

§ 6 量子状態（微視的状态）と先験的等確率の原理

量子論で記述されるミクロな世界の法則から巨視的物質系の諸性質を説明しようとするのが統計力学である．ここでは，巨視的物質系の熱力学量を考える為に，全エネルギーを一定とした巨視的物質系の二つの例（結晶と理想気体）から，その量子状態を考える．そこでは，量子状態に対応する微視的状态の一つ一つに等しい実現確率を仮定する．これは「先験的等確率の原理」と呼ばれる．微視的状态の総数を W とすると，Boltzmann のエントロピーの関係式 $S = k_B \ln W$ が得られる．このエントロピー S を用いて，巨視的物質系の熱力学量の理論式を導くことができる．小正準分布（ミクロカノニカル分布）と呼ばれる考え方である．確率や統計分布に関する議論に必要な基礎的事項は付録 3 にまとめた．適宜参照されたい．

6-1) 多粒子系の量子状態（微視的状态）を考える道筋

微視的状态の意味を理解するための具体例として，i) 「 N 個の同種の調和振動子から成ると考えた巨視的結晶」と，ii) 「容器の中の希薄ガス（理想気体）」，の量子状態を考える． § 1-7 で述べたように，i) の固体結晶が単原子結晶で n 個の原子を含めば，全部で $3n$ の振動の自由度がある．従って， $3n$ 個の振動子を考える．しかし，以下の議論では，考えるべき振動子の数を N とするので，原子数 n を使うと， $N = 3n$ である．もちろん，i) と ii) の例では重要な違いもあるが，原理的な部分では共通性も多いので，ここでは一まとめにした概括的な記述を与える．便宜的に「1 振動子」も「1 粒子」も共に「1 粒子」と呼ぶ．

まず，個々の構成要素の量子状態を考えることで，「1 粒子の微視的状态」

を求める．次に，そのような1粒子が N 個集まったものを考え，これを近似的に「 N 個の相互に独立な粒子の集合」とみなし，その集合体全体の量子状態（微視的状态）を考える．これらを「 N 粒子系の量子状態（微視的状态）」と呼ぶ．構成要素である「1 振動子」と「1 粒子」をともに「1 粒子」と呼ぶことにしたから，「 N 粒子系」は N 個の振動子から成る系も含めている．

孤立系として全エネルギー E が一定である時，「 N 粒子系の量子状態（微視的状态）」は，全てが同等の実現確率を持つと仮定し，その微視的状态の総数 W を考え，その自然対数がエントロピーに比例するとの Boltzmann の関係式，

$$S = k_B \ln W \quad (1)$$

を承認する．比例定数は Boltzmann 定数 (k_B) である．(1)は Boltzmann の墓標に刻まれていることでも有名である．「 N 粒子系の量子状態，微視的状态の総数 W 」は(1)によりエントロピーを与えるので，これを出発点として熱力学量の理論式を順次導出することが出来る．「先験的等確率(等重率)の仮定」や「微視的状态数に関する Boltzmann の関係式(1)」を前提にして得られる理論式は，様々な実験的データと対比できる．良好な対応関係が確認出来れば，その理論上の前提自体が適切であると言えるだろう．

「1 粒子の微視的状态」とは「1 粒子の量子状態」のことであるから，1 粒子の量子力学の問題である．量子力学や量子化学の教科書では，i) も ii) も入門的な題材として冒頭に取り上げられることが多く，内容はそれほど難しい訳ではない．1 粒子系定常状態に対する Schrödinger 方程式を適当な境界条件の下で解き，離散化されたエネルギー固有値とこれに対応する波動関数を求める．離散的なエネルギー固有値を指定する量子数の組が量子状態を表現し，これが

「1 粒子の微視的状态」である。

しかしながら、「 **N 粒子系の量子状態 (微視的状态)**」については、i) と ii) の例では重要な違いがある。それは「 N 個の粒子が識別出来るか否か」の問題である。i) の「同種の n 個の原子からなる固体結晶」の場合、有限温度での各粒子 (原子) は結晶の各格子点まわりで熱振動を繰り返していると考えて良い。従って、各粒子は各格子点近傍に **常に局在** している。各格子点は、 (l,m,n) の整数一組によってラベルを付けることができ、相互に区別出来るから、各原子も結果的に識別可能であると考えねばならない。一方、ii) の「容器の中の希薄ガス (理想気体)」の場合は事情が異なる。各粒子は容器 (箱) の何処かに存在するのは間違いないが、常に特定の場所に局在している訳ではなく、容器内部をあちこち動き回っている。このような**非局在の同種の N 個の粒子**は原理的にも識別出来ないと考えるべきである。これは「Gibbs の逆説」に繋がる問題である。集合体を構成する粒子を識別出来るか否かは、微視的状态の数え方に当然影響する。このような点に留意して、まず、i) の場合から考えよう。

6-2) 固体結晶の量子状態

§ 1-5 では一個の古典論的調和振動子について説明し、これを基づき、§ 1-6, 7 で分子と結晶の振動運動とこれに依る熱容量について述べた。§ 1-5 に記したように、一個の古典的調和振動子の運動方程式 $m\ddot{x} = -kx$ は、 $m(d^2x/dt^2) = -kx$ である。この解は $x = A\cos(\omega t + \phi)$ となる。 $\omega = \sqrt{k/m}$ は単振動の角振動数で、角振動数は振動数 ν と $\omega = 2\pi\nu$ の関係にある。 A は振幅の定数、 ϕ は初期位相を表す定数である。この調和振動子の全エネルギー (E) は、運動エネルギー (E_k) と位置

エネルギー(E_p)の和であるから,

$$\begin{aligned}
 E &= E_k + E_p = (1/2)m(dx/dt)^2 + (1/2)kx^2 \\
 &= (1/2)m\{-\omega A \sin(\omega t + \phi)\}^2 + (1/2)k\{A \cos(\omega t + \phi)\}^2 \\
 &= (1/2)kA^2 = (1/2)m\omega^2 A^2
 \end{aligned} \tag{1}$$

である．巨視的な固体結晶に対する単純なモデルとして， N 個の調和振動子の集合を考える．これは Einstein の固体結晶モデルである． n を原子の数とすると，考えるべき振動子の数は $N=3n$ である．各調和振動子は量子論的な離散的エネルギー状態を持つ．

6-2-1) Schrödinger 方程式と 調和振動子の量子状態

一般に，古典論での 1 粒子の全エネルギー E は，

$$\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 + V(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = E \tag{2}$$

で，これは解析力学のハミルトン関数 $H(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ に一致し，1 粒子の運動量ベクトル \mathbf{p} と位置ベクトル \mathbf{r} の関数である．

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = E \tag{3}$$

古典論の定常運動の問題を量子論の問題に移行させ，Schrödinger 方程式を得る規則（正準量子化の方法）が知られている^{4 3, 4 4, 4 5}．この規則の第一ステップは，ハミルトン関数 $H(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ の運動量ベクトル \mathbf{p} を，

$$\mathbf{p} \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla = \frac{\hbar}{i} \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \tag{4}$$

と演算子に変えることである． $\hbar = h/(2\pi)$ で， h は Planck 定数である．(3)を(4)を用いて書き直すと，

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(\mathbf{r}) = E \quad (5)$$

となる。

次のステップは、この両辺に波動関数 $\phi(\mathbf{r})$ を右側から掛けることである。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V(\mathbf{r})\right]\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (6)$$

が得られる。以上の手続きから、「一粒子定常状態に対する Schrödinger 方程式」

が得られる。 $\Delta \equiv \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}, \frac{\partial^2}{\partial y^2}, \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \equiv \nabla^2$ と表記できるので、(6) はラプラス演算子

(Δ) 又は、ナブラ演算子の 2 乗 (∇^2) を用いて簡単に表記出来る。ラプラス演算子 (Δ) を使えば、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})\right]\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (7)$$

