく必要がある。図 5.5 は 2次元の場合の波長と軸方向の波長成分の関係を示す。光は平面波であるから位相が一定の面は進行方向に垂直な面である。したがって、進行方向の 1 波長は各座標軸上では図のように実際の波長よりも長くなる。このことは、ベクトルの座標軸成分すなわち座標軸上への射影の場合と勘違いしやすいので注意する必要がある。前者は座標軸成分が長くなるのと異なるのに対して、後者は座標軸成分が短くなる。極端な例として、光が y 軸方向へ進むとき、波長の x 軸成分は無限大になる。一般に、 $\cos\theta_x$ を進行方向と x 軸との方向余弦とすると、 x 方向成分は $\lambda_x \cos\theta_x = \lambda$ となる。 y 軸、 z 軸方向も同様である。 $\cos^2\theta_x + \cos^2\theta_y + \cos^2\theta_z = 1$ であるから、

$$\frac{1}{\lambda_x^2} + \frac{1}{\lambda_y^2} + \frac{1}{\lambda_z^2} = \frac{1}{\lambda^2} \quad (5.72)$$

という関係が成り立つ。波数の座標軸成分を $k_x = 2\pi/\lambda_x$, $k_y = 2\pi/\lambda_y$, $k_z = 2\pi/\lambda_z$ と定義する。この関係から波数とその座標軸成分について次の関係が成り立つ

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2 \quad (5.73)$$

波数については、座標軸成分の意味が直感的にはわかりにくい为上の 2つの式を比べることにより、量子力学の運動量まで遡らなくても両者の関係が理解できる。結局、 k および $1/\lambda$ についてはベクトルとして扱っても

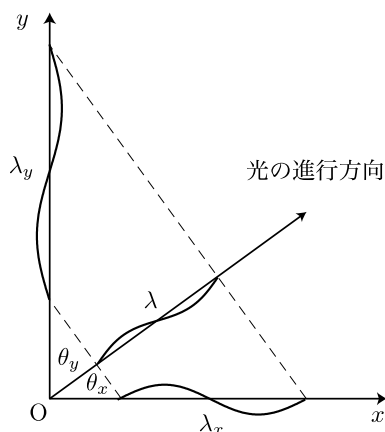


図 5.6: 光の波長とその軸方向成分

良いということである。一方、定義から、周波数 ν を含めて、

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \lambda = \frac{c}{\nu}, \quad k = \frac{2\pi\nu}{c}, \quad k = 2\pi\kappa \quad (5.74)$$

の諸関係が成り立つ。ここで、 c は光速である。

以上のような関係から光の状態密度を導くことにしよう。光の状態密度は変数に依存して異なる。波数 $k \sim k + dk$ に対応する λ の範囲を $\lambda \sim \lambda - d\lambda$ とし、同じく ν の範囲を $\nu \sim \nu + d\nu$ とする。 $(\lambda$ のときのみ $d\lambda$ の符号が負であることに注意。) その微小範囲に存在する光の状態の数をそれぞれ、 $\Omega_k dk$, $\Omega_\lambda d\lambda$, $\Omega_\nu d\nu$ とする。 Ω_k , Ω_λ , および Ω_ν は、それぞれ、単位波数当たりの光の状態密度、単位波長当たりの光の状態密度、単位周波数当たりの光の状態密度である。そうすると、

$$\Omega_k dk = \Omega_\lambda d\lambda = \Omega_\nu d\nu \quad (5.75)$$

である。波数に関しては式 (5.58) と同じ計算により、式 (5.71) を用いて、

$$\Omega_k dk = \int_{k \sim k+dk} \frac{2dk}{(2\pi/L)^3} = \int_k^{k+dk} \frac{2dk}{(2\pi/L)^3} 4\pi k^2 dk = \frac{k^2 L^3}{\pi^2} dk \quad (5.76)$$

となる。他の変数に関しては波数の状態密度から出発するのがよい。まず、 λ を変数とする場合は、

$$\begin{aligned} \Omega_k d\lambda &= \int_k^{k+dk} \frac{2dk}{(2\pi/L)^3} 4\pi k^2 dk = \int_\lambda^{\lambda-d\lambda} \frac{2}{(2\pi/L)^3} 4\pi k^2 \left(\frac{\partial k}{\partial \lambda} \right) d\lambda \\ &= \int_\lambda^{\lambda-d\lambda} \frac{2}{(2\pi/L)^3} 4\pi \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \left(-\frac{2\pi}{\lambda^2} \right) d\lambda = \frac{8\pi L^3}{\lambda^4} d\lambda = \Omega_\lambda d\lambda \end{aligned} \quad (5.77)$$

