

# 第4回 量子系の微視的状态

理学部 物理科学科 齊藤 国靖

2025年8月6日

## 1 理想気体

固体の熱平衡状態（第2回）と同じ様に、エネルギーが保存する孤立系の微視的状态の数を具体的に計算してみよう [1]. 特に、量子力学で記述される系のエネルギーは量子化（離散化）されており、古典系よりも量子系の微視的状态を数え上げることの方が解り易い. そこで、まずは分子間の相互作用を無視した理想気体を量子力学的に考えよう.

### 1.1 1個の自由粒子

理想気体を構成するミクロな粒子はそれぞれ自由に（独立に）運動するため、**自由粒子**と呼ばれる. 一つの自由粒子の波動関数は

$$\psi(x, y, z) = A e^{ik_x x} e^{ik_y y} e^{ik_z z}$$

で与えられるが、空間内に一辺が  $L$  の立方体領域を考え、波動関数が周期的境界条件

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

を満たすとすれば、

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1$$

が成立する. 従って、波数ベクトル  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$  の各成分は

$$k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, \quad k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, \quad k_z = \frac{2\pi}{L} n_z$$

であり、

$$n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (i = x, y, z)$$

は整数（量子数）である. 波数と運動量の関係  $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$  から、自由粒子の運動量の各成分は

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L} n_x, \quad p_y = \frac{2\pi\hbar}{L} n_y, \quad p_z = \frac{2\pi\hbar}{L} n_z \quad (1)$$

となる。また、自由粒子は他の粒子と相互作用しないため、自由粒子のエネルギー  $\epsilon$  は運動エネルギーだけであり、

$$\begin{aligned}\epsilon &= \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \\ &= \frac{(2\pi\hbar)^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)\end{aligned}\quad (2)$$

である。なお、式 (2) の値は量子数の組

$$(n_x, n_y, n_z)$$

が与えられる毎に決まる。つまり、エネルギーが  $\epsilon$  である様な自由粒子の微視的状態の数は式 (2) を満たす量子数  $(n_x, n_y, n_z)$  の組の数に等しい。

ところで、 $p_x, p_y, p_z$  を軸とする**運動量空間**を考えると、式 (1) の運動量は全ての方向に等間隔

$$\frac{2\pi\hbar}{L}\quad (3)$$

で並んだ**格子点**を表す。すなわち、運動量空間において、一辺が式 (3) の立方体一つにつき、一つの量子数の組（微視的状態）が対応する。そこで、エネルギーが  $\epsilon$  以下である様な全ての微視的状態の数を  $\Omega(\epsilon)$  とすると、式 (2) より、 $\Omega(\epsilon)$  は

$$\frac{(2\pi\hbar)^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \leq \epsilon$$

を満たす量子数  $(n_x, n_y, n_z)$  の組の数、あるいは

$$\frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \leq \epsilon\quad (4)$$

を満たす格子点  $(p_x, p_y, p_z)$  の数に等しい。式 (4) を

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \leq 2m\epsilon\quad (5)$$

と変形すると、式 (5) を満たす運動量は運動量空間の原点を中心とした半径  $\sqrt{2m\epsilon}$  の球の内部に存在することが解る。しかし、運動量は格子点  $(p_x, p_y, p_z)$  であるから、式 (5) を満たす運動量の個数、つまり  $\Omega(\epsilon)$  を求めるには、半径  $\sqrt{2m\epsilon}$  の球の内部にある一辺が式 (3) の立方体の個数を数え上げればよい。図 1 の青線は  $(p_x, p_y)$  平面における半径  $\sqrt{2m\epsilon}$  の球面であり、黒丸は球内部の格子点である。半径  $\sqrt{2m\epsilon}$  の球の体積は

$$V_\epsilon = \frac{4\pi}{3} (2m\epsilon)^{3/2}$$

であり、一辺が式 (3) の立方体の体積は

$$v_1 = \left(\frac{2\pi\hbar}{L}\right)^3$$

であるから、エネルギーが  $\epsilon$  以下である様な自由粒子の微視的状態の数は

$$\begin{aligned}\Omega(\epsilon) &= \frac{V_\epsilon}{v_1} \\ &= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi}{3} (2m\epsilon)^{3/2}\end{aligned}$$

である。但し、 $V \equiv L^3$  はいま考えている空間内の立方体領域の体積である。

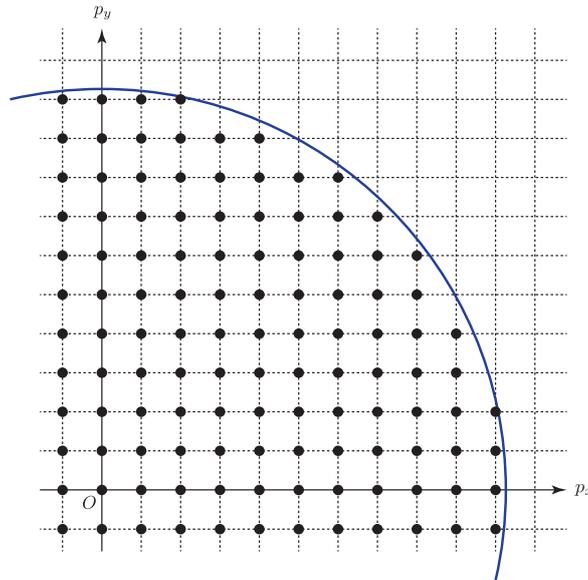


図 1

## 1.2 $N$ 個の自由粒子

前節の結果は  $N$  個の自由粒子の場合に容易に拡張できる。まず、 $N$  個の自由粒子の運動量

$$\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$$

の各成分を次の様に横一列に並べる。

$$p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, p_{2x}, p_{2y}, p_{2z}, \dots, p_{Nx}, p_{Ny}, p_{Nz}$$

次に、運動量の添え字を左から順番に付け替えると、全部で  $3N$  個だけあるから<sup>\*1</sup>,

$$\begin{aligned}p_{1x} &\rightarrow p_1 \\ p_{1y} &\rightarrow p_2 \\ &\dots \\ p_{Nz} &\rightarrow p_{3N}\end{aligned}$$