である。更に簡略して表記することも出来る。それは、(3) $H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) = E$

で、ハミルトン関数の引数としての \mathbf{p} に直接(4)を代入して、ハミルトン関数自体を演算子としてしまうことである。

$$H\left(\frac{\hbar}{i}\nabla, \mathbf{r}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r}) \equiv \hat{H} \quad (8)$$

演算子としてのハミルトン関数 (Hamiltonian) であること示す為に、 \hat{H} と表記

する。これより、1 粒子に対する「時間に依存しない Schrödinger 方程式」は

$$\hat{H}\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (9)$$

と書ける。

もし、「一粒子定常状態に対する Schrödinger 方程式」に限定せず、時間にも依存する「一般的な Schrödinger 方程式」を求めるには、(3)の古典力学の方程式で、

次の正準量子化手続き, $E \rightarrow -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t}$, を更に採用する. 波動関数には時間変数

として加わるが, (8)はそのまま成立するとして, $H(\frac{\hbar}{i} \nabla, \mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \equiv \hat{H}$

である. (9)は

$$\hat{H}\phi(\mathbf{r}, t) = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t}.$$

となる. $-(1/i) = -(i/i^2) = i$ であるから,

$$\hat{H}\phi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (9')$$

これが, (3)の古典力学の方程式の正準量子化から得られる「一般的な Schrödinger 方程式」である. 波動関数が, 位置座標変数と時間変数に分離出来る場合,

$$\phi(\mathbf{r}, t) = \phi(x, y, z, t) = u(x, y, z) \cdot T(t),$$

である. これを(9')に代入すると, $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r})$ は位置座標に関する演算子

であるから, (9')の左辺側は $\hat{H}(u \cdot T) = T \cdot \hat{H}u$ となる. 右辺側は, 時間の偏微分であるから,

$$i\hbar \cdot [\partial \phi(\mathbf{r}, t) / \partial t] = i\hbar \cdot [\partial(uT) / \partial t] = i\hbar \cdot u \cdot [\partial T / \partial t]$$

である. この左右両辺を $\phi(x, y, z, t) = u(x, y, z) \cdot T(t)$ の積で割ると,

$$\frac{1}{u(x, y, z)} \hat{H}u(x, y, z) = \frac{i\hbar}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} = E = \text{const.}$$

左辺は座標変数のみ, 右辺は時間変数のみであるから, 両者は定数でなければならない. 右辺側の等式からは,

$$\frac{i\hbar}{T(t)} \frac{\partial T(t)}{\partial t} = E \quad \rightarrow \quad \frac{dT(t)}{dt} = -\frac{iE}{\hbar} \cdot T(t)$$

との方程式が得られる. これは, $T(t) = A \cdot \exp(-iEt/\hbar)$ であることを意味する.

一方、左辺側の等式は、 $u(x,y,z) \rightarrow \phi(x,y,z) = \phi(\mathbf{r})$ とすることで、(9)の「時間に依存しない Schrödinger 方程式」が得られる。従って、「時間に依存しない Schrödinger 方程式」を問題にできるとは、

$$\phi(x,y,z,t) = u(x,y,z) \cdot \exp(-iEt/\hbar)$$

のように、位置変数と時間変数が分離出来る解が、(9')「一般的な Schrödinger 方程式」を満たしている場合である。

1 個の古典論的調和振動子の場合、(8), (9)において、

$$\Delta \rightarrow \frac{d^2}{dx^2}, \quad V(\mathbf{r}) \rightarrow (1/2)kx^2 = (1/2)m\omega^2 x^2 \quad (10)$$

と置き換えれば良い。具体的な「時間に依存しない Schrödinger 方程式」は、

$$[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{m}{2} \omega^2 x^2] \phi(x) = E \phi(x) \quad (11)$$

となる。書き直せば、

$$\frac{d^2 \phi(x)}{dx^2} + [\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{m^2 \omega^2 x^2}{\hbar^2}] \phi(x) = 0 \quad (11')$$

である。この方程式の解は、離散的なエネルギー固有値(E_n)とこれに対応する波動関数(ϕ_n)を与える。離散的なエネルギー固有値(E_n)は、

$$E_n = (\frac{1}{2} + n)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (12)$$

である。 $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ が量子数に当り、1 振動子の量子状態、即ち、1 振動子の微視的状态を指定する。波動関数(ϕ_n)の方は、エルミート(Hermite)の多項式を用いて表現されるが、ここでの議論では、離散的な固有値だけを利用すれば十分であるので、波動関数(ϕ_n)の記述は省略する。

(12)によれば、 $n=0$ の最低のエネルギーであっても、 $E_0 = (1/2)\hbar\omega = (1/2)h\nu$ であり、その最低エネルギーは0ではない。これは零点エネルギーと呼ばれる。 ν は調和振動子の固有振動数である。 $\hbar\omega = (h/2\pi)\omega = h \cdot (\omega/2\pi) = h\nu$ の関係にあり、これはエネルギーの次元を持つ。また、(12)から、 $E_{n+1} - E_n = \hbar\omega = h\nu$ であり、エネルギー準位は等間隔であることが判る。一般に n の上限には制限は無いが、有限温度との条件があると無限大にはなれない。次に、(12)の結果を用いて、 N 個の振動子の集合体全体（結晶）での量子状態を考える。

6-2-2) N 個の振動子集合体での量子状態

「巨視的結晶＝独立に運動する N 個の調和振動子の集合体」として、その量子状態を考えるには、各振動子がどのような「1 粒子量子状態」にあるかを指定すれば良い。(12)の n の値を N 個の振動子に対して指定する。既に指摘したように、巨視的結晶の各原子は、各格子点のラベル(l, m, n)である整数の組によって相互に区別出来る。だから、振動子にも1, 2, 3, ...とラベルを付けて、これらを区別することができるはずである。例えば、 i 番目の原子の x 方向, y 方向, z 方向の熱振動の変位を記述するには、3 個の振動子が必要である。そのような j 番目の振動子の「1 振動子の量子数」を n_j として、 N 個の「1 振動子の量子数」の一組、

$$(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) \quad (13)$$

が一つの量子状態である。これが一つの微視的状态を指定する。(13)の量子状態の全エネルギーを $E(n_1, n_2, \dots, n_N)$ と表記すると、その値は(12)を用いて

$$\begin{aligned}
E(n_1, n_2, \dots, n_N) &= \left(\frac{1}{2} + n_1\right)h\nu + \left(\frac{1}{2} + n_2\right)h\nu + \dots + \left(\frac{1}{2} + n_N\right)h\nu \\
&= \frac{1}{2}Nh\nu + (n_1 + n_2 + \dots + n_N)h\nu
\end{aligned} \tag{14}$$

である．異なる $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N)$ の組は異なる量子状態を表す．(14)の右辺で考えると，異なる量子状態でも，第一項の零点エネルギーの N 個の和 $\left(\frac{1}{2}Nh\nu = \frac{1}{2}N\varepsilon_0\right)$ は常に一定である． N は与えられた振動子（原子）の個数， $h\nu = \hbar\omega = \varepsilon_0$ は前提とする振動子の固有振動数にプランク定数を掛けたもので，隣り合う量子レベルのエネルギー差である．量子状態の違いにより変化するの
は第二項の「1 振動子の量子数」の和である．この和を M を用いて

$$M = (n_1 + n_2 + \dots + n_N) \tag{15}$$

とすると，第二項は，

$$(n_1 + n_2 + \dots + n_N)h\nu = M\varepsilon_0$$

である． $\left(\frac{1}{2}Nh\nu = \frac{1}{2}N\varepsilon_0\right)$ の一定エネルギーだけずらした全エネルギーを

$$E^*(n_1, n_2, \dots, n_N) \equiv E(n_1, n_2, \dots, n_N) - \frac{1}{2}N\varepsilon_0 \tag{16}$$

