# 統計力学C 講義資料

## 第8回 量子統計力学の基礎 II (理想ボーズ気体、固体の比熱)

### 1. はじめに

前回の講義では、量子統計力学の根幹をなす2つの重要な分布関数、すなわち**フェルミ・ディラック分布関数**と**ボーズ・アインシュタイン分布関数**について詳しく解説しました。スピンが半整数のフェルミ粒子（電子など）が従うフェルミ・ディラック分布と、スピンが整数のボーズ粒子（光子、フォノン、ヘリウム4原子核など）が従うボーズ・アインシュタイン分布は、それぞれ異なる物理的特性を示し、多様な物質の性質を理解する上で不可欠な概念です。

本日の講義では、

具体的な応用例として、**理想ボーズ気体**の振る舞いを考察し、特に**固体の比熱**に関する議論を進めます。古典統計力学では説明しきれなかった低温での固体の比熱の異常性に対し、量子力学的な視点からアプローチする**アインシュタインモデル**と**デバイモデル**について解説し、これらが量子力学誕生の重要な契機となった歴史的背景にも触れていきます。

### 3. 統計力学の問題の一般的な解き方

統計力学の目的は、多数の粒子からなる系において、私たちが測定する**巨視的な物性値**に対応する**微視的な物理量の統計平均値**を知ることです。そのために、私たちはまず**統計分布関数**を求める必要があります。

ある系が取り得る状態をという変数の組で定義し、その状態をとる確率を（統計分布関数）とします。このとき、物理量の統計平均値（期待値）は、次式で与えられます。

この式が統計力学の目標を達成するための基本方程式です。ここで最も重要なのは、統計分布関数 をいかに求めるか、という点にあります。

#### 3.1. 統計分布関数の導出原理

* **古典統計力学**: 位相空間（粒子の位置と運動量で構成される空間）における**等重率の原理**と**エルゴード仮説**を用いて導出されます。等重率の原理とは、「孤立系において、可能なすべての微視的状態は等しい確率で出現する」という仮説です。エルゴード仮説は、「十分長い時間スケールでは、系の時間平均は位相空間におけるアンサンブル平均に等しい」というものです。これにより、**マックスウェル・ボルツマン分布関数**が導かれます。
* **量子統計力学**: より簡潔に、各**固有状態**が同じ確率で出現するという**量子統計力学における等重率の原理**に基づいて導出されます。これは、古典統計力学での複雑な位相空間の「細胞」の概念を、量子論における離散的な固有状態に置き換えることで、考え方も計算も非常にすっきりします。

#### 3.2. 主要な統計分布関数

これまで扱ってきた統計分布関数と、本日の講義で扱う分布関数をまとめておきましょう。

* **マックスウェル速度分布関数**: 古典力学に基づき、理想気体の分子の速度分布を表します。
* **マックスウェル・ボルツマン分布関数**: エネルギーの関数として、系の粒子が各エネルギー状態をとる確率を表します。分配関数 や化学ポテンシャル を用いて記述できます。
* ここで、 は**分配関数**と呼ばれる規格化定数です。
* **(大)正準分布関数**: 本日の講義の主要テーマです。マックスウェル・ボルツマン分布関数を一般化した形で、その形はマックスウェル・ボルツマン分布関数と同じです。
* **フェルミ・ディラック分布関数**: 半整数スピンを持つフェルミ粒子（電子など）が従います。
* **ボーズ・アインシュタイン分布関数**: 整数スピンを持つボーズ粒子（フォノン、光子、ヘリウム4原子核など）が従います。
* **プランク分布関数**: 粒子数が保存されないボーズ粒子（光子やフォノン）が従います。この場合、化学ポテンシャル となります。

これらの分布関数には共通して**化学ポテンシャル**  が含まれています。この化学ポテンシャルは、系における粒子の出入りに関するエネルギー的な指標であり、電子を扱う場合には**フェルミエネルギー**  と呼ばれることもあります。

#### 3.3. 物理量平均値の決定手順

統計力学における物理量の平均値の一般的な決定手順は以下の通りです。

1. **統計分布関数を選択する**: 系の性質（粒子種、保存量など）に応じて適切な統計分布関数を選びます。
2. **化学ポテンシャル を決定する**: 化学ポテンシャルは、**全粒子数 が一定**という条件から決定されます。具体的には、すべての状態についての分布関数の和が全粒子数に等しくなるという条件を使います。

* 連続的なエネルギー分布を持つ場合は、**状態密度関数**  を用いて積分で表します。

1. **目的の物理量を計算する**: 決定された分布関数と化学ポテンシャルを用いて、目的の物理量 の平均値を計算します。
   * 例えば、**全エネルギー**  を計算したい場合は、各固有状態 のエネルギー とその状態の占有確率 を掛け合わせて全状態について和を取ります。
   * 状態密度関数を用いると、
   * 一般的な物理量 についても同様です。
   * または、

