# 統計力学：理想ボーズ気体（デバイ模型、分子の内部自由度、黒体放射）

## 1. はじめに

この講義では、前回に引き続き理想ボーズ気体について深く掘り下げていきます。特に、固体の比熱を説明するデバイ模型と、光子をボーズ粒子として扱う黒体放射の理論に焦点を当てます。また、古典統計力学の限界と量子統計力学の必要性を、分子の内部自由度の観点から再確認します。

## 3. 古典統計力学の限界と比熱の問題

### 3.1. エネルギー等分配則の限界

古典統計力学の**エネルギー等分配則**は、平衡状態にある系において、エネルギーに2次形式で寄与する各自由度（運動エネルギーの各成分、調和振動の運動エネルギーと位置エネルギーなど）に平均して のエネルギーが分配されるという法則です。これに基づいて比熱を計算すると、多くの自由度を持つ分子や固体では、比熱が温度に依存しない一定値 となります（デュロンプティの法則）。

しかし、この法則には以下の問題点がありました。

* **分子内振動の無視**: 気体分子の比熱を計算する際、分子の重心の並進運動（3自由度）や回転運動（二原子分子で2自由度、三原子分子以上で3自由度）については等分配則を適用しますが、分子内振動の自由度は無視されることが多かったです。なぜ分子内振動だけを無視するのか、古典論では明確な説明ができませんでした。
* **熱力学第三法則との矛盾**: デュロンプティの法則によれば、固体の比熱は で一定となり、温度に依存しません。このとき、エントロピー を計算すると、 で が無限大に発散してしまいます。これは「絶対零度においてエントロピーはゼロとなる」という**熱力学第三法則**と矛盾します。
* **低温での比熱の実験結果**: 実際の固体の比熱は、低温において温度の3乗に比例してゼロに近づく**T^3則**を示すことが実験的に確認されていました。古典統計力学ではこの現象を説明できませんでした。

これらの問題は、19世紀末から20世紀初頭にかけての物理学における大きな課題となり、量子力学の誕生へと繋がっていきます。特に、アインシュタインが固体の比熱を量子論的に扱ったことは、量子力学の概念を物理学に導入する上で重要な一歩となりました。

## 4. デバイ模型による固体の比熱

アインシュタイン模型は熱力学第三法則との矛盾を解決しましたが、実験で観測される低温でのT^3則を説明できませんでした。この問題を解決するために提案されたのが、P. デバイによるデバイ模型です。

### 4.1. アインシュタイン模型の限界とデバイ模型のアイデア

アインシュタイン模型の主な問題点は、固体を構成するすべての原子が同じ振動数 で独立に振動すると仮定した点にあります。しかし、実際の固体では、原子たちは互いに結合しており、その振動は独立ではなく、連成した波（格子振動、フォノン）として伝播します。

デバイ模型では、この格子振動を、連続体近似された固体中の音波（フォノン）として扱います。音波は、その波長に応じて様々な振動数を持つことができます。特に、波長が長い（振動数が低い）音響フォノンは、温度が低い状況でも熱励起されやすいため、比熱の低温での振る舞いをより正確に記述できると考えられました。

デバイ模型の基本的なアイデアは以下の通りです。 1. 固体中の原子の振動を、結晶全体を伝わる音波（フォノン）として扱う。 2. フォノンはボーズ粒子であり、プランク分布に従う。 3. フォノンの振動数 はゼロから最大振動数 （デバイ振動数）までの連続的な分布を持つ。 4. この振動数分布を記述するために「状態密度関数」を導入する。

### 4.2. 状態密度関数 の導出

物理量を統計平均として計算する際には、エネルギー の量子状態がどのように分布しているかを示す**状態密度関数**  が非常に重要になります。フォノンの場合、振動数 の状態密度関数 を用いるのが便利です。