とすると，量子数の組は元の全エネルギーと 1 対 1 に対応し，

$$E^*(n_1, n_2, \dots, n_N) = (n_1 + n_2 + \dots + n_N)\varepsilon_0 = M\varepsilon_0 \tag{17}$$

と表現出来る． $h\nu = \hbar\omega = \varepsilon_0$ は，補正した全エネルギー E^* を測る際の単位のエネルギーである． $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N)$ の組み合わせは異なっても，即ち，結晶全体の量子状態は異なっても， $M = (n_1 + n_2 + \dots + n_N)$ が同一である場合は多数あるはずである．その総数を $W_N(M)$ をすると，これは，図 6-1 に示すように，「全部で M 個の同一の区別出来ない玉を，区別出来る N 個の入れ物に分配する場合

の数」と同じである⁵⁾。

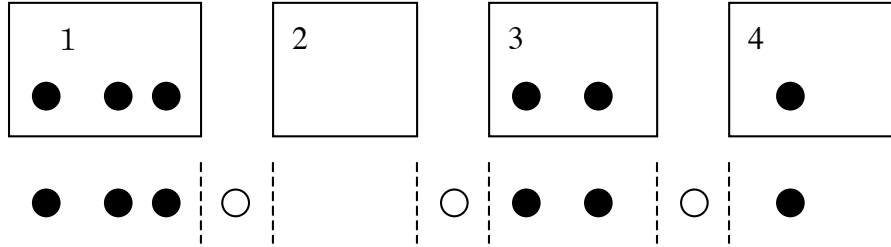


図 6-1. 全部で $M=6$ 個の同一の黒玉を，区別出来る $N=4$ 個の箱に分配する場合の数の求め方．分配されている黒玉を取り出し，横に並べる．ただし，隣の箱の玉を並べる時には，必ず，白玉一個を加える．そして，黒玉と白玉の並べ方を数える．

図 6-1 の下段に示した黒玉・白玉の並びを考えれば，黒玉は全部で M 個，白玉は容器の境界の数に一致し $(N-1)$ 個ある．全部で $(M+N-1)$ 個の玉がある．もし，全ての玉が区別できるなら，並べ方は $(M+N-1)!$ であるが，実際は黒玉どうし，白玉どうしは区別できないから， $(N-1)!M!$ で割る必要がある．

$$W_N(M) = \frac{(M+N-1)!}{(N-1)!M!} \quad (18)$$

これが， $M = (n_1 + n_2 + \dots + n_N)$ を満足する異なる $(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N)$ 量子状態の総数，微視的状态の総数である．別の言い方をすれば， $E = M\varepsilon_0 + (1/2)N\varepsilon_0$ の関係があるので， $W_N(M)$ の M を指定することは，エネルギー E を指定することである．だから，ある E を指定した場合，この状態を説明出来る量子状態の総数が $W_N(M)$ である．

6-2-3) 等確率の原理と Boltzmann の関係式

1 モルのオーダー (10^{23} 個) の原子からなる巨視的な結晶を考えた時, (18) の $W_N(M)$ は莫大な微視的状态数となるので, その自然対数を取って考え, スターリングの近似, $n \gg 1$ に対して $\ln(n!) \approx n(\ln n - 1)$ を用いる.

$$\begin{aligned}\ln W_N(M) &= \ln \frac{(M+N-1)!}{(N-1)!M!} \\ &\approx (M+N-1)\{\ln(M+N-1)-1\} - (N-1)\{\ln(N-1)-1\} - M\{\ln M-1\}\end{aligned}$$

となる. しかし, N 自体も莫大な数であるので, $N-1 \approx N$ を使うと,

$$\begin{aligned}&\approx (M+N)\{\ln(M+N)-1\} - N\{\ln N-1\} - M\{\ln M-1\} \\ &= (M+N)\ln(M+N) - N\ln N - M\ln M \\ &= N\left[1 + \frac{M}{N}\right]\ln(M+N) - \ln N - \left(\frac{M}{N}\right)\ln M\end{aligned}$$

第一項の $\ln(M+N)$ は, $\ln(M+N) = \ln\left[N\left(1 + \frac{M}{N}\right)\right] = \ln N + \ln\left(1 + \frac{M}{N}\right)$ と書けるから,

$$\begin{aligned}&= N\left[1 + \frac{M}{N}\right]\ln N + \left(1 + \frac{M}{N}\right)\ln\left(1 + \frac{M}{N}\right) - \ln N - \left(\frac{M}{N}\right)\ln M \\ &= N\left[\left(\frac{M}{N}\right)\ln N + \left(1 + \frac{M}{N}\right)\ln\left(1 + \frac{M}{N}\right) - \left(\frac{M}{N}\right)\ln M\right] \\ &= N\left[1 + \frac{M}{N}\right]\ln\left(1 + \frac{M}{N}\right) - \left(\frac{M}{N}\right)\ln\left(\frac{M}{N}\right).\end{aligned}$$

結局, 全エネルギー $E(n_1, n_2, \dots, n_N) = M\varepsilon_0 + \frac{1}{2}N\varepsilon_0$ を満足する微視的状态数は,

その自然対数が,

$$\ln W_N(M) = \ln \frac{(M+N-1)!}{(N-1)!M!} \approx N\left[1 + \frac{M}{N}\right]\ln\left(1 + \frac{M}{N}\right) - \left(\frac{M}{N}\right)\ln\left(\frac{M}{N}\right) \quad (19)$$

である. M と N が同程度の莫大な数と考えれば ($M/N \approx 1$), 大まかな数値として

$$\ln W_N(M) \approx N \cdot (2\ln 2) \approx N$$

で、 $\ln W_N(M)$ は巨視的結晶を構成する原子数 $n=N/3$ と同じ程度の数である。従って、 $W_N(M)$ 自体は e^N のオーダーの莫大な数である。

そこで、統計力学では「等確率の原理」と呼ばれる次の仮定を採用する：

「巨視的な孤立系の全エネルギーは一定で、十分な長い時間で考えると、

実現可能な量子状態は全て等しい確率で実現する。」 (20)

これは、熱平衡状態にある孤立系のエネルギーのことを述べていることに注意

して、この原理を受け入れる。全エネルギー $E(n_1, n_2, \dots, n_N) = M\varepsilon_0 + \frac{1}{2}N\varepsilon_0$ を満足する微視的状态の総数は $W_N(M)$ であるから、それぞれの微視的状态の実現確率は等しく、個々の微視的状态(j)の実現確率 $p_j(N, M)$ は、

$$p_j(N, M) = \frac{1}{W_N(M)} \quad (21)$$

となる。当然ではあるが、すべての $p_j(N, M)$ の和は 1 である。

$$\sum_j p_j(N, M) = W_N(M) \cdot \frac{1}{W_N(M)} = 1 \quad (22)$$

すぐ後に述べるように、その結果、「熱力学のエントロピーは微視的状态の総数 W の自然対数に比例する」との Boltzmann の関係式

$$S = k_B \ln W \quad (23)$$

が得られる。この比例定数は Boltzmann 定数、 $k_B = 1.380658 \times 10^{-23} (J/K)$ 、である。

無次元量の $\ln W$ を、次元 $[J/K]$ の物理量である熱力学エントロピー対応させるには、比例定数が $[J/K]$ の次元を持たねばならない。熱力学のエントロピーは示量状態量であるから、通常、我々は $[J/K/mol]$ の単位を用いて表現している。(23)

は物質量を 1 原子当たりで考えた場合の次元 $[J/K]$ となっているが、通常の $[J/K/mol]$ 単位の値に直すには、アボガドロ数 $N_A = 6.0221367 \times 10^{23} (1/mol)$ を掛け

れば良い。

「等確率の原理」を仮定すると、なぜ Boltzmann の関係式(23)となるのか？ これを考えよう。それには、熱力学的平衡論のエントロピーの定義に戻るのではなく、「情報」のエントロピーを考える方が判り易い。これは Boltzmann のもとの考え方でもある。下の表 1 は、四つのサイコロでの、1, 2, 3, 4, 5, 6 の目がでる確率を示している。サイコロ-A は普通のサイコロで、6 つの異なる目が等確率で出る。サイコロ-B, C, D はイカサマ賭博用のサイコロである。普通のサイコロに比べて、それぞれ、2 の目、5 の目、1 の目が出やすい。サイコロ-D では「1 の目が出やすい」ではなくて、1 の目しか出ない。

表 1. 四つのサイコロに対する情報(information)のエントロピーSI の比較.