<sup>\*1</sup> つまり、 $f = 3N$  は  $N$  個の自由粒子の自由度の数である。

となる。つまり、 $N$  個の自由粒子の運動量を全てまとめて

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

と書くことができる。これ以降、運動量の添え字はこの様に付けることにする。

前節と同様、自由粒子の運動量は

$$p_i = \frac{2\pi\hbar}{L} n_i \quad (i = 1, \dots, 3N)$$

の様に量子化される。但し、

$$n_i = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

は整数（量子数）である。また、自由粒子のエネルギーは運動エネルギーだけであり、

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \quad (6)$$

が  $N$  個の自由粒子の全エネルギーとなる。エネルギーが  $E$  以下である様な微視的状态の数を  $\Omega(E)$  とすると、式 (6) より、 $\Omega(E)$  は

$$\frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq E \quad (7)$$

を満たす運動量の組の数になる。さらに、式 (7) を

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 \leq 2mE \quad (8)$$

と変形すると、式 (8) を満たす運動量は運動量空間の原点を中心とした半径  $\sqrt{2mE}$  の球の内部に存在していることが解る。しかし、1 個の自由粒子の場合とは異なり、 $N$  個の自由粒子の運動量空間は  $f = 3N$  次元である。従って、半径  $R = \sqrt{2mE}$  の球の体積というのは、 $f$  次元球の体積\*2

$$\begin{aligned} V_E &= \frac{2\pi^{f/2}}{f\Gamma(f/2)} R^f \\ &= \frac{2\pi^{3N/2}}{3N\Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2} \end{aligned}$$

のことである。一方、運動量は全ての方向に式 (3) の間隔で並ぶ格子点なので、 $f = 3N$  次元の運動量空間における立方体の体積

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

---

\*2 付録 A を参照。

毎に一つの格子点, つまり運動量の組 (微視的状态) が存在する. 従って, エネルギーが  $E$  以下である様な微視的状态の数は次式で与えられる.

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \frac{V E}{v_N} \\ &= \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{2\pi^{3N/2}}{3N\Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2}\end{aligned}\quad (9)$$

### 1.3 エントロピー

式 (9) を用いると, エネルギーが  $E \sim E + \Delta E$  の間にある様な微視的状态の数  $W(E)$  は

$$\begin{aligned}W(E) &= \frac{d\Omega(E)}{dE} \Delta E \\ &= \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2} \frac{\Delta E}{E}\end{aligned}\quad (10)$$

で与えられる (第 2 回参照)\*3. 上式の両辺の対数をとると

$$\begin{aligned}\ln W(E) &= N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \pi + \frac{3N}{2} \ln (2mE) + \ln \left( \frac{\Delta E}{E} \right) \\ &\quad - 3N \ln (2\pi\hbar) - \ln \Gamma \left( \frac{3N}{2} \right)\end{aligned}\quad (11)$$

であるが, ガンマ関数の近似式\*4

$$\ln \Gamma \left( \frac{3N}{2} \right) \approx \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{3N}{2} \right) - \frac{3N}{2}\quad (12)$$

を使い,  $\ln(\Delta E/E)$  の項は他の  $N$  に比例する項と比べて無視できることを考えると, 式 (11) は

$$\begin{aligned}\ln W(E) &\approx N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \pi + \frac{3N}{2} \ln (2mE) \\ &\quad - 3N \ln (2\pi\hbar) - \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{3N}{2} \right) + \frac{3N}{2} \\ &= N \left\{ \frac{3}{2} \ln \left( \pi \cdot 2mE \cdot \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \cdot \frac{2}{3N} \right) + \ln V + \frac{3}{2} \right\} \\ &= N \left\{ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{4\pi mE}{3(2\pi\hbar)^2 N} \right) + \ln V + \frac{3}{2} \right\}\end{aligned}$$

となる. よって, ボルツマンの原理より, エントロピーは次式で与えられる.

$$\begin{aligned}S &= k_B \ln W(E) \\ &= k_B N \left\{ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{4\pi mE}{3(2\pi\hbar)^2 N} \right) + \ln V + \frac{3}{2} \right\}\end{aligned}\quad (13)$$

\*3 式 (10) より,  $W(E) \propto E^{3N/2}$  である. 従って, 系の自由度の数  $f = 3N$  と  $f/2 = 3N/2$  の違いを無視すれば,  $W(E) \propto E^f$  であり, 第 3 回で示した結果に一致する.

\*4 付録 B を参照.

## 1.4 ギブスのパラドックス

エントロピーは示量変数であるが (第2回参照), 式 (13) の  $S$  はこの性質を満たしていない. 実際, 系の大きさを2倍することを考え, 式 (13) の  $N, V, E$  を2倍してエントロピーを計算すると

$$\begin{aligned} S' &= 2k_B N \left\{ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{4\pi m E}{3(2\pi\hbar)^2 N} \right) + \ln(2V) + \frac{3}{2} \right\} \\ &= 2S + 2k_B N \ln 2 \end{aligned}$$

となり, 期待される値  $2S$  に加え,  $2k_B N \ln 2$  が余分な項として残ってしまう. この項は  $N$  に比例するため無視することはできず, 式 (13) で求めた  $S$  が正しくないことを意味している. この様な矛盾を**ギブスのパラドックス**という.