ある物理量 の平均値 は、分布関数 と状態密度 を用いて以下のように計算されます。

ここでは、フォノンの状態密度関数 を導出します。これは教科書のセクション9に記載されています。

1. **周期境界条件**: 無限に広がる固体中の波を扱うのは難しいため、一辺の長さ の立方体の中にフォノンが閉じ込められていると仮定し、**周期境界条件**を与えます。 これにより、波の波数ベクトル は離散的な値を取ります。
* ここで は整数です。
1. **k空間の体積素片**: がそれぞれ1だけ変化したときのk空間での体積は、
* となります。ここで は立方体の体積です。これはk空間において、1つの量子状態が占める体積 を表します。
1. **k空間における状態数**: k空間の微小体積 中の状態数は、 となります。 等方的な連続体近似では、波数ベクトル の絶対値 が等しい状態は同じエネルギーを持つと考えるため、k空間における状態数は、原点から距離 の球面殻の体積に比例します。
* これは、波数 の範囲にある状態数を表します。
1. **への変換**: フォノンの振動数 と波数 の関係は、音波の分散関係 で与えられます。ここで は音速です。 長波長（低振動数）の音響フォノンを考えると、音速 はほぼ一定と見なせます。 この関係から および なので、状態数を の関数として表すことができます。
* これが の範囲にある状態数 です。したがって、フォノンの状態密度関数 は、
* となります。
1. **縦波と横波**: 固体中を伝わる音波には、縦波（音速 ）と横波（音速 ）があります。横波には独立な2つの偏光モードが存在します。したがって、全状態密度はこれらを合算したものになります。
* この係数をまとめて とすると、 となります。
1. **デバイ振動数** : 連続体近似は、波長が原子間隔よりも十分に長い場合に有効です。しかし、実際の固体では原子間隔よりも短い波長のフォノンは存在しません。これは、フォノンの振動数に上限があることを意味します。この上限振動数を**デバイ振動数**  と呼びます。 固体中の原子数 とすると、原子は3方向の自由度を持つため、全振動モード数は です。したがって、状態密度関数 を から まで積分すると になります。
* ここから となります。 最終的に、デバイ模型におけるフォノンの状態密度関数 は、
* となります。

### 4.3. 内部エネルギー の計算

フォノンは粒子数が保存されないボーズ粒子であるため、化学ポテンシャル のプランク分布（ボーズ・アインシュタイン分布で としたもの）に従います。 平均エネルギー に状態密度 をかけて、全振動数範囲で積分することで、固体の全内部エネルギー が計算できます。零点エネルギーの寄与も考慮すると、

零点エネルギーの項は、比熱を計算する際に微分すると消えるため、通常は比熱の議論では省略されます。

ここで、 と変数変換を行います。すると 、。積分範囲は から となります。

ここで、**デバイ温度**  を定義します。

デバイ温度は、個体の格子振動の特性を示す温度であり、多くの物質で数百K程度の値をとります。これを用いると、積分の上限は と書けます。

これがデバイ模型における固体の内部エネルギーの一般式です。

### 4.4. 定積比熱 の計算

内部エネルギー を温度 で微分することで、定積比熱 を求めます。

1. **高温極限 ()**: 高温では なので、積分の上限 は非常に小さくなります。このとき、 なので、 と近似できます。
* これより、比熱 は、
* となります。これは、アインシュタイン模型と同様に、高温極限で**デュロンプティの法則**を再現することを示しています。
1. **低温極限 ()**: 低温では なので、積分の上限 は非常に大きくなります。このとき、積分の上限を無限大と近似できます。
* この定積分は数学的に知られており、 です。 したがって、
* これより、比熱 は、
* となります。この結果は、低温で比熱が温度の3乗に比例する**T^3則**を正確に説明しており、実験事実と見事に一致します。

### 4.5. デバイの比熱式（全温度領域）

デバイの比熱式は、高温極限でのデュロンプティの法則と、低温極限でのT^3則の両方を正確に説明できる、非常に優れた理論です。全温度領域における比熱 は、デバイ関数 を用いて以下のように表されます。

ここで、 であり、デバイ関数 は以下のように定義されます。

この関数は解析的に解くことはできませんが、数値積分によって計算することができます。

**デバイ模型の精度と応用**: デバイの比熱式は、多くの物質の比熱の実測値と非常によく一致します。例えば、アルミニウム (Al) の比熱をデバイ温度 として計算すると、実測値とほぼ完全に一致することが確認されています。

この高い精度のため、デバイ模型は物質の物性研究において広く利用されています。

\* **デバイ温度の決定**: 比熱の温度依存性を測定し、デバイの比熱式にフィッティングすることで、その物質のデバイ温度 を決定することができます。デバイ温度は、その物質の結合の強さや格子振動の特性を示す重要なパラメーターです。