となる。波数 κ については

$$\Omega_k dk = \frac{(2\pi\kappa)^2 L^3}{\pi^2} d(2\pi\kappa) = 8\pi\kappa^2 L^3 d\kappa = \Omega_\kappa d\kappa \quad (5.78)$$

となり、周波数 ν についても、

$$\Omega_\nu d\nu = \frac{(2\pi\nu)^2 L^3}{c^2 \pi^2} d\left(\frac{2\pi\nu}{c}\right) = \frac{8\pi\nu^2 L^3}{c^3} d\nu = \Omega_\nu d\nu \quad (5.79)$$

となる。以上をまとめると、

$$\Omega_\lambda d\lambda = \frac{8\pi L^3}{\lambda^4} d\lambda \quad (5.80)$$

$$\Omega_\kappa d\kappa = 8\pi\kappa^2 L^3 d\kappa \quad (5.81)$$

$$\Omega_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2 L^3}{c^3} d\nu \quad (5.82)$$

である。これが光の状態密度である。単位体積で考える場合には $L^3 = 1$ とすればよい。

5.6.3 レイリー・ジーンズの公式 古典力学の場合

光の状態が決まったので、光のスペクトル、すなわち単位波長当たりのエネルギー密度を求めるためには、上で定義された光の状態密度と1つの光の状態の平均エネルギーの積を求めればよい。そこで、1つの光の状態の平均エネルギーを求める必要がある。光を調和振動する1つの粒子と考え^{*15}、発光する部分の温度 T で熱平衡状態にあるとする。すなわちカノニカル分布が適用できる。このような調和振動子のエネルギーは、量子力学においては式(4.20)に示す離散的なエネルギーになる。ここでは歴史的な経緯からまず古典的な力学で考えることにする。調和振動子のエネルギーはポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの2つがあり、1つの座標軸方向について

$$\epsilon = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}\kappa q^2 \quad (5.83)$$

である。この調和振動子にカノニカル分布を適用し平均エネルギー $\langle \epsilon \rangle$ を計算しよう。分配関数は2つの独立なガウス積分となり、

$$Z = \iint e^{-\beta\epsilon} \frac{dqdp}{h} = \frac{1}{h} (2\pi mk_B T)^{\frac{1}{2}} (2\pi \kappa^{-1} k_B T)^{\frac{1}{2}} \quad (5.84)$$

である。これから平均エネルギー $\langle \epsilon \rangle$ は

$$\langle \epsilon \rangle = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = k_B T \quad (5.85)$$

となる。これは p と q に対し、1つの自由度当たり $\frac{1}{2}k_B T$ を割り振るエネルギー等分配則（つまり、式(5.84)の計算そのもの）の帰結でもある。以下単位体積当たりのエネルギーを考えることにして $L^3 = 1$ としよう。したがって、単位波長当たりのエネルギー密度 $U_\lambda = \langle \epsilon \rangle \Omega_\lambda$ は式(5.80)と式(5.85)を用いて、

$$U_\lambda = \frac{8\pi k_B T}{\lambda^4} \quad (5.86)$$

となる。単位周波数当たりのエネルギー密度で表せば、式(5.82)と式(5.85)を用いて、

$$U_\nu = \frac{8\pi k_B T \nu^2}{c^3} \quad (5.87)$$

と表される。古典的なモデルによる黒体輻射ではスペクトルは λ^{-4} に比例する。長波長では実験と一致するが、短波長では実験との乖離が大きい。この式はレイリー・ジーンズの公式(Rayleigh-Jeans formula)と言われる。

5.6.4 ウィーンの公式 経験論

レイリー・ジーンズの公式は短波長で実験結果との乖離が著しく、かつスペクトルには実験で見られるピークが見られなかった。ウィーンは実験結果を精査して、実験結果を良く説明するスペクトルの実験式を提案した。この実験式は、短波長における実験結果を、ピーク構造も含めてかなり満足に説明する式になっていた。またウィーンは、黒体輻射物の温度が高くなるほどピークが短波長側に変位するという実験事実を定量的に説明するピークの変位則を示している。スペクトルの実験式はこの変位則と整合するように考えたともいえる。このスペクトルの式はウィーンの公式と言われ、次のように表される。

$$U_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} e^{-hc/\lambda k_B T} \quad (5.88)$$