P_i (i の目の確率)	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	SI
サイコロ-A (等確率)	1/6	1/6	1/6	1/6	1/6	1/6	+1.79
サイコロ-B (2 が出やすい)	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	+1.50
サイコロ-C (5 が出やすい)	0.1	0.1	0.1	0.05	0.6	0.05	+1.30
サイコロ-D (1 しかでない)	1	0	0	0	0	0	0

事象 i の生起確率 P_i が与えられている時（もちろん、確率 P_i は、何れかの事象が起こるのは間違いないから、 $\sum_i P_i = 1$ を満足している必要がある）、情報 (information) のエントロピー SI を(24)のように定義し、その確率システムの不確実性（デタラメさ、無秩序性）の程度を表現する量と考える。

$$SI = -\sum_i P_i \ln P_i. \quad (24)$$

$\ln P_i \leq 0$ だから、負符号を付けて全体を正または 0 の値にしている。

表 1 の最後の列には、4 種のサイコロの情報エントロピー SI 値を掲げてある。
 $A > B > C > D$ の順で SI 値は低下し、不確実性（デタラメさ、無秩序性）が低下する順序を表現している。等確率を与える通常のサイコロ-A は**最大の不確実性**を持つ。2 の目が出やすい B は A より小さな情報エントロピー SI を持つ。サイコロ-C では 5 の目が出やすい。C で 5 の目が出るのは、B で 2 の目が出るよりは確実性がある。従って C は B より小さな情報エントロピー SI 値を示す。1 の目しか出ないサイコロ-D はもはや確率論的ではなく決定論である。この情報エントロピー SI は 0 で、デタラメさはなく、最低の値 0 である。

等確率の場合が**最大の不確実性**（デタラメさ、無秩序性）を示し、どの目ができるかについての確かな情報はなく、**最小の情報量**しか与えない。一方、1 の目しか出ないサイコロ-D の“不確実性”は最小で 0 であり、どの目ができるかの情報は 1 の目しかでないので最大である。サイコロ-A のような等確率の場合が、最大の情報エントロピー SI を与えることを以下で確認しよう。

$i = 1, 2, 3, \dots, n$ の離散事象に対して P_i が与えられており、 $\sum_{i=1}^n P_i = 1$ との条件は常に満たしている。故に $SI = -\sum_i P_i \ln P_i$ は、 λ を定数として、

$$SI = -\sum_{i=1}^n P_i \ln P_i + \lambda(1 - \sum_{i=1}^n P_i)$$

とできる。条件付きの極値問題は、これを P_i で微分した結果を 0 と置くことで、SI の極値条件が得られる。Lagrange の未定乗数法（付録 6）の応用である。

$$\frac{\partial SI}{\partial P_i} = -[\ln P_i + 1] - \lambda = 0$$

である． $\ln P_i = -(1 + \lambda)$ で， λ は定数だから， $P_i = e^{-(1+\lambda)}$ も定数で， 事象 i の違いによらない． 等確率を意味する． $\sum_{i=1}^n P_i = 1$ より $\sum_{i=1}^n e^{-(1+\lambda)} = 1$ であるから，

$$P_i = e^{-(1+\lambda)} = 1/n$$

である． サイコロ A では $n=6$ である． この等確率で実現する SI の極値は，

$$\frac{\partial^2 SI}{\partial P_i^2} = -\frac{1}{P_i} < 0$$

であるから， これは極大値（最大値）である． 不確実性（デタラメさ， 無秩序さ）の尺度であるエントロピーは， 等確率の条件のもとで最大値となる．

(21)の微視的状态の実現確率も， 事象 i の生起確率 P_i と同じように考えれば良い． Boltzmann は， 熱力学エントロピー S を (24)と同様に，

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \quad (25)$$

と考えた． ただし， 熱力学的エントロピーと合致するように， 比例係数を持ち込んでいる． 等確率の各微視的状态の実現確率 $p_j(N, M) = \frac{1}{W_N(M)}$ (21)を(25)に代

入すると， $i(=j) = 1, 2, 3, \dots, W_N(M)$ についての和を取ることに注意して，

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i = -k_B \sum_j \frac{1}{W_N(M)} \ln \left[\frac{1}{W_N(M)} \right] = k_B \ln[W_N(M)] \quad (26)$$

となる． この結果は(23)の Boltzmann の関係式の具体例になっている． この熱力学的エントロピーは， 各微視的状态が等確率で実現するとの条件の下での最大値である．

Boltzmann が考えた「エントロピーの法則を確率計算と結びつけること」とは， 実は， 今日の情報のエントロピーの議論⁴⁰⁾ そのものである． (26) で第一と第

二の等式を省き、第三の等式のみを残したものが、(23)の Boltzmann の関係式 $S = k_B \ln W$ である。この関係式は、Boltzmann よりも Planck が積極的に主張したものである^{10, 18)}。もともと「熱力学第二法則のエントロピーを確率計算と結びつけること」に反対であった Planck の心情をここに見ることが出来る。「(26) は、全エネルギーを $E(n_1, n_2, \dots, n_N) = M\epsilon_0 + \frac{1}{2}N\epsilon_0$ と指定した時、巨視的結晶の全微視的総数 $W_N(M)$ と熱力学的エントロピー S の関係を示している」と理解することは、Planck 流の Boltzmann の関係式の理解としては正しい。しかし、エントロピーは「不確実性の尺度の極大値（最大値）」であり、それ自体が本来的に確率論的・統計学的性格を持っている。Planck 流の理解では、この重要な特徴を見逃してしまうことになりかねない。本来は熱力学第二法則もこのような観点から理解すべきであろう。これに関する議論は **6-2-5, -6)** で補足する。

6-2-4) 結晶のエントロピーから求めるエネルギーと熱容量の理論式

(15), (16)の関係から、 $E(n_1, n_2, \dots, n_N) = M\epsilon_0 + \frac{1}{2}N\epsilon_0$ であり、 M を E で表すことができるので、その結果を(26)右辺に代入すれば、 S を E で表現出来ることになる。 $M = E/\epsilon_0 - (1/2)N$ だから $\frac{M}{N} = \frac{E}{N\epsilon_0} - \frac{1}{2}$ であり、これを(26)右辺に代入すると、

$$\begin{aligned} S(E) &= k_B \ln W_N(M) \approx k_B N \left[\left(1 + \frac{M}{N}\right) \ln \left(1 + \frac{M}{N}\right) - \left(\frac{M}{N}\right) \ln \left(\frac{M}{N}\right) \right] \\ &\approx k_B N \left[\left(\frac{E}{N\epsilon_0} + \frac{1}{2}\right) \ln \left(\frac{E}{N\epsilon_0} + \frac{1}{2}\right) - \left(\frac{E}{N\epsilon_0} - \frac{1}{2}\right) \ln \left(\frac{E}{N\epsilon_0} - \frac{1}{2}\right) \right] \quad (27) \end{aligned}$$