\* **相転移の検出**: 多くの物質でデバイ模型がよく成り立つため、実測比熱がデバイ模型の理論曲線からずれる場合、それは何らかの相転移や新たな物理現象が起こっている可能性を示唆します。

\* **電子比熱との分離**: 金属では、フォノンによる格子比熱だけでなく、自由電子による電子比熱も存在します。電子比熱は低温で温度 に比例する ことが知られています。したがって、低温での全比熱は の形で表されます。この両辺を で割って を縦軸に、 を横軸にプロットすると直線関係が得られます（グラフの切片が 、傾きが ）。これにより、電子比熱と格子比熱を分離し、デバイ温度や電子の有効質量などを決定することができます。こ

**プログラミングによるデバイ関数の計算**: デバイ関数は数値積分で計算できます。Python の scipy.integrate モジュールの quad 関数などを用いると、簡単に計算可能です。 例えば、以下のPythonコードで計算の概略が示されています（詳細は[数値積分の講義資料](http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/python/index-numericalanalysis.html)などを参照してください）。

from scipy import integrate
from math import exp, pow

def func(x):
 expx = exp(x)
 expx1 = expx - 1.0
 return pow(x, 4) \* expx / expx1 / expx1

# デバイ温度 TD と現在の温度 T を与える
TD = 300.0 # 例えば300K
T = 50.0 # 例えば50K

y = TD / T
ret = integrate.quad(func, 0.0, y) # 0からyの範囲で積分
integ = ret[0]
fD = 3.0 / pow(y, 3) \* integ
# C\_V = 3 \* R \* fD となる (Rは気体定数)

このコードは、デバイ関数 の計算部分を簡略化したものです。実際に比熱を計算するには、さらに定数 を乗じる必要があります。

## 5. 分子の内部自由度：振動と回転

デバイ模型によって固体の比熱の問題が解決されたところで、古典統計力学のもう一つの問題、すなわち「なぜ気体分子の運動論で分子内振動の自由度を無視できたのか」について、量子統計力学の観点から説明します。

分子は、重心の並進運動だけでなく、内部で原子が互いに振動したり、分子全体が回転したりする自由度を持ちます。これらの内部自由度も量子力学的に扱う必要があります。

### 5.1. 分子の振動

分子内の原子間の結合は、調和振動子としてモデル化できます。このモデルは、アインシュタイン模型で固体の格子振動を扱ったのと本質的に同じです。

1次元調和振動子のエネルギー固有値は、量子数 を用いて以下のように表されます。

ここで は振動のエネルギー量子です。 この振動子の平均エネルギー と比熱 は、固体のアインシュタイン模型で導出した式と全く同じ形になります。

ここで、 はボルツマン定数で、1つの自由度あたりの比熱を表します。

**特性振動温度** : 振動のエネルギー量子 に対応する温度として、特性振動温度 を定義します。

* **高温極限 ()**: このとき なので、 となります。比熱は となり、等分配則が成立します。
* **低温極限 ()**: このとき なので、 となります。比熱は となり、指数関数的にゼロに近づきます。

**分子内振動が無視される理由**: 分子内振動の特性振動温度 は非常に高いことが多いです。例えば、水素分子（H）の振動の は約 にもなります。室温（約 ）では、 の極限に相当します。 このため、室温では となり、比熱の式は に比例し、非常に小さな値（ 程度）となります。したがって、分子内振動はほとんど励起されず、そのエネルギーや比熱への寄与は実質的にゼロと見なせるため、古典統計力学では無視することができたのです。

### 5.2. 分子の回転

分子全体の回転運動も量子化されています。二原子分子のような単純な分子の回転エネルギー固有値は、角量子数 を用いて以下のように表されます。

ここで は分子の慣性モーメントです。各 準位には の多重度（磁気量子数による縮退）があります。

**特性回転温度** : 回転のエネルギーの尺度として、特性回転温度 を定義します。分配関数 は以下のようになります。

* **高温極限 ()**: このとき、 なので、和を積分で近似することができます。
* と置換すると、 となるため、
* 平均エネルギー は、 から、
* 比熱 となります。これは、古典統計力学の等分配則と一致します。
* **低温極限 ()**: このとき、和の項のうち が小さい項のみが寄与します。 のとき： のとき： したがって、
* と近似できるため、平均エネルギー は、
* 比熱 は、
* となり、分子の振動と同様に、低温では指数関数的にゼロに近づきます。