ウィーンの公式によるスペクトルを図5.7に示す。ウィーンの公式は、レイリー・ジーンズの公式と比較して長波長では実験結果から乖離するが、短波長では実験結果によく一致する。

^{*15}ここで、光の状態を1つの粒子と考える根拠は、光すなわち電磁波を記述するマックスウェルの方程式は電場または磁場に関する微分方程式になると調和振動子と同じ微分方程式になる。また、ベクトルポテンシャルを用いると、ハミルトニアンは調和振動子と同じ形になる。

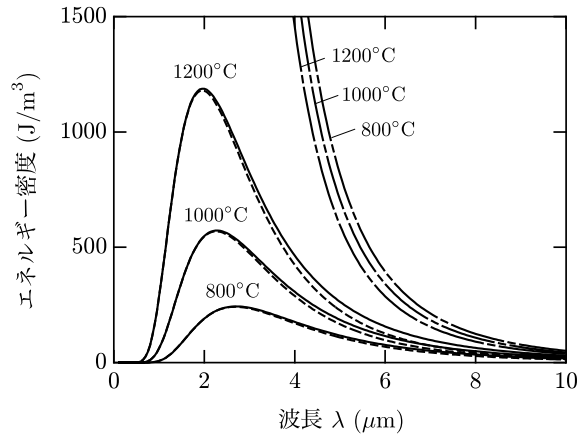


図 5.7: 黒体輻射スペクトルを説明する 3 つのモデル. 実線はプランクの公式, 破線はウィーンの公式, 一点鎖線はレイリー・ジーンズの公式.

5.6.5 プランクの公式 光量子仮説

プランクはレイリー・ジーンズの公式もウィーンの公式も一長一短があり, これを改善する過程で, 光のエネルギーが連続ではなく離散的であると仮定することにより全波長域で実験結果と一致するスペクトルの式を見出した. これをプランクの公式という. (実はこの式は第 8 章で述べるボーズ・アインシュタインの分布関数と一致する.)

簡単にプランクの計算を追ってみよう. プランクは光のエネルギーがある定数 h を係数として周波数 ν に比例すると仮定した. そうすると, 周波数 ν の光のエネルギー ϵ は n を整数として, $\epsilon = nh\nu$ となる. 光の発光源は温度 T で熱平衡にあるとすると, 光も熱平衡にあると考えカノニカル分布による平均エネルギーを求めることができる. その結果, 1次元調和振動子の場合と同じように

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta h\nu} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h\nu}} \quad (5.89)$$

$$\langle \epsilon \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} Z = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (5.90)$$

$$(5.91)$$

となる. これと式 (??) を用いて,

$$U_{\lambda} = \langle \epsilon \rangle \Omega_{\lambda} = \frac{8\pi hc}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda k_B T} - 1)} \quad (5.92)$$

となる. あるいは式 (??) を用いて,

$$U_{\nu} = \langle \epsilon \rangle \Omega_{\nu} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3 (e^{h\nu/k_B T} - 1)} \quad (5.93)$$

と表すこともできる. この式は驚くべきことに実験結果と全波長域で完全に一致したのである. この計算では光が離散的なエネルギーを持つことを仮定したが, その仮定が物理の本質を捉えているとプランクは判断してこの結果をもとに 1900 年に光量子仮説を提唱した. これが量子力学誕生の曙光となったのである.

このプランクの公式とレイリー・ジーンズの公式の差は, 数学的にはエネルギーの総和をとるか, 積分するかという差である. しかし, 結果は図 5.7 に見るように大きな差となって現れ, 質的な大転換をもたらすことになったわけである. このような計算にカノニカル分布が用いられていることは大変興味深い. つまり, カノニカル分布はこの例でもわかるように極めて実質的であるということがわかる.