である。一方、§5 の (5-5) に示したように、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, n_i} = 1/T$$

である．この場合は $E=U$ であるから， $dS/dE = 1/T$ であり，(27)の両辺を E で微分したものが $1/T$ に等しいことになる．

$$dS/dE = 1/T = \left(\frac{k_B}{\epsilon_0}\right) \left[\ln\left(\frac{E}{N\epsilon_0} + \frac{1}{2}\right) - \ln\left(\frac{E}{N\epsilon_0} - \frac{1}{2}\right) \right]$$

これは次のように書き直すことができる．

$$\frac{E + (1/2)N\epsilon_0}{E - (1/2)N\epsilon_0} = \exp[\epsilon_0/(k_B T)]$$

これより，(内部)エネルギーが温度の関数として次のように定まる．

$$U(T) = E(T) = \frac{1}{2}N\epsilon_0 + \frac{N\epsilon_0}{\exp[\epsilon_0/(k_B T)] - 1}. \quad (28)$$

結晶の原子数を n とする時，調和振動子数 $N=3n$ であるから，原子数 n を使う時は， $N \rightarrow 3n$ と置き換えれば良い．

$$U(T) = E(T) = \frac{3n\epsilon_0}{2} + \frac{3n\epsilon_0}{\exp[\epsilon_0/(k_B T)] - 1} \quad (29)$$

(内部)エネルギーの温度微分が熱容量であるから，(29)から熱容量の理論式が得られる．この場合は，平均変位が 0 で熱膨張を示さない調和振動子を使っているため，定積熱容量に相当する．

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{N(\epsilon_0)^2}{k_B T^2} \frac{\exp[\epsilon_0/(k_B T)]}{\{\exp[\epsilon_0/(k_B T)] - 1\}^2}. \quad (30)$$

これが，結晶の Einstein モデルが与える定積熱容量の理論式である．調和振動子数 N ではなく，原子数 n を使う時は，やはり， $N \rightarrow 3n$ と置き換えれば良い．

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{dE}{dT} = \frac{3n(\epsilon_0)^2}{k_B T^2} \frac{\exp[\epsilon_0/(k_B T)]}{\{\exp[\epsilon_0/(k_B T)] - 1\}^2} \\ &= 3nk_B [\epsilon_0/(k_B T)]^2 \cdot \frac{\exp[\epsilon_0/(k_B T)]}{\{\exp[\epsilon_0/(k_B T)] - 1\}^2}. \end{aligned} \quad (31)$$

このようにして、結晶集合体の微視的状态の総数 $W_N(M)$ と Boltzmann の関係式を用いて $S(E)$ を求め、(内部)エネルギーと熱容量を温度の関数として求めることができる。特に(31)は重要な意味がある。定圧熱容量 C_p は直接の実験値で、これに熱膨張係数 α と圧縮率 κ を用いる補正を行うと、実験値としての定積熱容量 C_v が得られる (§ 5 の(5-7) 式 $C_v = C_p - TV\alpha^2/\kappa$ による)。 (31) は実験値との直接対比を可能にする。

$\varepsilon_0 = h\nu = \hbar\omega$ は量子化されている単位のエネルギーを表す定数である。これは Einstein モデルの調和振動子の固有振動数で決まる値だから、 $\varepsilon_0 = h\nu_E = \hbar\omega_E$ と書こう。 ε_0 と $k_B T$ はともにエネルギーを表すので、両者の比は無次元量となり、

$$\frac{\varepsilon_0}{k_B T} = \frac{h\nu_E}{k_B T} = \frac{h\nu_E/k_B}{T} = \theta_E/T$$

である。Einstein モデルの特性温度を $\theta_E \equiv h\nu_E/k_B$ と定義しておくとも便利である。

(31)は

$$C_v = 3nk_B(\theta_E/T)^2 \cdot \frac{\exp(\theta_E/T)}{\{\exp(\theta_E/T) - 1\}^2} \quad (32)$$

となる。高温状態は $(\theta_E/T) \rightarrow 0$ を意味するので、 $\exp(\theta_E/T) \approx 1 + (\theta_E/T) + \dots$ を使くと、(32)は

$$C_v \approx 3nk_B(\theta_E/T)^2 \cdot \frac{1 + (\theta_E/T)}{(\theta_E/T)^2} \approx 3nk_B$$

となる。この結果は、§ 1 で述べた高温での固体のモル熱容量について知られている Dulong-Petit の法則と一致している。

しかし、Dulong-Petit 則は低温領域では成立せず、実験結果からすると、低温領域では $C_v \propto T^3$ で 0 に漸近する。(32)で $T \rightarrow 0$ の状態を考えよう。この時

$(\theta_E/T) \rightarrow \infty$, $\exp(\theta_E/T) \rightarrow \infty$ であるから、 $\exp(\theta_E/T) \gg 1$ に注意すると

$$C_V = 3nk_B(\theta_E/T)^2 \cdot \frac{\exp(\theta_E/T)}{\{\exp(\theta_E/T) - 1\}^2} \approx 3nk_B(\theta_E/T)^2 \cdot \frac{1}{\exp(\theta_E/T)} \rightarrow 0$$

である。これは

$$\frac{x^2}{\exp x} = \frac{x^2}{e^x} = \frac{x^2}{1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \dots} = \frac{1}{\frac{1}{x^2} + \frac{1}{x} + \frac{1}{2!} + \frac{x}{3!} + \frac{x^2}{4!} + \dots}$$

であるから、 $x \rightarrow \infty$ で $x^2/e^x \rightarrow 0$ による。

固体の熱容量が極低温で 0 に漸近することが再現できる。20 世紀の初頭では、エネルギー等分配則しか知られておらず、低温で熱容量が低下する事実は説明出来ない謎であった。後に述べるように、空洞輻射の問題から Planck(1900) はエネルギーが離散化されるとの量子論を提唱した。これは結晶熱容量の温度変化を理解する場合でも重要であることを、Einstein(1907)は明らかにした。それが(32)式である。Einstein(1905)による光電効果の説明とともに、本格的な量子力学の登場(1926)を促す成果となった。Einstein(1907)のモデルでは、 $C_V \propto T^3$ 則よりも速く 0 に漸近する。この点は後に Debye(1912)により改善され、実験結果からの $C_V \propto T^3$ 則が導出できるようになった。この問題は § 12 で議論する。

6-2-5) 小正準（ミクロカノニカル）分布と状態密度

以上の結晶を例にした議論をまず要約し、後にその内容について批判的に考えてみよう。そして、その問題点の対策を考えることにする。

巨視的結晶を独立な N 個の調和振動子 ($\varepsilon_0 = h\nu_E = \hbar\omega_E$) の集合体と考え、全エネルギー E を正整数 M を用いて、

$$E(n_1, n_2, \dots, n_N) = M\varepsilon_0 + (1/2)N\varepsilon_0$$

と指定した時、その巨視的結晶の全微視的状态の総数は

$$W_N(M) = \frac{(M+N-1)!}{(N-1)!M!}$$

である。統計力学の「等確率の原理」を承認すると、全ての微視的状态の実現確率は $P_i = 1/W_N(M)$ で相互に等しい。即ち、巨視的結晶の全エネルギーが E である時の個々の微視的状态の実現確率は $P_i = 1/W_N(M)$ である。これは孤立系としての巨視的結晶が熱平衡にある場合である。

一方、事象 i の実現確率を P_i とする時、

$$SI(= S/k_B) = -\sum_i P_i \ln P_i$$

と定義される「情報のエントロピー $SI(= S/k_B)$ 」は、その確率システムの不確実性（デタラメさ、無秩序性）を表現する正の尺度であり、一般に、 P_i が全て等しい時に最大値を示す。全エネルギーが E である巨視的結晶の場合は、

$$(S/k_B)_{\max} = -\sum_i \frac{1}{W_N(M)} \ln \left[\frac{1}{W_N(M)} \right] = \ln[W_N(M)]$$

となる。**6-2-4)** に述べた結晶の熱力学測定値との比較から、「情報のエントロピー $(S/k_B)_{\max}$ 」の S は、この巨視的結晶の全エネルギーを指定した時の熱力学エントロピー $S(E)$ と見なして良い。

$$S(E) = S_{\max} = k_B \ln[W_N(M)] \quad (33)$$

である.

