### **第5章 古典統計力学の応用**

本章では、前回学んだボルツマン分布をはじめとする古典統計力学の理論を、具体的な物理系に応用する方法について学びます。理想気体や固体中の原子振動といった、材料科学においても基礎となる重要なモデルを取り上げ、内部エネルギーや比熱といった物理量を実際に計算していきます。また、その過程で現れる「エネルギーの等分配則」という非常に重要な法則を理解し、同時にその限界、すなわち古典統計力学がなぜ量子統計力学を必要とするに至ったのか、その歴史的背景にも触れていきたいと思います。

#### **前回の課題解説：ボルツマン分布の応用**

まず、前回の課題の解答から始めましょう。

**【問題】** 3つのエネルギー準位 を取りうる個の粒子からなる系を考える。系の温度がの熱平衡状態において、 の状態にある粒子数の平均値 を求めよ。

**【解説】** この問題は、ボルツマン分布の基本的な応用問題です。古典統計力学では、粒子が互いに独立であると仮定できる場合、ある粒子がエネルギーの状態を取る確率は、そのエネルギーのみに依存し、次式に比例します。

ここで、、はボルツマン定数です。

粒子数の平均値は、全粒子数とこの確率の積で与えられます。

確率の総和は1にならなければならないという規格化条件 を用いると、比例定数が決まります。この規格化のための分母を**分配関数 (Partition Function)** と呼び、で表します。

今回の系では、3つの準位しかないので、分配関数は以下のようになります。

したがって、各状態の粒子数の平均値は次のように求められます。

もちろん、これらの和は となり、全粒子数に一致します。

ちなみに、この系の全内部エネルギーの期待値 は、各準位のエネルギーとその準位にいる粒子数の積を足し合わせることで計算できます。

統計力学の計算は、突き詰めれば、

1. 系の各状態のエネルギーを求める。

2. 分配関数を計算する。

3. や確率分布を用いて、物理量の期待値（平均値）を計算する。

というステップに集約されます。エネルギー準位が離散的な場合は和を、連続的な場合は積分を計算することになります。

#### **質問への回答：位相空間の体積とは？**

**【質問】** 講義で出てきた「積分変数空間の体積」や「位相空間の体積」とは、具体的にどのような体積を指すのでしょうか？

**【回答】** これは、物理や数学の発展における「抽象化」という概念を理解すると分かりやすい質問です。

学問というものは、しばしば身近で具体的な例から始まります。例えば、「足し算」は元々「リンゴが2個と3個で合計5個」といった具体的な計算から始まりました。しかし、これを「数」という抽象的な概念と「和」という演算のルールとして定義することで、リンゴだけでなく、お金、距離、時間など、あらゆるものに応用できるようになりました。さらに、数の概念を整数から実数、複素数、さらには行列へと拡張することで、数学が扱える世界は飛躍的に広がりました。

「体積」も同様です。我々が最初に学ぶ体積は、私たちが日常的に体感している3次元デカルト座標空間 における体積です。この空間の微小体積は と表されますね。

これを統計力学に応用するために、**抽象化**を行います。統計力学では、粒子の状態を位置座標 だけでなく、運動量 も含めた6次元の空間で記述すると便利であることが分かっています。この空間を**位相空間 (Phase Space)** と呼びます。

そして、古典統計力学の基本原理の一つである**等確率の原理**は、「エネルギーが等しい状態は、位相空間中で等しい体積を占め、それらの状態は等しい確率で出現する」と述べています。この原理を適用するためには、位相空間における「体積」を定義する必要があります。

これは難しく考える必要はありません。3次元空間の体積 を拡張し、6次元位相空間の微小体積を、

と定義するのです。これにより、位相空間の体積という概念が生まれ、体積に比例して確率を計算できるようになります。粒子の数が個になれば、空間は次元になりますが、同様に各変数の微小変化量をすべて掛け合わせることで、その高次元空間の「体積」を定義できます。

このように、具体的な3次元空間の体積を、より一般的な多次元空間や関数空間へと抽象化することで、理論の適用範囲が大きく広がるのです。量子力学では、波動関数をベクトルと見なす関数空間を考えますが、そこでもベクトルの「内積」を積分で定義するなど、同様の抽象化が行われています。

### **5.1 古典統計力学による物理量の計算**

#### **5.1.1 物理量を計算する一般的な流れ**

統計力学を用いて、系のマクロな物理量（内部エネルギー、圧力、比熱など）を求めるための一般的な手順を再確認しておきましょう。

1. **系のハミルトニアンとエネルギーを求める**:
まず、量子力学や古典力学に基づき、系の状態 におけるエネルギー を求めます。これは統計力学の出発点となります。
2. **分配関数 を計算する**:
次に、すべての状態についてのボルツマン因子 の和（または積分）をとって、分配関数 を計算します。
3. **物理量を計算する**: 分配関数 が計算できれば、様々な熱力学量を導出できます。
	* **ヘルムホルツの自由エネルギー** : と直接関係づけられる最も重要な熱力学関数です。
	* **内部エネルギー** : を で偏微分することで得られます。
	* **その他の物理量**: 自由エネルギー が分かれば、エントロピー や圧力 など、他の熱力学量も微分によって計算できます。比熱も内部エネルギーを温度で微分すれば求まります。

