

第2回 微視的状态の数

理学部 物理科学科 齊藤 国靖

2025 年 8 月 6 日

1 固体の熱平衡状态

容器内の気体の熱平衡状态（第1回）に類似した問題として、固体の熱平衡状态を考える [1]。図1は規則的に配列した固体内部の原子を示している。固体のエネルギー E が有限であれば*1、各原子はそれぞれの平衡位置の周りで振動していると考えてよい。簡単のため、原子は互いに独立で、3次元空間のどの方向にも同じ様に振動するものとする。このとき、原子の総数を N 個とすると、系の自由度は全部で $f = 3N$ 個である*2。従って、 f 個の自由度が全て独立に振動するため、固体を f 個の振動子からなる振動子系とみなすことができる。もちろん、固体がマクロな系であれば、 f はアボガドロ定数 N_A 程度の膨大な数である。

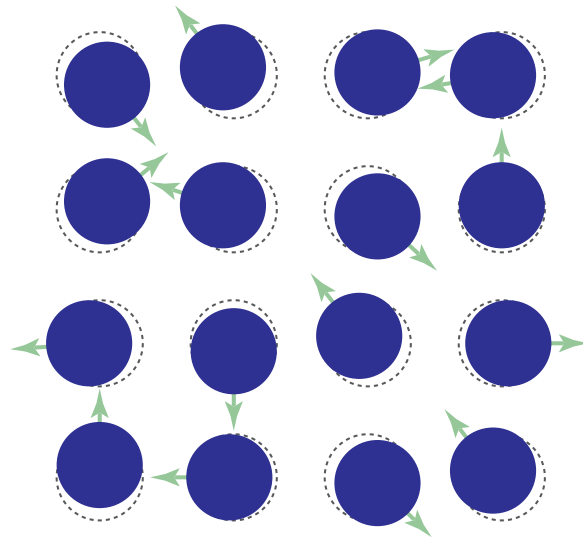


図1：固体内部の原子。各原子は平衡位置（点線）の周りを振動している。

*1 E は熱力学における内部エネルギーと同じものである。

*2 3次元空間において、 i 番目の原子の位置は $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ であり、 x 成分、 y 成分、 z 成分の3つの自由度がある。他の原子も同様なので、 N 個の原子から成る系の自由度は全部で $3N$ 個ある。

ところで、固体内部の原子の運動は量子力学に従う。量子力学によると、固有振動数 ω の振動子 1 個のエネルギーは量子化され、

$$\varepsilon_n = n\hbar\omega, \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

の様に $\hbar\omega$ の整数倍で与えられる^{*3}。但し、 h を**プランク定数**として $\hbar \equiv h/2\pi$ であり、 n は**量子数**と呼ばれる整数である。従って、このような振動子が f 個集まった振動子系のエネルギーは

$$E = n_1\hbar\omega + n_2\hbar\omega + \dots + n_f\hbar\omega \quad (1)$$

である。ここで、 n_i ($i = 1, 2, \dots, f$) は i 番目の自由度の量子数であり、量子数の和

$$m \equiv n_1 + n_2 + \dots + n_f \quad (2)$$

を導入すれば、式 (1) は

$$E = m\hbar\omega \quad (3)$$

と書ける。さらに、式 (1) または (3) の E は f 個の自由度の量子数の組

$$(n_1, n_2, \dots, n_f) \quad (4)$$

を与えれば値が定まる。例えば、 $m = 3$ のとき、 $f = 3$ 個の自由度の量子数の組 (n_1, n_2, n_3) は図 2 に挙げたものの何れかである。一般に、ミクロな粒子が取り得る状態のことを**微視的状态**といい、巨視的なパラメーターがある値に定められたときの微視的状态を考えることが多い。いまの場合、巨視的なパラメーターはエネルギー E であり、ミクロな粒子は f 個の振動子である。従って、以下では E の値が (m の値によって) 定められたときの微視的状态を考えることにする^{*4}。

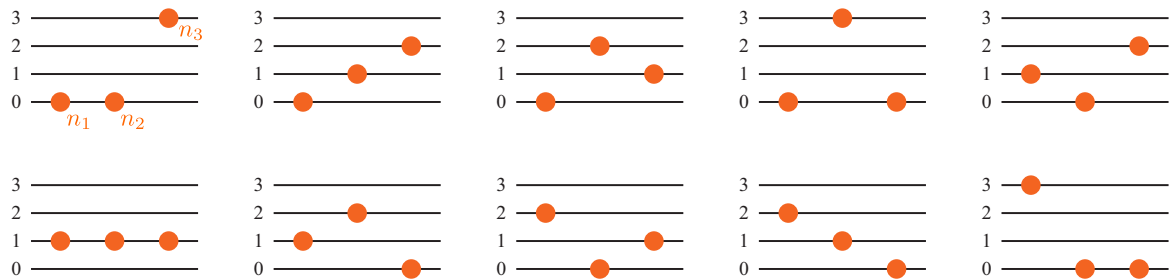


図 2：エネルギーが $E = 3\hbar\omega$ ($m = 3$) である様な $f = 3$ 個の自由度の微視的状态。各自由度の量子数は $0 \leq n_i \leq m$ ($i = 1, 2, 3$) の範囲にあり、式 (5) より、微視的状态の数は $W(E) = {}_5C_2 = 10$ 。