実は, 式 (13) が正しくない理由は微視的状态の数  $W(E)$  の数え方にある. 式 (9) で  $\Omega(E)$  を計算したとき,  $N$  個の自由粒子の運動量を全て特定した上で微視的状态の数を数えていた. ところが, エネルギーの値を決めるのは  $N$  個の運動量の組であり, どの自由粒子がどの運動量でなければならぬという制約はない. 言い換えると, あるエネルギーを与える運動量の組に対し,  $N$  個の自由粒子を (番号等によって) 区別する必要はない. 従って, ギブスのパラドックスを解消するには,  $N$  個の自由粒子を区別して数え上げた結果を  $N!$  で割ればよい. これにより, 式 (10) の微視的状态の数は

$$W(E) = \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{N! \Gamma(3N/2)} (2mE)^{3N/2} \frac{\Delta E}{E}$$

に修正され, 両辺の対数を取って計算すると

$$\begin{aligned} \ln W(E) &= N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \pi + \frac{3N}{2} \ln(2mE) + \ln \left( \frac{\Delta E}{E} \right) \\ &\quad - 3N \ln(2\pi\hbar) - \ln N! - \ln \Gamma \left( \frac{3N}{2} \right) \\ &\approx N \ln V + \frac{3N}{2} \ln \pi + \frac{3N}{2} \ln(2mE) - 3N \ln(2\pi\hbar) \\ &\quad - N \ln N + N - \frac{3N}{2} \ln \left( \frac{3N}{2} \right) + \frac{3N}{2} \end{aligned}$$

となる. 但し,  $\ln N!$  にスターリングの公式,  $\ln \Gamma(3N/2)$  に近似式 (12) を使い,  $\ln(\Delta E/E)$  の項は他の  $N$  に比例する項に比べて無視できるとした. 上式をさらに整理すれば,

$$\begin{aligned} \ln W(E) &= N \left\{ \ln V + \frac{3}{2} \ln \pi + \frac{3}{2} \ln(2mE) - 3 \ln(2\pi\hbar) - \ln N - \frac{3}{2} \ln \left( \frac{3N}{2} \right) + \frac{5}{2} \right\} \\ &= N \left\{ \frac{3}{2} \ln \left( \pi \cdot 2mE \cdot \frac{1}{(2\pi\hbar)^2} \cdot \frac{2}{3N} \right) + \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} \right\} \\ &= N \left\{ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{4\pi m E}{3(2\pi\hbar)^2 N} \right) + \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} \right\} \end{aligned}$$

となり，エントロピーは

$$S = k_B N \left\{ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{4\pi m E}{3(2\pi\hbar)^2 N} \right) + \ln \left( \frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} \right\} \quad (14)$$

に修正される．これにより，上式の  $N, V, E$  を 2 倍にすれば  $S$  も 2 倍になるため，エントロピーの示量性が保証されるのである．

## 1.5 絶対温度と熱容量

式 (14) を

$$S = k_B N \left\{ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{E}{N} \right) + \ln \left( \frac{V}{N} \right) + c \right\} \quad (15)$$

と変形し， $N, V, E$  を含まない定数

$$c \equiv \frac{3}{2} \ln \left( \frac{4\pi m}{3(2\pi\hbar)^2} \right) + \frac{5}{2}$$

を導入する． $N, V$  を一定として，式 (15) を  $E$  で微分すると

$$\frac{dS}{dE} = \frac{3}{2} k_B N \frac{1}{E}$$

となる．これを絶対温度の定義式

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$$

に代入すると，自由粒子のエネルギーは

$$E = \frac{3}{2} k_B N T \quad (16)$$

となり，理想気体の内部エネルギーの表式に一致する．また， $N, S$  を一定として，式 (15) を  $V$  で微分すると

$$0 = k_B N \left\{ \frac{3}{2} \frac{1}{E} \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,S} + \frac{1}{V} \right\}$$

となる．ここで，圧力

$$p = - \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{N,S}$$

を用いると，上式は

$$0 = k_B N \left( -\frac{3}{2} \frac{p}{E} + \frac{1}{V} \right)$$

$$\therefore pV = \frac{2}{3} E = k_B N T$$

となり，理想気体の状態方程式に一致する．但し，式 (16) を代入した．さらに，式 (16) より，定積熱容量は

$$C = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{3}{2} k_B N$$

となり、一定である。

以上、式 (14) または (15) の修正したエントロピーは示量性を保証するだけでなく、理想気体の内部エネルギー、状態方程式、熱容量も正しく導出できるということが重要である。

## 1.6 混合エントロピー

修正したエントロピーを使って、二つの理想気体の**混合**によるエントロピー変化を考えよう。異なる種類の理想気体からなる部分系  $A, B$  が物理的な仕切りを境に熱的相互作用をしており、両者を合わせた全体  $A + B$  は孤立系で、熱平衡状態にあるとする。ここで、 $A, B$  の粒子数と体積をそれぞれ  $N_A, N_B$  と  $V_A, V_B$  とする。また、 $A + B$  は熱平衡状態にあるため、 $A, B$  の温度は等しく、共に  $T$  とする。さらに、 $A + B$  の粒子数と体積をそれぞれ

$$\begin{aligned} N &= N_A + N_B \\ V &= V_A + V_B \end{aligned}$$

とする。式 (15) に (16) を代入し、

$$S = k_B N \left\{ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{3}{2} k_B T \right) + \ln \left( \frac{V}{N} \right) + c \right\} \quad (17)$$

とすると、 $A, B$  のエントロピーはそれぞれ

$$S_A = k_B N_A \left\{ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{3}{2} k_B T \right) + \ln \left( \frac{V_A}{N_A} \right) + c \right\} \quad (18)$$

$$S_B = k_B N_B \left\{ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{3}{2} k_B T \right) + \ln \left( \frac{V_B}{N_B} \right) + c \right\} \quad (19)$$

である。ここで、定数  $c$  は  $A, B$  で共通である。

図 2 の様に、 $A$  と  $B$  の間にある仕切りを取り外し、十分時間が経った後、二つの理想気体が混合し、全体が熱平衡状態に達したとする。このとき、元々  $A, B$  にあった理想気体の体積は共に  $V$  が増えるため、理想気体  $A$  と理想気体  $B$  のエントロピーは

$$\begin{aligned} S'_A &= k_B N_A \left\{ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{3}{2} k_B T \right) + \ln \left( \frac{V}{N_A} \right) + c \right\} \\ S'_B &= k_B N_B \left\{ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{3}{2} k_B T \right) + \ln \left( \frac{V}{N_B} \right) + c \right\} \end{aligned}$$