しかしながら,「熱平衡にある巨視的結晶=独立な N 個の調和振動子 ($\varepsilon_0 = h\nu_E = \hbar\omega_E$) の集合体」と考えるモデルが, 厳密にどこまで現実結晶を説明にするかについては以下の注意が必要である.

i) 量子力学の不確定原理によれば, あまりにも正確にエネルギーを決めること自体に意味が無い. 測定するエネルギーの不確定さ (ΔE) とそのエネルギーを決定するための観測時間 (t) との積は

$$t \cdot \Delta E \approx h = 6.63 \times 10^{-34} (J \cdot s) \quad (34)$$

Planck 定数の程度であるとの制約がある. ΔE を 0 に接近させるには t を大きくしなければならない.

ii) 独立に運動している調和振動子の仮定は, 原子間の相互作用が変位の一次式であるとする調和近似の範囲内では適切なものである. 振動子間にはエネルギーのやり取りも許される. しかし, 原子の振動運動には僅かであっても非調和性がある⁴¹⁾. 例えば, 結晶の熱膨張の現象は非調和性を考えない限り説明出来ない. 非調和性があると離散的エネルギーは厳密には等間隔にならない.

iii) 熱平衡にある孤立系のエネルギーは一定である. しかし, これは思考上のことであって, 現実系でこれを厳密に成立させることは困難である. 巨視的結晶と外界との一切の熱的相互作用を完全に遮断することは不可能だからである. 従って, 同一の振動子が常に同一の量子数を保持し, 正確に同一のエネルギー状態にあるとは言えない. エネルギーの揺らぎ(ΔE)を考えねばならない.

i), ii), iii)の問題を考えると, エネルギーには揺らぎ(ΔE)があることを前提

にして量子状態（微視的状态）の個数を数えた方がよい。即ち、これまで量子状態（微視的状态）の総数 $W_N(M)$ としたものは、エネルギーが E と $E + \Delta E$ の間に入る量子状態（微視的状态）の総数 $W(E, \Delta E)$ と理解した方がより現実的である。巨視的結晶の量子化された離散的エネルギーは、ならして考えれば、微小な間隔 δE （オーダーとして、 $\delta E \approx h\nu/W_N(M) \approx (h\nu)e^{-N}$ ）で近似的には連続的に分布している²⁾。揺らぎエネルギー ΔE は、この微小エネルギー間隔 δE より遥かに大きい ($\Delta E \gg \delta E$) として、

$$W_N(M) \rightarrow W(E, \Delta E) = \Omega(E)\Delta E \quad (35)$$

量子状態数を数える。 $\Omega(E)$ は、状態密度 (density of states) と呼ばれる。 $\Omega(E)\Delta E$ は、 E と $E + \Delta E$ の範囲で量子状態の個数を連続関数的に数えた結果と理解する。 $W(E, \Delta E) = \Omega(E)\Delta E$ とすることで、微視的状态の確率分布関数 $f(E)$ を考えることができる。等確率の原理を承認すれば、どの微視的状态も ($E, E + \Delta E$) の範囲にある訳だから、 $f(E)\Delta E = 1$ である。これは

$$f(E)\Delta E = 1 = \frac{\Omega(E)}{W(E, \Delta E)}\Delta E \quad (36)$$

を意味する。微視的状态の確率分布関数 $f(E)$ は図 6-2 に示すように、

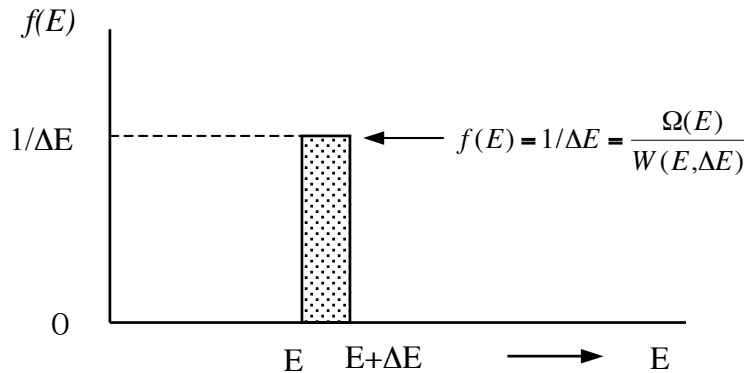


図 6-2. 微視的状态の確率分布関数 $f(E)$:
小正準（ミクロカノニカル）分布

$$(E, E + \Delta E) \text{ の範囲では, } f(E) = 1/\Delta E = \frac{\Omega(E)}{W(E, \Delta E)} \quad (37-1)$$

$$\text{この範囲外では} \quad f(E) = 0 \quad (37-2)$$

である． $f(E)$ の形は，幅が ΔE で，高さが $(1/\Delta E)$ の矩形であり，その面積は(36)の通り1に等しい．高さが等しいことが「等確率の原理」に対応する．

このように，エネルギーの揺らぎ ΔE を認め， $(E, E + \Delta E)$ の範囲内に存在する全ての量子状態（微視的状态）が等しい実現確率を持つ力学系の集合は，小正準（ミクロカノニカル）集合（microcanonical ensemble）と呼ばれる．その量子状態（微視的状态）が等しい確率で実現する確率分布が小正準（ミクロカノニカル）分布（microcanonical distribution）であり，図 6-2 に示した確率分布がこれに当る．具体例とした巨視的結晶の議論はこの小正準分布が該当する．

6-2-6) 小正準（ミクロカノニカル）分布のアンサンブル平均

一般に統計的期待値とは，離散的確率分布の場合は「実現値とその実現確率の積」の和，連続分布の場合はその積分値である（付録 3-3）．図 6-2 の小正準（ミクロカノニカル）分布関数 $f(E)$ を用いて，エネルギー E の期待値 $\langle E \rangle$ を求めてみよう．(37-1)と(37-2)から，

$$\langle E \rangle = \int_E E \cdot f(E) dE = \int_E^{E+\Delta E} E \cdot f(E) dE = E \cdot f(E) \cdot \Delta E = E \quad (38)$$

となる．同様に， $S(E)$ の期待値 $\langle S(E) \rangle$ も，

$$\begin{aligned} \langle S(E) \rangle &= \int_E S(E) \cdot f(E) dE = \int_E^{E+\Delta E} S(E) \cdot f(E) dE \\ &= S(E) \cdot f(E) \cdot \Delta E = S(E) \end{aligned} \quad (39)$$

である．こんな等式に何の意味があるのか疑問に思うかも知れないが，これは

「測定量」を考える時、大変重要な意味がある。

我々は「物理量の観測量とは、“統計的期待値”である」と考える。これは統計力学に限らず一般の測定量にもあてはまる。(38)と(39)は、そのような考え方の根拠を表現している。小正準分布に従う物理量を取り扱う場合は、その物理量の母集団に当るものとして小正準集合を考え、“実験や測定”を行うこととは、この母集団から「個々の観測量」を“抽出”すること、又は“くじ引き”のくじとして「個々の観測量」を引くことと解釈する。実験や測定の結果には、必ず、“誤差”、“バラツキ”が伴っていることを考慮した考え方である。だから、「統計事象の実現値」である「個々の観測量」にその実現確率を掛けて和をとることで“統計的期待値”を求める。この値が、一連の実験または測定の総括としての「観測量」であると考ええる。