^{*3} 簡単のため、**零点エネルギー** $\hbar\omega/2$ は考慮しない。

^{*4} 気体分子の微視的状态 (第 1 回) もエネルギー E はある値に定められていた。一般に、巨視的なパラメーターの値が同じになる様な微視的状态の集まりを**統計集団**あるいは**アンサンブル**という。特に、 E の値が同じ統計集団は**ミクロカノニカル集団** (ミクロカノニカルアンサンブル) と呼ばれ、例えば、図 2 にある 10 通りの微視的状态の全てを指す。気体分子でも固体内部の原子でも、孤立系であればその微視的状态は全てミクロカノニカル集団に含まれる。

振動子系のエネルギーは式 (1) または (3) で与えられるが、これを実現する微視的状态、つまり式 (4) の組み合わせは複数考えられる。そこで、 E または m を一定としたときの量子数 n_i の組み合わせの数を計算しよう。式 (2) を見て解る通り、 n_i の組み合わせの数は、全部で m 個の玉を f 個のグループに分ける場合の数と同じである。 m 個の玉を f 個のグループに分けるには、横一列に並べた m 個の玉の間に $f - 1$ 個の仕切りを入れればよい。そのため、図 3 の様に、最初は仕切りも玉として一緒に混ぜておき、全部で $m + f - 1$ 個の玉を横一列に並べる。次に、玉の中から $f - 1$ 個を選び、それらを仕切りに置き換えれば、 m 個の玉を f 個のグループに分けたことになる。従って、 m の値が定められたとき、量子数 n_i の可能な組み合わせの数は

$$W(E) = {}_{m+f-1}C_{f-1} = \binom{m+f-1}{f-1} = \frac{(m+f-1)!}{(f-1)!m!} \quad (5)$$

となる。ここで、 $W(E)$ は振動子系のエネルギーが E になる様な微視的状态の数という意味である。いまの場合、 E は m によって与えられ、和が m となる量子数 n_i の組み合わせの数が、微視的状态の数そのものであるから、式 (5) を $W(E)$ と書いて構わない。

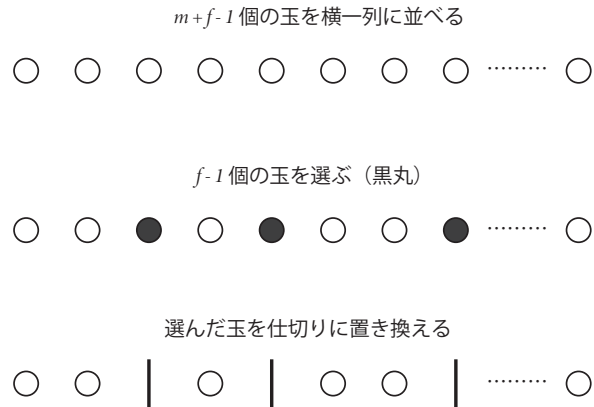


図 3: m 個の玉を f 個のグループに分ける方法.

次に、 $W(E)$ の大きさを概算するため、 $W(E)$ の対数をとってスターリングの公式を適用しよう^{*5}。まず、式 (5) の両辺の対数をとると

$$\log W(E) = \log(m+f-1)! - \log(f-1)! - \log m!$$

となる。 f と m は膨大な数であり、

$$f \gg 1, \quad m \gg 1$$

であることを考えると、 $m+f-1 \simeq m+f$ および $f-1 \simeq f$ としてよく、

$$\log W(E) \simeq \log(m+f)! - \log f! - \log m!$$

^{*5} 第 1 回参照.