に変化する。従って、仕切りを取り去ることによる系全体のエントロピー変化は

$$\begin{aligned} \Delta S &= (S'_A + S'_B) - (S_A + S_B) \\ &= k_B \left\{ N_A \ln \left( \frac{V}{V_A} \right) + N_B \ln \left( \frac{V}{V_B} \right) \right\} \quad (20) \end{aligned}$$

である。一度混合した  $A$  と  $B$  が、仕切りを取り去る前の元の状態に戻ることはないため、いま考えている過程は不可逆過程である。実際、式 (20) において  $V > V_A, V > V_B$  なので、 $\Delta S > 0$  であり、混合によってエントロピーが増加することが解る。このエントロピーの増分  $\Delta S$  のことを混合エントロピーという。

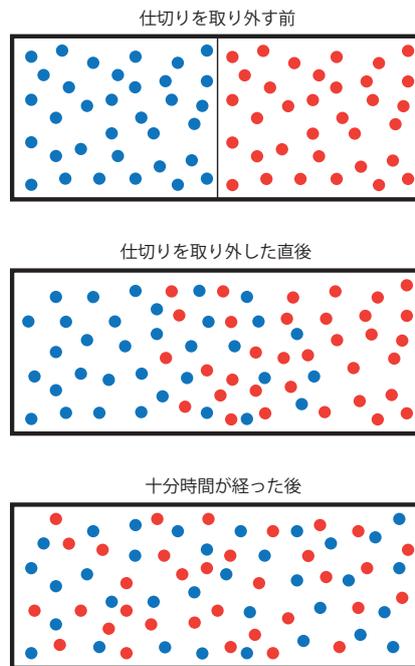


図 2

ところで、 $A, B$  が同じ種類の理想気体であり、密度が同じであれば<sup>\*5</sup>、仕切りを取り外しても状態は変わらないはずである。この場合、混合した後はエネルギー  $E$ 、粒子数  $N$ 、体積  $V$  の単一の理想気体になるから、エントロピーは式 (17) より、

$$S' = k_B N \left\{ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{3}{2} k_B T \right) - \ln \rho + c \right\} \quad (21)$$

となる。但し、理想気体の数密度

$$\rho = \frac{N}{V}$$

を導入した。式 (18), (19) も同様に書き直すと

$$S_A = k_B N_A \left\{ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{3}{2} k_B T \right) - \ln \rho + c \right\}$$

$$S_B = k_B N_B \left\{ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{3}{2} k_B T \right) - \ln \rho + c \right\}$$

<sup>\*5</sup>  $A, B$  の密度が異なる場合、仕切りを取り外した後、全体は別の密度となって熱平衡状態になる。この状態が密度の異なる元の状態に戻ることはないため、この場合は不可逆過程となる。

であるから、エントロピー変化は

$$\begin{aligned}\Delta S &= S' - (S_A + S_B) \\ &= 0\end{aligned}$$

となる。つまり、エントロピーは変化せず、この場合の混合は可逆過程であることが解る。

## 2 振動子系

第2回の固体の熱平衡状態で示した計算はまさに孤立系の微視的状态を数え上げたものである。そこで、固体のモデルである振動子系をもう一度扱い、エントロピーや熱容量を計算しよう。以前は各振動子のエネルギーを

$$\varepsilon_n = n\hbar\omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (22)$$

としていたが、ここでは**零点エネルギー**も含めて

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (23)$$

とする。上式は基底状態 ( $n = 0$ ) のエネルギー  $\varepsilon_0 = \hbar\omega/2$  が有限であり、零点振動を考慮した結果である。

### 2.1 エントロピー

式(22)を用いると、全自由度が  $f$  個の振動子系のエネルギーは

$$\begin{aligned}E_0 &= n_1\hbar\omega + n_2\hbar\omega + \dots + n_f\hbar\omega \\ &= (n_1 + n_2 + \dots + n_f)\hbar\omega\end{aligned}$$

となるが、式(23)を用いると、全エネルギーは

$$\begin{aligned}E &= \left(n_1 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \left(n_2 + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \dots + \left(n_f + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \\ &= (n_1 + n_2 + \dots + n_f)\hbar\omega + \frac{f}{2}\hbar\omega \\ &= E_0 + \frac{f}{2}\hbar\omega\end{aligned} \quad (24)$$

となる。従って、第1回で計算した微視的状态の数の対数

$$\ln W(E_0) = f \left\{ \left(1 + \frac{E_0}{f\hbar\omega}\right) \ln \left(1 + \frac{E_0}{f\hbar\omega}\right) - \frac{E_0}{f\hbar\omega} \ln \frac{E_0}{f\hbar\omega} \right\}$$

に、式(24)から得られる

$$E_0 = E - \frac{f\hbar\omega}{2}$$

を代入すると

$$\ln W(E) = f \left\{ \left( \frac{E}{f\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{E}{f\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) - \left( \frac{E}{f\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{E}{f\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \right\}$$

となる．これが零点振動を考慮した振動子系の取り得る微視的状态の数の対数であり，エントロピーは次式で与えられる．

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W(E) \\ &= k_B f \left\{ \left( \frac{E}{f\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{E}{f\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) - \left( \frac{E}{f\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \ln \left( \frac{E}{f\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) \right\} \end{aligned} \quad (25)$$

## 2.2 絶対温度

$x$  の関数  $u(x)$  の微分に関する公式

$$\frac{d}{dx} \{u(x) \ln u(x)\} = \{\ln u(x) + 1\} \frac{du}{dx} \quad (26)$$

を利用し，式 (25) を  $E$  で微分すると

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dE} &= k_B f \left\{ \ln \left( \frac{E}{f\hbar\omega} + \frac{1}{2} \right) + 1 - \ln \left( \frac{E}{f\hbar\omega} - \frac{1}{2} \right) - 1 \right\} \frac{1}{f\hbar\omega} \\ &= \frac{k_B}{\hbar\omega} \left\{ \ln \left( \frac{2E + f\hbar\omega}{2f\hbar\omega} \right) - \ln \left( \frac{2E - f\hbar\omega}{2f\hbar\omega} \right) \right\} \\ &= \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \frac{2E + f\hbar\omega}{2E - f\hbar\omega} \end{aligned}$$