統計力学では、このような“統計的期待値”を特に“アンサンブル平均”と呼ぶ。巨視的な物理量を、微視的状态量の特定の“確率分布”の平均値に対応させる考え方（アンサンブル理論）は、Josiah Willard Gibbs(1839~1903)によって導入された。(38)と(39)は、「観測量に相当する“ミクロカノニカル集合のアンサンブル平均”が理論値に一致する」ことを保証する重要な表現である。ミクロカノニカル分布の統計力学からは離れても、「観測量は“統計的期待値”としての“アンサンブル平均”」と考えることは同じである。§7では“正準（カノニカル）集合のアンサンブル平均”を、§9では“大正準（グランドカノニカル）集合のアンサンブル平均”を考える。“アンサンブル(anse~~m~~ble)”はフランス語の「集合」を意味する言葉で、Gibbsが統計力学に導入した。どのような確率分布であるかは、“アンサンブル”の前に置く修飾語で明示する。Gibbsは

統計力学を体系化した人物であり，Maxwell や Boltzmann とほぼ同時代の研究者でもある．§ 2-2 では，Maxwell と Boltzmann が統計力学の創始者とのべたが，Gibbs もこの創始者に加えねばならない．この 3 者が交差する状況はリンドリーの著書¹⁾に描かれている．

6-2-7) 巨視的結晶のエントロピー

巨視的結晶の全微視的状態の総数 $W_N(M)$ を，(35)の $W(E, \Delta E) = \Omega(E) \Delta E$ で置き換えると，巨視的結晶のエントロピー S を与える Boltzmann の関係式 $S = k_B \ln[W_N(M)]$ は

$$S = k_B \ln[W(E, \Delta E)] = k_B \ln[\Omega(E) \Delta E] \quad (40)$$

となり，揺らぎのエネルギー ΔE がエントロピー S の式に現れる． $\Omega(E)$ は，エネルギーが E と $E + \Delta E$ の範囲にある量子状態数を ΔE で割ったもので， ΔE 自体は揺らぎとしての微小なエネルギーある． $\Omega(E)$ は単位エネルギー当たりの量子状態数である．一方，巨視的結晶の全量子力学状態の総数は $W_N(M)$ であるから，ならして考えれば，この総数を調和振動子の単位エネルギー $\varepsilon_0 = h\nu_E = \hbar\omega_E$ で割ったものが概ね $\Omega(E)$ であると考えて良い．故に，

$$\Omega(E) = W_N(M) / \varepsilon_0. \quad (41)$$

従って，(40)の $\Omega(E) \Delta E$ は

$$\Omega(E) \Delta E = \Omega(E) \varepsilon_0 (\Delta E / \varepsilon_0) = W_N(M) \cdot \Delta E / \varepsilon_0$$

と書けるから，(40)は次のように表現出来る．

$$S = k_B \ln[\Omega(E) \Delta E] = k_B \ln[\Omega(E) \varepsilon_0] + k_B \ln\left(\frac{\Delta E}{\varepsilon_0}\right)$$

$$= k_B \{ \ln[W_N(M)] + \ln\left(\frac{\Delta E}{\varepsilon_0}\right) \} \quad (42)$$

第一項は(33)のエントロピーの表現と全く同じである． (19)についての議論から，オーダーとして $M \approx N$ であるなら， $\ln W_N(M) \approx N$ である． 第二項の $\ln(\Delta E / \varepsilon_0)$ については， エネルギーの揺らぎは十分に小さい ($\Delta E \ll N\varepsilon_0$) と考えることができるので²⁾， $\ln(\Delta E / \varepsilon_0) \ll \ln N$ である． これは 第一項の $\ln W_N(M) \approx N$ に比べて遥かに小さいので， 第一項に対して第二項は無視しても良いことになる．

$$S = k_B \ln[\Omega(E)\Delta E] = k_B \{ \ln[W_N(M)] + \ln\left(\frac{\Delta E}{\varepsilon_0}\right) \} \approx k_B \ln[W_N(M)] \quad (43)$$

このように， $W(E, \Delta E) = \Omega(E)\Delta E$ として状態密度を使うと， 不確定な揺らぎのエネルギー ΔE がエントロピー S の式に現れる． しかし， S には実質的な影響を全く与えない． 揺らぎのエネルギー ΔE の存在を認め， エネルギー間隔が必ずしも等間隔にならないこと， などに対応する為に，

$$W_N(M) \rightarrow W(E, \Delta E) = \Omega(E)\Delta E \quad (33)$$

と変更し， 状態密度 $\Omega(E)$ を導入した． これはエントロピーの表現式には影響しない． しかし， $\Omega(E)$ 自体は以後の議論では頻繁に使用される． 次に， もう一つ例， 「理想気体」 の量子状態数（微視的状态数）を考えよう．

6-3) 理想気体の量子状態

もう一つの例として、立方体容器内の希薄な理想気体の量子状態を考える。
この容器には N 個の同種気体粒子があるとする。まずは、1 粒子に対する「時間に依存しない Schrödinger 方程式」を考える。これは、6-2-1) の (7)–(9) で述べたように、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})\right]\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (7)$$

である。問題を簡単にする為に、まず、1 次元の長さ L の“箱”の内部に 1 個の自由粒子が存在するとして、その量子状態を考える。 $V = L^3$ の立方体内での 1 個の自由粒子の量子状態、 N 個の自由粒子の量子状態、についてはその後で考える。

6-3-1) 1 次元の“箱”の 1 個の自由粒子とその Schrödinger 方程式

一次元における自由粒子の定常運動であるから、運動方向を x に取ると、(7) の 1 粒子に対する「時間に依存しない Schrödinger 方程式」は、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right]\phi(x) = E\phi(x) \quad (44)$$

である。その 1 個の粒子は 1 次元の長さ L の“箱”の内部だけで定常運動する
と考えるので、 $V(x)$ としては「深さが無限大の井戸型ポテンシャル」(図 6-3)
を考える。

$$\begin{aligned} V(x) &= 0 & (0 < x < L) \\ &= \infty & (x \leq 0, x \geq L) \end{aligned} \quad (45)$$

であるから、「時間に依存しない Schrödinger 方程式」は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi}{dx^2} = E\phi \quad (0 < x < L) \quad (46-1)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi}{dx^2} + V_0\phi = E\phi \quad (V_0 = \infty; x \leq 0, x \geq L) \quad (46-2)$$

となる．

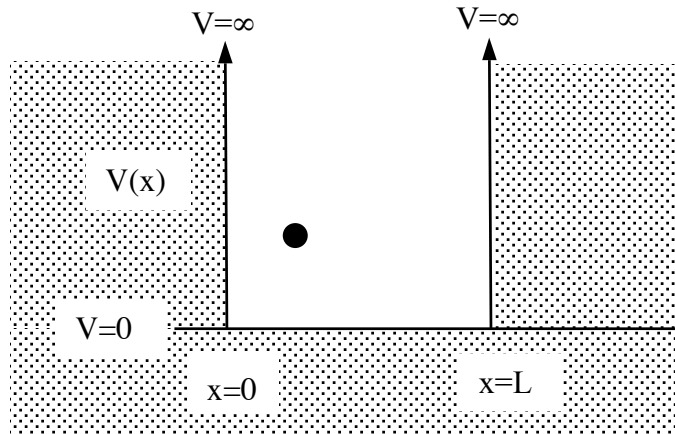


図 6-3．深さが無限大の井戸型ポテンシャルと
その内部に存在する 1 個の粒子

前節の調和振動子の議論では、「量子力学における波動関数」に関する前提について細かな説明を省略しても、大まかな説明は可能であった．しかし、この例では省略出来ないので、以下では、A), B), C), D) としてこれらの前提を援用する．最初の前提が次の A)である．