この流れに沿って、いくつかの具体的な系を解析していきましょう。

### **5.2 理想気体の速度分布とエネルギー**

#### **5.2.1 マクスウェルの速度分布**

外部ポテンシャルがない単原子分子理想気体を考えます。このとき、粒子のエネルギーは運動エネルギーのみで与えられます。

この系のボルツマン分布は、特に**マクスウェルの速度分布**として知られています。分子の速度がベクトル から の範囲に見出される確率は、 で与えられ、その確率密度関数 は次式で表されます。

この分布を用いて、速度に関する様々な物理量の平均値を計算することができます。物理量 の平均値（期待値） は、次のように計算されます。

#### **5.2.2 二乗平均速度と運動エネルギー**

例として、速度の二乗の平均値 を計算してみましょう。

この積分は、被積分関数が球対称であるため、速度空間における極座標（球座標）を用いると簡単になります。体積素片 は に置き換えられます（ここで は速さ）。

この形の積分は**ガウス積分**の応用であり、**ガンマ関数**を用いると一般的に解くことができます。

**【補足】 ガンマ関数**  ガンマ関数は階乗の概念を実数や複素数に拡張したものです。

ガンマ関数には次のような重要な性質があります。

\* 漸化式:

\* 整数 に対して:

\*

これらを用いると、様々なガウス積分を計算できます。

上記の の積分を計算すると、最終的に以下の結果が得られます。

この結果から、単原子分子理想気体の粒子1個あたりの平均運動エネルギー を求めることができます。

これは非常に有名で重要な結果です。

#### **5.2.3 エネルギーの等分配則**

先ほどの結果をさらに詳しく見てみましょう。平均運動エネルギーは、各速度成分からの寄与の和で書けます。

空間は等方的（どの方向も等価）であるため、各方向の運動エネルギーの平均値は等しくなるはずです。

したがって、全平均運動エネルギー は、3つの運動の自由度 に均等に分配されます。

これを**エネルギーの等分配則 (Law of Equipartition of Energy)** といいます。これは、「**古典統計力学に従う系において、エネルギーが自由度の2乗で書ける各項（二次形式の項）には、熱平衡状態で平均して のエネルギーが分配される**」という法則です。この法則は、気体の並進運動だけでなく、これから見る振動や回転運動にも適用できます。

### **5.3 固体の比熱：アインシュタインモデル**

次に、固体中の原子の熱振動に古典統計力学を適用してみましょう。ここでは、最も簡単なモデルである**アインシュタインモデル**を考えます。

**【アインシュタインモデルの仮定】**

\* 固体中の各原子は、それぞれの格子点を中心として独立に振動している。

\* 全ての原子は、同じ角振動数 で**調和振動**している。

このモデルは、原子間の相互作用を無視した非常に単純な近似ですが、固体の熱的性質を理解する上で重要な示唆を与えてくれます。

1つの原子の1次元（x方向）の振動を考えましょう。そのエネルギー（ハミルトニアン）は、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和で与えられます。

ここで、は運動量、は平衡点からの変位です。エネルギーが位置 と運動量 という連続変数で与えられるため、分配関数は積分で計算します。

**【補足】 位相空間の単位体積**  分配関数を積分で計算する際、（はプランク定数）を掛けています。これは、古典的には状態が連続的に存在しますが、量子力学では位相空間の体積あたりに1つの状態が存在すると考えられるため、状態の数を正しく数えるための補正因子です。古典統計力学の範囲では、最終的に物理量を計算する際に消えることが多いですが、エントロピーの絶対値などを正しく求める際には不可欠な概念です。

この積分は2つのガウス積分の積であり、それぞれ計算すると、

となるため、1自由度あたりの分配関数は、

となります（ただし ）。

この原子1つあたりの平均エネルギー を計算すると、

ここでもエネルギーの等分配則が成り立っていることを確認できます。調和振動子のエネルギーは、運動エネルギー項（運動量の2乗）とポテンシャルエネルギー項（変位の2乗）の2つの二次形式の項からなります。したがって、それぞれの自由度に が分配され、合計で のエネルギーを持つというわけです。

#### **5.3.1 デュロン＝プティの法則とその問題点**

固体は3次元なので、各原子は の3方向に振動できます。したがって、1原子あたり3つの独立な調和振動子があると考えられ、自由度は運動と位置の各3成分で合計6つです。