となる．よって，絶対温度の定義式

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$$

を用いると

$$\begin{aligned} \frac{k_B}{\hbar\omega} \ln \frac{2E + f\hbar\omega}{2E - f\hbar\omega} &= \frac{1}{T} \\ \therefore \ln \frac{2E + f\hbar\omega}{2E - f\hbar\omega} &= \frac{\hbar\omega}{k_B T} \\ \therefore \frac{2E + f\hbar\omega}{2E - f\hbar\omega} &= e^{\beta\hbar\omega} \end{aligned} \quad (27)$$

が得られる．但し，逆温度  $\beta \equiv 1/k_B T$  を導入した．式 (27) を  $E$  について解くと，

$$\begin{aligned} E &= \frac{(e^{\beta\hbar\omega} + 1) f\hbar\omega}{2(e^{\beta\hbar\omega} - 1)} \\ &= \frac{(e^{\beta\hbar\omega} - 1 + 2) f\hbar\omega}{2(e^{\beta\hbar\omega} - 1)} \\ &= \frac{f\hbar\omega}{2} + \frac{f\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \end{aligned} \quad (28)$$

となる．式 (28) の右辺の第 1 項は振動子系の零点エネルギーである．

### 2.3 熱容量

式 (28) の両辺を温度  $T$  で微分して定積熱容量を求めると

$$\begin{aligned}
 C &= \frac{dE}{dT} \\
 &= \frac{d}{dT} \left( \frac{f\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) \\
 &= -\frac{f\hbar\omega}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \frac{d}{dT} (e^{\beta\hbar\omega} - 1) \\
 &= \frac{f(\hbar\omega)^2}{k_B T^2} \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}
 \end{aligned} \tag{29}$$

となる\*6. 図 3 は式 (29) を図示したものであり, 定積熱容量の温度依存性を表している.  $T \rightarrow 0$  で  $C \rightarrow 0$  となる一方, 温度が高くなると,  $C$  は一定値  $f k_B = 3N k_B$  に漸近する. この一定値は古典的な振動子系によって与えられるものに一致し, 古典近似の結果といえる.

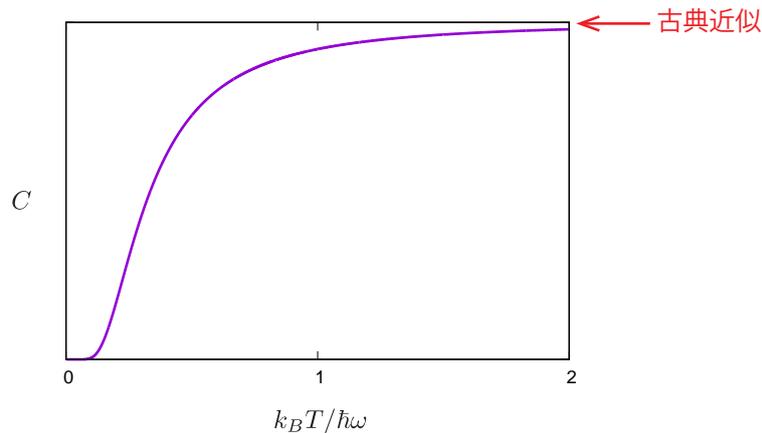


図 3

## 3 二準位系

ミクロな粒子が内部自由度をもち, それぞれの粒子が異なるエネルギー準位  $\epsilon_A, \epsilon_B$  のいずれか一方に対応した量子状態を取る系のことを二準位系という. 粒子の総数を  $N$  個とし, エネルギー

\*6

$$\frac{d}{dT} e^{\beta\hbar\omega} = e^{\beta\hbar\omega} \frac{d}{dT} \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) = -\frac{\hbar\omega}{k_B T^2} e^{\beta\hbar\omega}$$

が  $\epsilon_A, \epsilon_B$  である粒子の数をそれぞれ  $N_A, N_B$  個とすると,

$$N = N_A + N_B \quad (30)$$

である (図 4). また, 系は孤立系であるとし, 全エネルギー

$$E = \epsilon_A N_A + \epsilon_B N_B \quad (31)$$

は保存する (変化しない) とする.

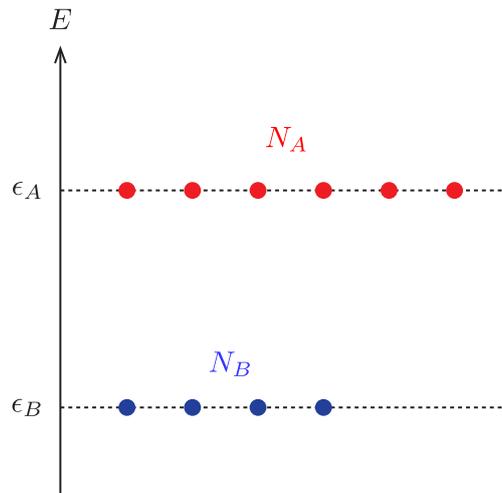


図 4

### 3.1 エントロピー

孤立系のエネルギーが  $E$  である様な微視的状态の数は,  $N$  個の粒子のうち  $N_A$  個 (または  $N_B$  個) の粒子を選ぶ場合の数に等しく,

$$W(E) = {}_N C_{N_A} = \frac{N!}{N_A! N_B!}$$

で与えられる. 従って, エントロピーは

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W(E) \\ &= k_B (\ln N! - \ln N_A! - \ln N_B!) \end{aligned}$$

となるが, これにスターリングの公式を用いると

$$\begin{aligned} S &\approx k_B (N \ln N - N - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B) \\ &= k_B (N \ln N - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B) \end{aligned} \quad (32)$$

となる. 但し, 式 (30) を用いた. ここで,

$$N_\alpha \ln N_\alpha = N_\alpha \ln \frac{N_\alpha}{N} + N_\alpha \ln N \quad (\alpha = A, B)$$