である。右辺の各項にスターリングの公式を用いると

$$\begin{aligned}\log W(E) &\approx (m+f) \{\log(m+f) - 1\} \\ &\quad - f(\log f - 1) - m(\log m - 1)\end{aligned}\quad (6)$$

となる。上式の右辺を整理すると

$$\begin{aligned}\text{r.h.s.} &= (m+f) \log(m+f) - f \log f - m \log m \\ &= f \{\log(m+f) - \log f\} + m \{\log(m+f) - \log m\}\end{aligned}\quad (7)$$

となるが、最後の式の第1項と第2項の括弧内はそれぞれ

$$\begin{aligned}\log(m+f) - \log f &= \log \left(1 + \frac{m}{f}\right), \\ \log(m+f) - \log m &= \log(m+f) - \log f + \log f - \log m \\ &= \log \left(1 + \frac{m}{f}\right) - \log \frac{m}{f},\end{aligned}$$

と変形できるので、式(7)は

$$\begin{aligned}\text{r.h.s.} &= f \log \left(1 + \frac{m}{f}\right) + m \log \left(1 + \frac{m}{f}\right) - m \log \frac{m}{f} \\ &= (f+m) \log \left(1 + \frac{m}{f}\right) - m \log \frac{m}{f} \\ &= f \left\{ \left(1 + \frac{m}{f}\right) \log \left(1 + \frac{m}{f}\right) - \frac{m}{f} \log \frac{m}{f} \right\}\end{aligned}$$

と計算できる。よって、式(6)より

$$\log W(E) \approx f \left\{ \left(1 + \frac{m}{f}\right) \log \left(1 + \frac{m}{f}\right) - \frac{m}{f} \log \frac{m}{f} \right\} \quad (8)$$

となる。ここで、 f と m が大雑把に見て同じオーダーであると考え^{*6},

$$\frac{m}{f} \approx 1$$

を式(8)に代入すると

$$\begin{aligned}\log W(E) &\approx (2 \log 2) f \sim f \\ \therefore W(E) &\sim e^f\end{aligned}$$

が得られる。つまり、

微視的状態の数の概算 I

自由度が f 個あるマクロな系の微視的状態の数は、おおよそ $W(E) \sim e^f$ である。

^{*6} 式(2)より、各自由度の量子数が1と同程度、つまり $n_i \sim 1$ ($i = 1, \dots, f$) であれば、 $m \sim f$ である。

2 熱的相互作用

前節の結果を踏まえ、エネルギーが異なる2つの固体の接触を考えよう。図4の様に、エネルギーが E と E' である2つの固体を接触させ、全体を断熱壁で囲み、周囲とエネルギーのやり取りができないようにする。つまり、2つの固体を合わせた全体は孤立系であり、全エネルギー

$$E_{\text{tot}} = E + E' \quad (9)$$

は保存する（一定である）。但し、2つの固体は接触面を通じて互いにエネルギー（熱）をやり取りし、 E と E' の値は変化するものとする。このとき、2つの固体は**熱的相互作用**をするという^{*7}。そこで、式(9)を満たす E と E' のうち、熱平衡状態で実現する値は何であることを考えよう。

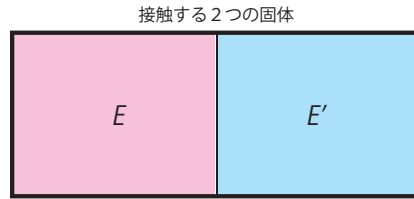


図 4

式(9)を見て解る通り、 E_{tot} が同じでも、 E と E' の組み合わせは多数存在する。式(3)より、それぞれの固体のエネルギーは

$$E = m\hbar\omega, \quad E' = m'\hbar\omega \quad (10)$$

である。ここで、 m と m' はそれぞれの固体における量子数の和である。また、系全体の自由度はそれぞれの固体が持つ自由度の和に等しく、

$$f_{\text{tot}} = f + f'$$

となる。もちろん、エネルギー E, E' とは異なり、それぞれの自由度の数 f, f' は変化しない。

式(5)と同様、全体のエネルギーが E_{tot} である様な微視的状态の数を $W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})$ とする（まずは E_{tot} を指定しただけで、2つの固体のエネルギー E と E' については何も制限していない）。次に、エネルギーがそれぞれ E と E' である様な、それぞれの固体の微視的状态の数を $W(E)$ と $W'(E')$ とする。但し、 E と E' はエネルギー保存の式(9)を満たすものに限られる。このとき、それぞれの固体へのエネルギー配分が (E, E') となる微視的状态の総数は、単純に $W(E)$ と $W'(E')$ を掛け合わせて

$$\Sigma(E, E') = W(E)W'(E') \quad (11)$$

^{*7} 一方、熱のやり取りがなく、仕事をする（される）ことでエネルギーが変化する場合を**機械的相互作用**という。

である。従って、エネルギー配分が (E, E') になる確率は、上式を全体の微視的状态の数で割った

$$P(E, E') = \frac{\Sigma(E, E')}{W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})} \quad (12)$$

である。

熱平衡状態で実現する E と E' は、確率 $P(E, E')$ を最大にする値である。これを求めるため、式 (12) の対数を取り、 E について微分しよう*⁸。まず、式 (12) の対数をとると、

$$\begin{aligned} \log P(E, E') &= \log \Sigma(E, E') - \log W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}) \\ &= \log W(E) + \log W'(E') - \log W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}}) \end{aligned}$$