#### 3.4. 分配関数と自由エネルギー

上記の計算は、**分配関数**  や**ヘルムホルツ自由エネルギー**  を用いることで、より簡潔に行うことができます。

* **分配関数** :
* ここで、 です。分配関数は系のすべての微視的状態に関する情報を含んでおり、その微分を通じて様々な物理量を導出できます。 例えば、平均エネルギー は、
* あるいは、粒子数 は、
* のように求めることができます。
* **ヘルムホルツ自由エネルギー** : ヘルムホルツ自由エネルギーは分配関数と密接な関係にあります。
* ヘルムホルツ自由エネルギーを温度 や体積 などで微分することで、エントロピー や圧力 など、他の熱力学量も簡単に得られます。
* このように、分配関数や自由エネルギーは、複雑な多重積分の計算を回避し、物理量の導出を非常に効率化するための強力なツールとなります。

#### 3.5. 状態密度関数 の導入

多くの場合、統計分布関数はエネルギー の関数として与えられます。このとき、物理量の計算に含まれる位相空間上の多重積分（ 次元）や、すべての固有状態についての和は、非常に複雑になることがあります。このような計算を簡略化するために、**状態密度関数**  を導入することが有効です。

状態密度関数 は、「あるエネルギー から の間に存在する量子状態の数」を表します。この関数を用いることで、物理量の計算をエネルギーに関する1次元積分に変換できます。

状態密度関数は、系の種類や次元によってその形が異なります。

* **3次元自由電子**:
* ここで、 は体積、 は電子の質量、 はプランク定数です。
* **フォノン（デバイモデル）**:
* ここで、 は原子数、 は角振動数、 はデバイ振動数です。これはエネルギー の関数として表現できます。
* **光子**:
* ここで、 は体積、 は光速、 は振動数です。これもエネルギー の関数として表現できます。

状態密度関数を表す記号は教科書や資料によって 、 、 、 など様々ですが、物理的な意味は同じです。また、エネルギー の代わりに角振動数 や振動数 を変数として用いることもありますが、これらは量子力学的な関係 () により互いに変換可能であり、数学的な意味合いは同一です。

### 6. 理想ボーズ気体と固体の比熱（アインシュタインモデル）

ここからは、実際に統計力学の理論を物質の物性計算に応用する例として、**理想ボーズ気体**、特に**固体の比熱**について考えていきましょう。

「理想ボーズ気体」とは、ボーズ粒子が互いに相互作用せず、そのサイズも無視できるほど小さいと仮定したモデルです。この理想的な系を考えることで、格子振動や光子といった具体的なボーズ粒子の振る舞いを理解する出発点とします。

#### 6.1. 古典統計力学：エネルギー等分配則の限界

固体の比熱を考える前に、古典統計力学の重要な法則である**エネルギー等分配則**とその限界について復習します。

**エネルギー等分配則 (Equipartition Theorem)** は、「温度 の平衡状態にある系において、エネルギーが二次の形式で書ける各運動の自由度には、平均して のエネルギーが分配される」というものです。

例えば、気体分子の運動では、 \* 並進運動エネルギー () は3つの自由度を持ち、合計 のエネルギーが分配されます。 \* 二原子分子の回転運動エネルギー () は、結合軸周りの回転を除いて2つの自由度を持ち、合計 のエネルギーが分配されます。

固体の場合、原子は格子点に固定され、その周りで振動しています。この振動は調和振動子としてモデル化できます。 1次元の調和振動子は、運動エネルギー () とポテンシャルエネルギー () の2つの自由度を持ちます。したがって、古典統計力学によれば、1自由度あたり のエネルギーが分配されることになります。3次元空間では、1原子あたり3つの独立な振動方向があるため、合計 のエネルギーが分配されるはずです。

この考え方に基づくと、1モルの固体中の原子は 個（アボガドロ数）あるので、全エネルギーは となります。ここで は気体定数です。 定積モル比熱 は、全エネルギーを温度で微分することで得られます。

なので、 となります。これは**デュロン・プティの法則 (Dulong-Petit law)** として知られています。

**デュロン・プティの法則の歴史と限界**: 1819年、フランスの物理学者デュロンとプティは、多くの固体のモル比熱が室温付近で約 になることを実験的に発見しました。これは古典統計力学のエネルギー等分配則で見事に説明できる値であり、当初は大きな成功と見なされました。

しかし、低温での測定では、この法則が破綻することが明らかになりました。 \* **熱力学第三法則との矛盾**: 熱力学第三法則によれば、「絶対零度において、系のエントロピーはゼロに近づく」とされています。もし が温度によらず一定（）であれば、エントロピー は以下のように発散してしまいます。

これは熱力学第三法則と明確に矛盾します。 \* **実験事実との不一致**: 実際の固体の比熱は、低温になるにつれて減少し、絶対零度で に収束することが実験的に確認されています。特に、非常に低い温度では という関係が見られます。

これらの問題は、古典統計力学では解決できないものであり、20世紀初頭に量子力学の導入を強く促すことになりました。**固体の比熱問題は、量子力学誕生の重要なきっかけの一つとなったのです。**