と変形すると、式 (32) は

$$\begin{aligned} S &= k_B \left( N \ln N - N_A \ln \frac{N_A}{N} - N_A \ln N - N_B \ln \frac{N_B}{N} - N_B \ln N \right) \\ &= -k_B N \left( \frac{N_A}{N} \ln \frac{N_A}{N} + \frac{N_B}{N} \ln \frac{N_B}{N} \right) \end{aligned} \quad (33)$$

となる。但し、ここでも式 (30) を用いた。

### 3.2 絶対温度

式 (30), (31) を  $N_A, N_B$  について解くと

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{\epsilon_B N - E}{\Delta\epsilon} \\ N_B &= \frac{E - \epsilon_A N}{\Delta\epsilon} \end{aligned}$$

となる。但し、二準位系のエネルギーの差

$$\Delta\epsilon \equiv \epsilon_B - \epsilon_A \quad (34)$$

を導入した。これらを式 (33) に代入すると

$$S = -k_B N \left\{ \frac{\epsilon_B N - E}{N\Delta\epsilon} \ln \left( \frac{\epsilon_B N - E}{N\Delta\epsilon} \right) + \frac{E - \epsilon_A N}{N\Delta\epsilon} \ln \left( \frac{E - \epsilon_A N}{N\Delta\epsilon} \right) \right\} \quad (35)$$

となる。式 (35) のエントロピーは  $E$  の関数として表されているので、これを  $E$  で微分して\*7

$$\begin{aligned} \frac{dS}{dE} &= -k_B N \left[ \left\{ \ln \left( \frac{\epsilon_B N - E}{N\Delta\epsilon} \right) + 1 \right\} \left( -\frac{1}{N\Delta\epsilon} \right) + \left\{ \ln \left( \frac{E - \epsilon_A N}{N\Delta\epsilon} \right) + 1 \right\} \frac{1}{N\Delta\epsilon} \right] \\ &= \frac{k_B}{\Delta\epsilon} \left\{ \ln \left( \frac{\epsilon_B N - E}{N\Delta\epsilon} \right) - \ln \left( \frac{E - \epsilon_A N}{N\Delta\epsilon} \right) \right\} \\ &= \frac{k_B}{\Delta\epsilon} \ln \left( \frac{\epsilon_B N - E}{E - \epsilon_A N} \right) \end{aligned} \quad (36)$$

が得られる。従って、絶対温度の定義式

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$$

を使うと、式 (36) は

$$\begin{aligned} \frac{k_B}{\Delta\epsilon} \ln \left( \frac{\epsilon_B N - E}{E - \epsilon_A N} \right) &= \frac{1}{T} \\ \therefore \frac{\epsilon_B N - E}{E - \epsilon_A N} &= e^{\beta\Delta\epsilon} \end{aligned} \quad (37)$$

---

\*7 式 (26) を利用した。

となる。但し、 $\beta = 1/k_B T$  である。式 (37) をさらに整理し、 $E$  について解くと

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon_B N - E}{E - \epsilon_A N} &= e^{\beta \epsilon_B} e^{-\beta \epsilon_A} \\ \therefore (\epsilon_B N - E) e^{-\beta \epsilon_B} &= (E - \epsilon_A N) e^{-\beta \epsilon_A} \\ \therefore (\epsilon_A e^{-\beta \epsilon_A} + \epsilon_B e^{-\beta \epsilon_B}) N &= (e^{-\beta \epsilon_A} + e^{-\beta \epsilon_B}) E \\ \therefore E &= \frac{\epsilon_A e^{-\beta \epsilon_A} + \epsilon_B e^{-\beta \epsilon_B}}{e^{-\beta \epsilon_A} + e^{-\beta \epsilon_B}} N \end{aligned} \quad (38)$$

となる。特に、

$$z \equiv e^{-\beta \epsilon_A} + e^{-\beta \epsilon_B} \quad (39)$$

として、式 (38) を次の様に変形し、

$$E = \left( \frac{e^{-\beta \epsilon_A}}{z} N \right) \epsilon_A + \left( \frac{e^{-\beta \epsilon_B}}{z} N \right) \epsilon_B \quad (40)$$

式 (31) と比較すると、

$$N_A = \frac{e^{-\beta \epsilon_A}}{z} N, \quad N_B = \frac{e^{-\beta \epsilon_B}}{z} N$$

であることが解る。つまり、粒子がエネルギー  $\epsilon_r$  ( $r = A, B$ ) である量子状態を取る確率は

$$P_r \equiv \frac{N_r}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_r}}{z}$$

である\*8。

### 3.3 熱容量

式 (40) を温度  $T$  で微分して定積熱容量を求めよう。まず、 $r = A, B$  に対して、

$$\frac{d}{dT} e^{-\beta \epsilon_r} = \frac{\epsilon_r}{k_B T^2} e^{-\beta \epsilon_r}$$

であるから、

$$\frac{dz}{dT} = \frac{1}{k_B T^2} (\epsilon_A e^{-\beta \epsilon_A} + \epsilon_B e^{-\beta \epsilon_B})$$

となる。従って、定積熱容量は

$$\begin{aligned} C &= \frac{dE}{dT} \\ &= N \frac{d}{dT} \left( \frac{\epsilon_A e^{-\beta \epsilon_A} + \epsilon_B e^{-\beta \epsilon_B}}{z} \right) \\ &= \frac{N}{z^2} \left\{ z \left( \epsilon_A \frac{d}{dT} e^{-\beta \epsilon_A} + \epsilon_B \frac{d}{dT} e^{-\beta \epsilon_B} \right) - (\epsilon_A e^{-\beta \epsilon_A} + \epsilon_B e^{-\beta \epsilon_B}) \frac{dz}{dT} \right\} \\ &= \frac{N}{k_B T^2 z^2} \left\{ z (\epsilon_A^2 e^{-\beta \epsilon_A} + \epsilon_B^2 e^{-\beta \epsilon_B}) - (\epsilon_A e^{-\beta \epsilon_A} + \epsilon_B e^{-\beta \epsilon_B})^2 \right\} \end{aligned} \quad (41)$$