**運動、回転、振動の自由度の違い**: | 自由度 | エネルギー準位の性質 | 特性温度 と室温の比較 | 室温での寄与 | 古典論での扱い | | :——— | :——————- | :——————————– | :———— | :————- | | **並進運動** | ほぼ連続的 | | | 常に寄与 | | **回転運動** | 離散的だが間隔が狭い | | (高温) | 常に寄与 | | **振動運動** | 離散的で間隔が広い | | ほぼ0 (低温) | 無視される |

並進運動のエネルギー準位は非常に密なので、通常の温度では連続的と見なせ、常に等分配則に従います。回転運動もエネルギー準位の間隔は小さいので、室温程度であれば等分配則が成り立ちます。しかし、分子振動のエネルギー準位の間隔は大きく、特性振動温度が室温よりもはるかに高いため、室温ではほとんど励起されず、比熱に寄与しないのです。これが、古典統計力学の気体分子運動論において、分子内振動の自由度が無視されてきた量子力学的な根拠となります。

## 6. 光子と黒体放射

### 6.1. 19世紀末の物理学：完成と破綻

19世紀末、物理学はニュートン力学、熱力学、マクスウェル方程式による電磁気学が確立され、「物理学は完成した」と考えられていました。しかし、この時期にいくつかの未解決の問題が浮かび上がり、その解決が20世紀の物理学、すなわち相対性理論と量子力学の誕生へと繋がります。

1. **光速の相対性**: マクスウェル方程式からは光速が定数 として導かれますが、これはどの慣性系から測った速度なのかという問題が生じました。絶対静止エーテルの仮説は実験によって否定され、アインシュタインの特殊相対性理論（1905年）によって、光速がすべての慣性系で一定であるという原理から、時間や空間の概念が再構築されました。
2. **原子の安定性**: 原子が原子核の周りを電子が回っている構造であることが明らかになりました。古典電磁気学によれば、加速運動をする電荷は電磁波を放射してエネルギーを失うはずであり、電子は原子核に落ち込んで原子は不安定であるはずです。しかし、原子は安定に存在します。
3. **比熱の問題**: 前述の通り、古典統計力学の比熱理論は熱力学第三法則と矛盾し、低温での実験事実を説明できませんでした。
4. **黒体放射**: 熱平衡状態にある物体が放射する電磁波のスペクトル（黒体放射スペクトル）を古典統計力学で計算すると、短波長側でエネルギーが無限大に発散するという問題が生じました。これは「**紫外破綻（Ultraviolet Catastrophe）**」と呼ばれ、古典論の深刻な矛盾でした。

これらの問題、特に2～4番は、エネルギーが連続的ではなく、離散的な量子としてしか存在できないという量子力学の考え方によって解決されていきます。

### 6.2. 黒体放射の定義

**黒体（完全放射体）**とは、外部から入射するすべての波長の電磁波を完全に吸収し、また、その温度に応じた熱放射をすることができる仮想的な物体です。通常は、内部が空洞になった容器に小さな穴が開いており、その穴から放射される光が黒体放射と見なされます。この穴は、入射した光をすべて吸収し、熱平衡状態にある空洞内部の電磁波のみを外部に放射すると考えられるためです。

### 6.3. プランクの公式

黒体放射のスペクトルは、古典統計力学では説明できませんでした。 \* **レイリー・ジーンズの公式**: 低周波（長波長）領域では実験と一致しましたが、高周波（短波長）領域でエネルギーが無限大に発散する「紫外破綻」を引き起こしました。この公式では、電磁波の各モードに等分配則から のエネルギーが分配されると仮定されていました。