#### 6.2. 調和振動子の量子力学的取り扱い

デュロン・プティの法則の失敗を克服するためには、格子振動を量子力学的に扱う必要があります。量子力学では、調和振動子のエネルギーは連続的ではなく、量子化された離散的な値を取ります。

一つの角振動数 を持つ調和振動子のエネルギー準位は、次の式で与えられます。

ここで、 はディラック定数、 は量子数です。 この式からわかるように、最も低いエネルギー状態（）でも という有限のエネルギーを持ちます。これを**零点エネルギー (Zero-point Energy)** と呼びます。

この調和振動子を扱う方法としては、大きく分けて2つの考え方があります。

1. **第一量子化**: 各調和振動子が上記のエネルギー準位 を取れると考える。
2. **第二量子化**: 角振動数 のエネルギー を持つ**ボーズ粒子（フォノン）** が 個あると考える。この場合、フォノンの数は保存されないボーズ粒子なので、プランク分布に従います。

実は、これらの2つの考え方は矛盾せず、同じ物理的結果を与えます。ここでは、より直感的に理解しやすい「一つの調和振動子が量子数 の状態をとる確率」を考え、**正準分布**を適用する方法で平均エネルギーを導出します。

#### 6.3. 量子力学的調和振動子の平均エネルギー

一つの調和振動子が量子数 の状態をとる確率 は、正準分布に従うので、

この分母と分子から を取り出すと、

この調和振動子の平均エネルギー は、

分母分子から を取り出すと、

ここで、 と置くと、 分母は無限等比級数の和 となります。 分子の は、無限等比級数の微分を用いると、 となります。

これらを代入すると、

を元に戻すと、

この結果は、プランク分布関数 に を掛けたものに、零点エネルギー を加えた形になっています。つまり、**1自由度あたりの調和振動子の平均エネルギーは、フォノンが持つエネルギー のプランク分布による平均値に、量子力学に固有の零点エネルギーを加えたもの**として表現されます。

今後の議論では、この「第二量子化」の考え方、すなわち「 のエネルギーを持つボーズ粒子（フォノン）が 個ある」というモデルを採用し、プランク分布を適用して進めていきます。このモデルでは、零点エネルギーは一般的に物理量の差分（比熱など）を計算する際には打ち消されることが多いため、しばしば省略されますが、厳密には考慮すべき重要な要素です。

#### 6.4. アインシュタインモデルによる固体の比熱

アインシュタインは1907年、固体の比熱問題を説明するために、以下の仮定を置いたモデルを提案しました。

1. 固体中の各原子は、独立に、かつ同じ角振動数 で3次元の調和振動をしている。
2. これらの調和振動は量子化されており、そのエネルギーは で与えられる。

つまり、すべての原子が同じエネルギー を持つフォノンが0個から無限個存在する状態をとると考えます。 1自由度あたりの調和振動子の平均エネルギーは、前節で導出した式で与えられます。

1モルの固体には 個の原子があり、各原子は3自由度の振動を持つと仮定されているため、1モルあたりの全内部エネルギー は、

このとき、定積モル比熱 は、零点エネルギーの項は温度に依存しないため、最初の項のみを温度 で微分することで得られます。

微分を実行すると、

ここで、 は気体定数です。この式が**アインシュタインの比熱式**です。 アインシュタインは、この式を簡潔にするために**アインシュタイン温度**  を導入しました。 とすると、

この比熱式の**高温極限**と**低温極限**での振る舞いを調べましょう。

* **高温極限 (、つまり )**: このとき、 とテーラー展開できます。 分母の 分子の したがって、
* 高温では、アインシュタインモデルはデュロン・プティの法則（）を再現します。これは、古典統計力学の成功を説明できます。
* **低温極限 (、つまり )**: このとき、 なので、分母の と近似できます。 したがって、
* 低温では、 は という指数関数的な減衰を示し、絶対零度で に収束します。これは熱力学第三法則と矛盾しません。

**アインシュタインモデルの成功と限界**: アインシュタインモデルは、古典統計力学のデュロン・プティの法則が抱えていた高温での説明力と、熱力学第三法則の矛盾を解消し、量子力学の正当性を示す上で画期的な成功を収めました。 しかし、低温での比熱の振る舞いについては、まだ実験事実と完全に一致しませんでした。実験的には低温で という**デバイのT^3則**が観測されるのに対し、アインシュタインモデルはそれよりもはるかに速い指数関数的な減衰を示してしまいます。

この問題は、アインシュタインモデルが「すべての原子が同じ振動数で独立に振動する」という仮定を置いたことによります。実際には、固体中の原子の振動は互いにカップリングしており、様々な振動数を持つ波（フォノン）として伝播します。この点が**デバイモデル**で改善されることになりますが、それについては次回の講義で詳しく説明します。

### 

### 課題

**問題1**: デュロン・プティの法則など、古典統計力学が適用できないのはどのような場合か、3行程度で説明してください。

**問題2**: アインシュタインモデルについて、それぞれの低温・高温極限での比熱の振る舞いについて、数式を示してください（導出する必要はありません）。