\*8 これは、後述するカノニカル分布による結果と一致する。

となる。ここで、右辺の各項は

$$\begin{aligned} z (\epsilon_A^2 e^{-\beta\epsilon_A} + \epsilon_B^2 e^{-\beta\epsilon_B}) &= (e^{-\beta\epsilon_A} + e^{-\beta\epsilon_B}) (\epsilon_A^2 e^{-\beta\epsilon_A} + \epsilon_B^2 e^{-\beta\epsilon_B}) \\ &= \epsilon_A^2 e^{-2\beta\epsilon_A} + (\epsilon_A^2 + \epsilon_B^2) e^{-\beta(\epsilon_A + \epsilon_B)} + \epsilon_B^2 e^{-2\beta\epsilon_B} \\ (\epsilon_A e^{-\beta\epsilon_A} + \epsilon_B e^{-\beta\epsilon_B})^2 &= \epsilon_A^2 e^{-2\beta\epsilon_A} + 2\epsilon_A \epsilon_B e^{-\beta(\epsilon_A + \epsilon_B)} + \epsilon_B^2 e^{-2\beta\epsilon_B} \end{aligned}$$

と計算できるので、式 (41) に代入すると

$$\begin{aligned} C &= \frac{N}{k_B T^2 z^2} (\epsilon_A^2 - 2\epsilon_A \epsilon_B + \epsilon_B^2) e^{-\beta(\epsilon_A + \epsilon_B)} \\ &= \frac{N}{k_B T^2 z^2} (\epsilon_A - \epsilon_B)^2 e^{-\beta(\epsilon_A + \epsilon_B)} \\ &= \frac{N(\Delta\epsilon)^2}{k_B T^2} \frac{e^{-\beta(\epsilon_A + \epsilon_B)}}{(e^{-\beta\epsilon_A} + e^{-\beta\epsilon_B})^2} \end{aligned}$$

となる。但し、式 (34), (39) を用いた。よって、上式の分母と分子に  $e^{2\beta\epsilon_A}$  をかけると、

$$C = \frac{N(\Delta\epsilon)^2}{k_B T^2} \frac{e^{-\beta\Delta\epsilon}}{(1 + e^{-\beta\Delta\epsilon})^2} \quad (42)$$

となる。図 5 は式 (42) を図示したものであり、定積熱容量の温度依存性を表している。特に、 $k_B T / \Delta\epsilon \simeq 1/2$  付近（温度が  $T \simeq \Delta\epsilon / 2k_B$  の辺り）にピークがあるのが二準位系の特徴である。

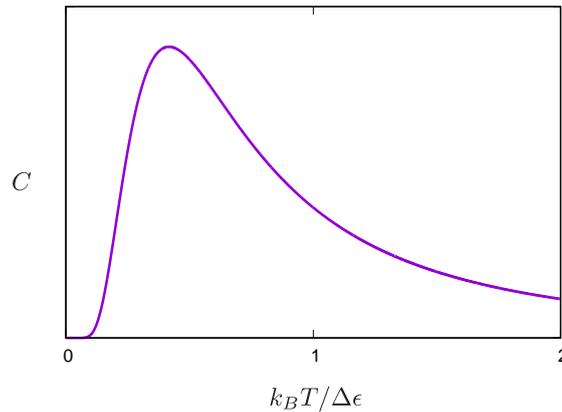


図 5

## 4 常磁性体

固体を構成する原子の中には磁気モーメントをもつものがあり、磁場中で磁気モーメントが磁場の方向に揃い、磁場と平行な**磁化**が生じる。このような固体は**常磁性体**と呼ばれ、二準位系の典型例

である。まず、原子の磁気モーメントが大きさ  $B$  の磁場の方向と同じ向きを向いている場合、原子のエネルギーは

$$\epsilon_A = -\mu B$$

となる。但し、 $\mu$  は原子の磁気モーメントの大きさである。また、原子の磁気モーメントは量子化されており、磁気モーメントが磁場とは反対向きを向いている場合も考えられる。原子の磁気モーメントが磁場と反対向きの場合、原子のエネルギーは

$$\epsilon_B = \mu B$$

となる。量子化により、これら以外の状態は考えられないため、常磁性体は原子のエネルギーが  $\epsilon_A, \epsilon_B$  のいずれかである様な二準位系となる (図 6)。



図 6

ここで、エネルギーの差

$$\Delta\epsilon = \epsilon_B - \epsilon_A = 2\mu B$$

を導入し、二準位系のエントロピーの表式 (35) を用いると、常磁性体のエントロピーは

$$S = -\frac{k_B}{2\mu B} \left\{ (N\mu B - E) \ln \left( \frac{N\mu B - E}{2N\mu B} \right) + (N\mu B + E) \ln \left( \frac{N\mu B + E}{2N\mu B} \right) \right\}$$

で与えられる。また、式 (38) より、エネルギーは

$$\begin{aligned} E &= -N\mu B \frac{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} \\ &= -N\mu B \tanh(\beta\mu B) \end{aligned} \quad (43)$$

となる。ここで、磁気モーメントが磁場と同じ向きの原子の数を  $N_A$ 、反対向きの原子の数を  $N_B$  とすると、常磁性体の磁化は

$$M = \mu(N_A - N_B)$$

で与えられる。従って、エネルギーは

$$\begin{aligned} E &= N_A\epsilon_A + N_B\epsilon_B \\ &= -\mu(N_A - N_B)B \\ &= -MB \end{aligned}$$

となるから、磁化は

$$\begin{aligned} M &= -\frac{E}{B} \\ &= N\mu \tanh(\beta\mu B) \end{aligned} \quad (44)$$

となる。但し、式 (43) を代入した。式 (44) において、

$$\beta\mu B \ll 1, \quad \therefore \mu B \ll k_B T$$

つまり、温度が高く、磁場が弱い場合、

$$\tanh(\beta\mu B) \approx \beta\mu B$$

と近似できる。このとき、磁化は

$$M \approx N\mu^2\beta B \equiv \chi B$$

となり、磁場の大きさに比例する。但し、比例係数

$$\chi \equiv N\mu^2\beta = \frac{N\mu^2}{k_B T}$$

のことを**磁化率**といい、

キュリーの法則

$$\chi \propto T^{-1}$$

が成り立つ。つまり、温度が高く、磁場が弱ければ、常磁性体の磁化率は温度に反比例する。

## 付録 A $f$ 次元球の体積

$f$  次元空間における球の体積を求めるため、 $f$  次元空間  $(x_1, \dots, x_f)$  のガウス積分

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x_1^2 + \dots + x_f^2)} dx_1 \dots dx_f \quad (45)$$