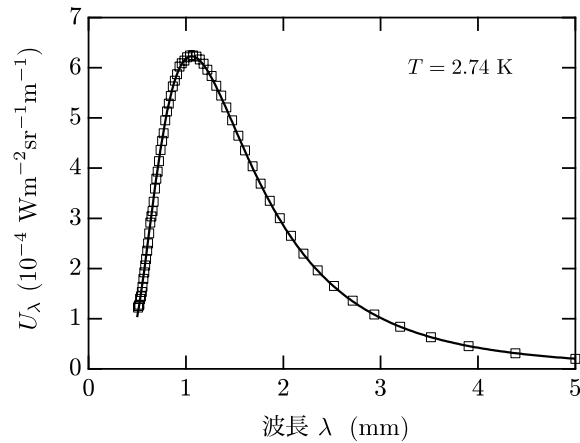


図 5.8: 波長による宇宙マイクロ波背景輻射のスペクトル. 縦軸は単位面積単位時間単位波長当たりのエネルギー密度. 実線は式 (??) によるフィットである.

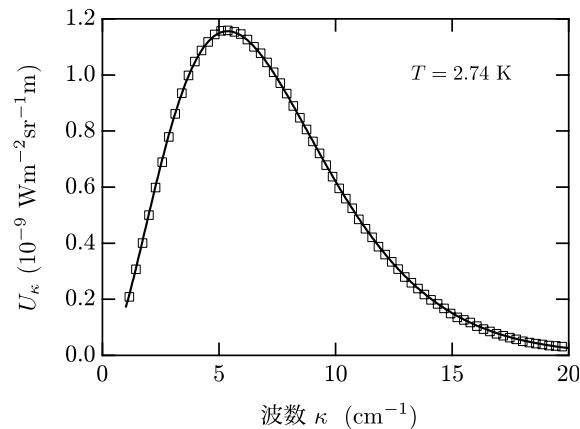


図 5.9: 波数で示す宇宙マイクロ波背景輻射のスペクトル. 縦軸は単位面積単位時間単位波数当たりのエネルギー密度. 実線は式 (??) によるフィットである.

5.6.6 宇宙背景マイクロ波輻射

プランクの公式が実験結果とどれほどよく一致するかという例を最後に示しておこう. 図 5.8 は, 宇宙には電波が全方向から飛来しており, そのスペクトルを観察すると温度が 3K の黒体輻射スペクトルと一致するといことがわかった. 地球の迷光を避けるために人工衛星を用いて宇宙マイクロ波背景輻射を測定した結果が図 5.8 である. プロットが実験結果で実線がプランクの公式による黒体輻射スペクトルの計算値である. ほとんど誤差なく一致していることがわかる. 実はこの宇宙の背景輻射がビッグバンの残滓であるとみなされることからビッグバンがあったことの強い証拠とされたのである^{*16}.

なお, 原著論文のデータは図 5.9 に示すような波数の関数としてスペクトルが示されている. 波長に関するスペクトルと波数のスペクトルは式 (5.76)–(??) の光の状態密度を用いて変換することができる. 図 5.8 と図 5.9 ではピークの位置が異なることには注意が必要である. これはそれぞれの状態密度が異なるからである.

^{*16}この成果により, J. C. マザーと G. F. スムートは 2006 年のノーベル物理学賞を受賞した.

第5章の問題

問題 5.1 容積 V の中に温度 T で熱平衡にある2種類の理想気体 A と B があり, それぞれの粒子数は N_A および N_B である. この時, この混合理想気体の分配関数, 平均エネルギー, およびエントロピーを求めよ.

問題 5.2 式 (5.42) が実際成り立つことを示せ.

問題 5.3 理想気体のエントロピーは, カノニカル系のエントロピーの定義を用いても式 (5.47) と同じ式が得られることを示せ.

問題 5.4 1次元系および2次元系のマックスウェル・ボルツマン速度分布則の式 (5.58) および式 (5.58) を導け.

問題 5.5 マックスウェル-ボルツマン速度則における v_p , $\langle v \rangle$, および $\langle v^2 \rangle$ を実際に導け.

問題 5.6 酸素気体が温度 300 K で熱平衡にあるとき, 理想気体とみなして酸素分子 O_2 平均速度を求めよ. 酸素原子の質量を 2.66×10^{-26} kg, アボガドロ数を 6.02×10^{23} , ボルツマン定数 k_B を 1.38×10^{-23} J/K とする.

問題 5.7 分光学で使用する波数 $\kappa = 1/\lambda$ を用いた場合の光の状態密度 Ω_κ を具体的に表せ.

問題 5.9 ウィーンの変位則は, スペクトルのピークを λ_p とすると,

$$\lambda_p = 2.8977729 \times 10^{-3}$$

と書けることをウィーンの公式から導け. 同じく, プランクの公式から導け.