となる。但し、 $\Sigma(E, E')$ に式 (11) を代入した。次に、上式を E で微分すると、 $W_{\text{tot}}(E_{\text{tot}})$ は E に依らない一定値であるから、

$$\frac{\partial}{\partial E} \log P(E, E') = \frac{\partial}{\partial E} \log W(E) + \frac{\partial}{\partial E} \log W'(E')$$

となる。そこで、 $P(E, E')$ が最大になる条件*⁹

$$\frac{\partial}{\partial E} \log P(E, E') = 0$$

を代入すると、

$$\frac{\partial}{\partial E} \log W(E) + \frac{\partial}{\partial E} \log W'(E') = 0 \quad (13)$$

が得られる。左辺の第 2 項は E' の関数を E で微分しているため、式 (9) あるいは

$$E' = E_{\text{tot}} - E$$

を使って変数変換すると、

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial E} \log W'(E') &= \frac{dE'}{dE} \frac{\partial}{\partial E'} \log W'(E') \\ &= -\frac{\partial}{\partial E'} \log W'(E') \end{aligned}$$

となる。よって、式 (13) より、

熱的相互作用の関係式

$$\frac{d}{dE} \log W(E) = \frac{d}{dE'} \log W'(E') \quad (14)$$

が成り立つ。但し、両辺とも 1 変数関数の微分であるため、偏微分から微分の記号に変更した。

*⁸ 式 (10) の m は整数であるため、 E は本来 $\hbar\omega$ 毎のとびとび (離散的) な変数である。しかし、いま考えているエネルギーは $\hbar\omega$ に比べて十分大きいとして、 E を連続変数とする。

*⁹ 正確には極値になる条件であるが、 $P(E, E')$ は唯一の極大値をもち、それが最大値であることを示せる。

さらに計算を進めるため、スターリングの公式を用いた結果である式 (8) を適用しよう。式 (10) を用いると、量子数の和は

$$m = \frac{E}{\hbar\omega}$$

と書けるから、これを式 (8) に代入して

$$\log W(E) \approx f \left\{ \left(1 + \frac{E}{f\hbar\omega}\right) \log \left(1 + \frac{E}{f\hbar\omega}\right) - \frac{E}{f\hbar\omega} \log \frac{E}{f\hbar\omega} \right\} \quad (15)$$

が得られる。ここで、 x の関数 $u(x)$ に関する微分公式

$$\frac{d}{dx} \{u(x) \log u(x)\} = \{\log u(x) + 1\} \frac{du}{dx}$$

を利用し、式 (15) を E で微分すると

$$\begin{aligned} \frac{d}{dE} \log W(E) &\approx f \frac{d}{dE} \left\{ \left(1 + \frac{E}{f\hbar\omega}\right) \log \left(1 + \frac{E}{f\hbar\omega}\right) - \frac{E}{f\hbar\omega} \log \frac{E}{f\hbar\omega} \right\} \\ &= f \left\{ \log \left(1 + \frac{E}{f\hbar\omega}\right) + 1 - \log \frac{E}{f\hbar\omega} - 1 \right\} \frac{1}{f\hbar\omega} \\ &= \frac{1}{\hbar\omega} \left\{ \log \left(1 + \frac{E}{\hbar\omega f}\right) - \log \frac{E}{\hbar\omega f} \right\} \\ &= \frac{1}{\hbar\omega} \log \left(\frac{\hbar\omega f}{E} + 1 \right) \end{aligned} \quad (16)$$

となる。同様に、式 (14) の右辺は

$$\frac{d}{dE'} \log W'(E') \approx \frac{1}{\hbar\omega} \log \left(\frac{\hbar\omega f'}{E'} + 1 \right) \quad (17)$$

となるから、式 (16) と (17) が等しいためには

$$\frac{f}{E} = \frac{f'}{E'}, \quad \therefore \frac{E}{f} = \frac{E'}{f'}$$

でなければならない。つまり、それぞれの固体の1 自由度当りのエネルギーが等しい場合、確率 $P(E, E')$ は最大となる [2, 3]。後に詳しく解説するが、1 自由度当りのエネルギーは**物体の温度**と等価である*¹⁰。従って、 $P(E, E')$ が最大となる状態とは、2 つの固体の温度が等しい状態であり、両者の間にエネルギー（熱）の移動がない熱平衡状態が最も実現し易い状態ということである。

*¹⁰ より正確には、温度 T に対して

$$\frac{E}{f} \approx k_B T$$

の関係がある。ここで、 k_B はボルツマン定数である。

参考文献

- [1] 長岡洋介. 統計力学. 岩波基礎物理シリーズ. 岩波書店, 2020.
- [2] ライフ. 統計熱物理学の基礎（上）. 吉岡書店, 2006.
- [3] ライフ. 統計物理. バークレー物理学コース. 丸善出版, 2022.