を 2 通りの仕方で計算しよう。まず、ガウス積分の公式を用いると、直ちに

$$\begin{aligned} I &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x_1^2} dx_1 \right) \dots \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x_f^2} dx_f \right) \\ &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right)^f \\ &= \pi^{f/2} \end{aligned} \quad (46)$$

と求まる。一方、式 (45) の積分を  $f$  次元の球座標で考えると、

$$r^2 \equiv x_1^2 + \dots + x_f^2$$

は  $f$  次元空間における原点からの距離の 2 乗であり、半径  $r$  と  $r + dr$  で挟まれた球殻の体積を

$$ar^{f-1}dr \quad (47)$$

とすると、 $f$  次元空間における体積積分は

$$\int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots dx_f = a \int_0^{\infty} r^{f-1} dr$$

と変換される。但し、 $a$  は  $r$  に依らない定数であり、 $ar^{f-1}$  が  $f$  次元空間における半径  $r$  の球の表面積を表している。従って、式 (45) は

$$I = a \int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{f-1} dr$$

となる。また、 $t \equiv r^2$  に変数変換すると

$$dr = \frac{1}{2r} dt$$

なので、積分は

$$\begin{aligned} I &= a \int_0^{\infty} e^{-r^2} r^{f-1} \left( \frac{1}{2r} dt \right) \\ &= \frac{a}{2} \int_0^{\infty} t^{\frac{f}{2}-1} e^{-t} dt \end{aligned} \quad (48)$$

となる。そこで、

ガンマ関数

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

を使うと、式 (48) は

$$I = \frac{a}{2} \Gamma\left(\frac{f}{2}\right)$$

となる。これが最初に求めた式 (46) と一致するため、

$$\begin{aligned} \pi^{f/2} &= \frac{a}{2} \Gamma\left(\frac{f}{2}\right) \\ \therefore a &= \frac{2\pi^{f/2}}{\Gamma(f/2)} \end{aligned} \quad (49)$$

であることが解る。

ところで、 $f$  次元空間における半径  $R$  の球の体積  $V$  を求めるには、式 (47) の球殻の体積を  $r = 0 \sim R$  まで積分すればよいから、

$$\begin{aligned} V &= a \int_0^R r^{f-1} dr \\ &= a \left[ \frac{r^f}{f} \right]_0^R \\ &= \frac{2\pi^{f/2}}{f\Gamma(f/2)} R^f \end{aligned}$$

となる。但し、式 (49) を用いた。

## 付録 B $\ln \Gamma(3N/2)$ の計算

理想気体のエントロピーの計算に必要な  $\ln \Gamma(3N/2)$  について考えよう。ここでは、 $n$  を 0 以上の整数として、

ガンマ関数の公式

$$\Gamma(n+1) = n! \quad (50)$$

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{(2n)!}{2^{2n}n!} \sqrt{\pi} \quad (51)$$

を利用する。まず、 $N$  が偶数の場合を考え、 $M$  を整数として  $N = 2M$  とすると

$$\begin{aligned} \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) &= \Gamma(3M) \\ &= (3M-1)! \end{aligned}$$

となる。但し、式 (50) を用いた。両辺の対数を取り、スターリングの公式を使うと

$$\begin{aligned} \ln \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) &= \ln(3M-1)! \\ &\approx (3M-1) \ln(3M-1) - (3M-1) \end{aligned}$$

となる。また、 $N \gg 1$  なので  $M \gg 1$  であり、 $3M-1 \approx 3M$  と近似できるから、上式は

$$\begin{aligned} \ln \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) &\approx 3M \ln(3M) - 3M \\ &= \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{3N}{2}\right) - \frac{3N}{2} \end{aligned} \quad (52)$$

となる. 次に,  $N$  が奇数の場合を考え,  $N = 2M + 1$  とすると

$$\begin{aligned}\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) &= \Gamma\left(3M + \frac{3}{2}\right) \\ &= \Gamma\left((3M + 1) + \frac{1}{2}\right) \\ &= \frac{(2s)!}{2^{2s}s!} \sqrt{\pi}\end{aligned}$$

となる. 但し,  $s \equiv 3M + 1$  とし, 式 (51) を用いた. 両辺の対数を取り, スターリングの公式を使うと

$$\begin{aligned}\ln \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) &= \ln \frac{(2s)!}{2^{2s}s!} \sqrt{\pi} \\ &= \ln(2s)! + \ln \sqrt{\pi} - 2s \ln 2 - \ln s! \\ &\approx 2s \ln(2s) - 2s + \ln \sqrt{\pi} - 2s \ln 2 - s \ln s + s \\ &= 2s \ln 2 + 2s \ln s - 2s + \ln \sqrt{\pi} - 2s \ln 2 - s \ln s + s \\ &= s \ln s - s + \ln \sqrt{\pi}\end{aligned}$$

となる.  $s \gg 1$  なので, 上式の右辺の  $\ln \sqrt{\pi}$  は他の項に比べて無視することができ,

$$\ln \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) \approx s \ln s - s$$

である. また,  $M \gg 1$  なので,  $s = 3M + 1 \approx 3M$  と近似すると, 上式は

$$\begin{aligned}\ln \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) &\approx 3M \ln(3M) - 3M \\ &= \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{3N}{2}\right) - \frac{3N}{2}\end{aligned}\tag{53}$$

となる. 従って, 式 (52), (53) より,  $N \gg 1$  であれば,  $N$  の偶奇に関わらず

$$\ln \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) \approx \frac{3N}{2} \ln\left(\frac{3N}{2}\right) - \frac{3N}{2}$$

となる.

## 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.