エネルギーの等分配則から、個の原子からなる固体の全内部エネルギー は、

となります。ここで、物質量をモル単位で考え、1モルの原子（アボガドロ数 個）について考えると、 となり、（気体定数）の関係から、

この結果から、固体の**定積モル比熱**  を計算できます。比熱は、物質の温まりやすさを示す量であり、実験的に測定が容易なため、理論モデルを検証する上で非常に重要です。定積モル比熱は、内部エネルギーを一定体積の下で温度で偏微分することで定義されます。

この「**固体の種類によらず、その定積モル比熱は常温付近で約 という一定値になる**」という法則を、**デュロン＝プティの法則 (Dulong-Petit law)** と呼びます。

**【歴史的エピソード】** この法則は、1819年にフランスの科学者ピエール・デュロンとアレクシス・プティによって経験則として発見されました。当時はまだ原子の存在も仮説の段階でしたが、この法則は未知の元素の原子量をおおよそ推定するのに役立ち、原子論の発展に大きく貢献しました。統計力学によって、この経験則に理論的な裏付けが与えられたのです。

しかし、この法則には重大な問題点も含まれています。

1. **低温での破綻**:
上のグラフが示すように、温度を下げていくと、比熱は一定値から減少し始め、絶対零度 () ではゼロに近づいていきます。デュロン＝プティの法則では比熱は温度によらず一定であり、この低温での振る舞いを全く説明できません。
2. **熱力学第三法則との矛盾**:
熱力学第三法則は、「絶対零度において、エントロピーはゼロになる（ as ）」と主張します。エントロピーと比熱の間には という関係があります。もし が という定数だとすると、この積分は の項を含み、 でエントロピーがマイナス無限大に発散してしまいます。これは明らかに熱力学第三法則と矛盾します。

これらの問題点は、古典統計力学のエネルギー等分配則が低温では成り立たないことを示唆しています。なぜ成り立たないのか？その答えは、エネルギーが連続的な値をとるという古典力学の描像が誤っており、実際にはエネルギー準位がとびとびの値（離散的）になるという**量子化**の概念を導入する必要があるからです。この問題の解決は、量子統計力学のテーマとなります。

### **5.4 多原子分子気体と自由度**

最後に、分子が2つ以上の原子からなる多原子分子気体について考えます。

#### **5.4.1 運動の自由度の分離**

二原子分子を例にとると、その運動は、分子全体が移動する**並進運動**と、分子内部の原子の相対的な運動である**内部運動**に分離できます。内部運動はさらに、分子が回転する**回転運動**と、原子間の結合が伸び縮みする**振動運動**に分けられます。

原子分子を考えると、各原子は の3つの運動の自由度を持つため、系全体の自由度は です。これらの自由度は以下のように分類されます。

* **並進運動の自由度**: 3つ（分子の重心の 方向への運動）
* **回転運動の自由度**:
	+ 直線（棒状）分子の場合: 2つ（分子軸まわりの回転は意味を持たないため）
	+ 非直線分子の場合: 3つ
* **振動運動の自由度**: 残りの自由度
	+ 直線分子:
	+ 非直線分子:

#### **5.4.2 エネルギー等分配則の適用**

これらの自由度のうち、並進運動と回転運動のエネルギーは、古典力学の範囲で運動量や角運動量の2乗に比例する形で書くことができます。したがって、エネルギーの等分配則が適用できると期待されます。

* **二原子分子気体（例: H₂, O₂, N₂）**
	+ 自由度
	+ 1分子あたりの平均エネルギー:
	+ 定積モル比熱:
* **非直線三原子分子気体（例: H₂O）**
	+ 自由度
	+ 1分子あたりの平均エネルギー:
	+ 定積モル比熱:

これらの予測は、室温付近の多くの気体で実験結果とよく一致します。

#### **5.4.3 分子内振動の問題**

では、残りの振動運動の自由度はどうなるのでしょうか？ もし振動の自由度にも等分配則を適用してしまうと、計算される比熱は実験値よりも大きくなり、一致しなくなります。

例えば、二原子分子の場合、振動の自由度は です。調和振動子と同様に、この自由度は運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの2つの二次形式の項を持つため、 のエネルギーが分配されるはずです。すると、合計の平均エネルギーは 、比熱は となるはずですが、これは実験と合いません。

この事実は、古典統計力学におけるエネルギー等分配則のもう一つの問題点を浮き彫りにします。

**【課題】 古典統計力学のエネルギー等分配則の問題点** ここまでの議論を踏まえて、今日の課題です。「古典統計力学のエネルギーの等分配則が抱える問題点について説明せよ。」

**ヒント**: 1. 固体の比熱が低温でデュロン＝プティの法則に従わなくなるのはなぜか？（熱力学第三法則との関連） 2. 多原子分子の比熱を計算する際、なぜ分子内振動の自由度を無視しないと実験値と合わなくなるのか？

これらの問題点は、なぜ古典論から量子論へと移行する必要があったのかを物語る重要な鍵となります。