ここで は振動数 の単位体積あたりのエネルギー密度です。 \* **ヴィーンの公式**: 高周波（短波長）領域では実験と一致しましたが、低周波（長波長）領域で一致しませんでした。この公式は経験的に導かれたり、光のエネルギーが指数関数的に減少すると仮定して導出されたりしました。

ここで は定数です。

この問題を解決したのが、マックス・プランクが1900年に提案した**プランクの公式**です。プランクは、電磁波のエネルギーが連続的ではなく、振動数 に比例する離散的なエネルギー量子 （ここで はプランク定数）としてしか存在できないという仮説を導入しました。

プランクの公式は、後にアインシュタインが**光量子仮説**（光はエネルギー を持つ粒子、すなわち光子である）として再解釈し、光電効果の理論的説明に成功しました。アインシュタインはこの光量子仮説によって1921年にノーベル物理学賞を受賞しています。プランク自身も1918年に量子論の創始の功績でノーベル物理学賞を受賞しています。

**プランクの公式の導出**: 光子（フォトン）は粒子数が保存されないボーズ粒子であるため、化学ポテンシャル のプランク分布に従います。 まず、電磁波の状態密度 を計算する必要があります。これはフォノンの状態密度導出と非常に似ており、立方体中の周期境界条件、k空間での状態数、分散関係 を用いて導出されます（ただし、光子は横波のみで2つの偏光があります）。その結果は以下の通りです。

ここで は空洞の体積、 は振動数、 は光速です。

光子の平均エネルギー は、プランク分布 と状態密度 を用いて計算されます。

これが**プランクの公式**であり、振動数 の範囲のエネルギーを表します。

**極限でのふるまい**: 1. **低周波極限 (, または )**: このとき、 と近似できます。

これは**レイリー・ジーンズの公式**を再現します。

1. **高周波極限 (, または )**: このとき、 なので、分母の を無視できます。
* これは**ヴィーンの公式**を再現します。

プランクの公式は、低周波から高周波までの全ての領域で実験結果を正確に説明することに成功しました。

**シュテファン・ボルツマンの法則**: 黒体の全放射エネルギー密度 は、プランクの公式を全ての振動数について積分することで得られます。

変数変換 を行い、定積分 を利用すると、

となります。これは、黒体の全放射エネルギーが絶対温度の4乗に比例するという**シュテファン・ボルツマンの法則** を正確に導出します。ここで はシュテファン・ボルツマン定数です。

### 6.4. 黒体放射スペクトルと放射温度計

プランクの公式が導き出す黒体放射スペクトルは、様々な分野で応用されています。特に身近な例が**放射温度計（非接触温度計）**です。

**ヴィーンの変位則**: プランクの公式から、放射スペクトルのエネルギー密度が最大となる波長 は、温度 と反比例の関係にあることが導かれます。

この関係を**ヴィーンの変位則**と呼びます。

**放射温度計の原理**: 非接触温度計は、このヴィーンの変位則を利用して物体の温度を測定します。物体から放射される光のスペクトルを複数点（例えば特定の波長帯域）で測定し、そのピーク波長や強度分布から温度を推定します。 例えば、人間の皮膚から放射される赤外線スペクトルを測定し、そのピーク波長を検出することで、接触することなく体温を測ることができます。

**太陽光スペクトル**: プランクの公式は、天体物理学にも応用されます。太陽の光のスペクトルは、約 の黒体放射スペクトルで非常によく説明できます。 実際、地球の大気圏外で観測される太陽光スペクトルは、 のプランク分布曲線に非常に近いです。地表で測定すると、大気中の水蒸気（HO）、酸素（O）、オゾン（O）、二酸化炭素（CO）などによる吸収帯がギザギザとして現れますが、全体的な形状は黒体放射に由来します。このことから、太陽の表面温度が約 であると推定できるのです。

このように、プランクの公式は、量子論の扉を開いただけでなく、私たちの日常生活や科学研究において今なお広く活用されている、極めて重要な理論です。

## 課題

**問題1**: 分子内振動を無視した。なぜ分子内振動を無視したのか、簡単に説明せよ。また、分子内振動が無視できなくなるのは、どのような温度の場合か。

**問題2**: デバイ模型について、低温、高温極限での比熱のふるまいについて、数式を示せ（導出する必要はない）。アインシュタイン模型との違いはなぜ生じたのか。