A) : 「波動関数の振幅の二乗 $\phi^* \phi = |\phi|^2$ は粒子存在確率を意味する」

から、粒子は領域 $0 < x < L$ に封じ込まれて存在する．しかし、 $x \leq 0$, $x \geq L$ の領域には存在しない．だから

$$\phi(x) = 0 \quad (x \leq 0, x \geq L) \quad (47)$$

である．さらに、

B) : 「量子力学の波動関数は 1 価連続でなければならない」

ので、境界 $x=0$, $x=L$ でもこれが成立する必要がある。これより、 $x=0$, $x=L$ の両端では、波動関数は

$$\phi(0)=0, \quad \phi(L)=0 \quad (48)$$

となる。(46-1)の方程式は、 $\frac{d^2\phi}{dx^2} = -(\frac{2mE}{\hbar^2})\phi$ となるから、

$$k^2 \equiv \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (49)$$

として、

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -k^2\phi(x) \quad (50)$$

である。単振動の方程式である。この一般解は、 A と B を任意の定数として、

$$\phi(x) = A \cdot \sin(kx) + B \cdot \cos(kx) \quad (51)$$

で与えられる。(48)の $x=0$ に対する条件から、(51)は

$$\phi(0) = A \cdot \sin(0) + B \cdot \cos(0) = B = 0$$

であり、

$$\phi(x) = A \cdot \sin(kx) \quad (52)$$

である。一方、(48)の $x=L$ に対する条件から、

$$\phi(L) = A \cdot \sin(kL) = 0 \quad (53)$$

でなければならない。もし $A=0$ なら、 $0 < x < L$ で $\phi(x)=0$ となる。 $|\phi|^2=0$ は、ポテンシャル井戸の内部に粒子が存在しないことを意味する。これは題意と矛盾するので、 $A=0$ は採択出来ない。 $A \neq 0$ で(53)を満足するのは、 $kL = n\pi$ で、 $n=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ の場合となる。しかし、 $n=0$ の場合は $|\phi|^2=0$ となり、 $A=0$ の場合と同じ結果になるので採用出来ない。 $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ となる。しかしながら、量子力学では、

C) : 「波動関数 ϕ は、位相が θ だけずれた波動関数 $\phi \cdot e^{i\theta}$ と同じ状態を表す」
と理解するので、 $n = 1, 2, 3, \dots$ を採用すると、 $n = -1, -2, -3, \dots$ は、(52) で
符号が反対の位相が π だけずれた波動関数を与える。この二つは同一の状態を
表すことになるので、結局は、 $n = 1, 2, 3, \dots$ のみを採用すれば良いとなる。

$$k = \frac{n\pi}{L} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (54)$$

である。従って、(52) の波動関数は、

$$\phi(x) = A \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

定数 A は、次の量子力学の波動関数が満たすべき条件、

$$\text{D) : 「波動関数は規格化条件, } \int_{-\infty}^{+\infty} |\phi(x)|^2 dx = 1, \text{ を満足しなければならない}」$$

から決まる。この規格化条件は、既に援用した「量子力学における波動関数」
に関する前提 A) と繋がっている。粒子は何処かには存在のだから 1 となる。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\phi(x)|^2 dx = 1 = \int_0^L A^2 \cdot \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx = \frac{|A|^2}{2} \int_0^L [1 - \cos\left(\frac{2n\pi}{L}x\right)] dx = \frac{|A|^2 L}{2}.$$

であり、 $A = \sqrt{2/L}$ となる。

「量子力学の波動関数」に関する A), B), C), D) の前提とその背景、「正
準量子化」の議論は、量子力学・量子化学のテキスト^{43, 44, 45}を参照された
い。また、少し長い記述のテキストではあるが、朝永²⁶⁾、E.シュポルスキー（玉
木英彦 他訳）³³⁾、高林³⁴⁾でも良い。E.シュポルスキーのテキストは丁寧な
実験結果の紹介がある点で面白い。

従って、波動関数は、 $0 < x < L$ の領域で、

$$\phi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right), \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (55)$$

である．一方．エネルギーは，(49)の $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$ ，(54)の $k = \frac{n\pi}{L}$ ，($n = 1, 2, 3, \dots$)

を用いて次のようになる．

$$E_n = \frac{(\pi\hbar)^2}{2mL^2} \cdot n^2, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (56)$$

量子化された1粒子エネルギーである．図6-4は，長さ L の1次元の“箱”の中の1個の自由粒子が持つエネルギー固有値とこれに対する波動関数を示す．

$n=1$ の場合が最低のエネルギー $E_1 = \frac{(\pi\hbar)^2}{2mL^2}$ であり，これは基底状態のエネルギーと呼ばれ， $n>1$ の場合は励起状態のエネルギーである．

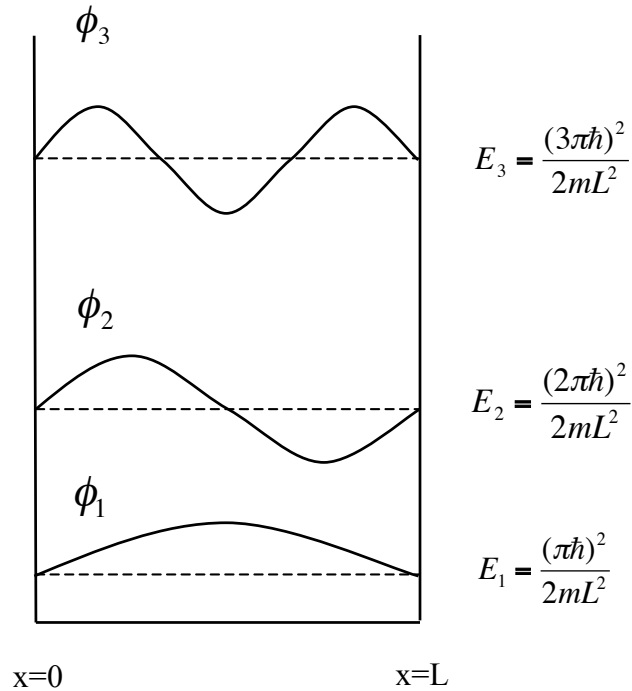


図6-4．長さ L の1次元の“箱”の中の1個の自由粒子が持つエネルギー固有値とこれに対する波動関数．

古典論的な現象との類似では，両端を固定された長さ L の弦の定常的振動が考えられる．両端での変位が0である時，可能な定常波は，その波長 (λ) の

半分の整数倍が L に等しいとの条件 $L = (\lambda/2) \cdot n$ を満足している。これより、
 $\lambda = 2L/n$ である。 2π の中に何個の波が含まれているが波数 k であるから、

$$k \equiv 2\pi/\lambda = \frac{2\pi}{2L/n} = \frac{n\pi}{L}$$

であり、これは(54)の条件に対応することが判る。

6-3-2) 一辺の長さ L の立方体中の 1 個の自由粒子

長さ L の立方体の中に 1 個の自由粒子が存在するとして、この内部ではポテンシャル $V=0$ であり、各境界面とその外では図 6-3 のような深さが ∞ の井戸型ポテンシャル $V=\infty$ とする。ただし、3次元で考えねばならないから、

$$V = V_x + V_y + V_z \quad (57)$$

とし、

$$V_x = V_y = V_z = 0 \quad (0 < x < L, 0 < y < L, 0 < z < L) \quad (57-1)$$

$$V_x = V_y = V_z = \infty \quad (\text{箱の境界面とその外部}) \quad (57-2)$$

とする。(7)の「時間に依存しない Schrödinger 方程式」は、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})\right]\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r})$$

であるから、

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + V\right]\phi(x,y,z) = E\phi(x,y,z) \quad (58)$$

である。これを解く為に変数分離型の解を仮定して、

$$\phi(x,y,z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z) \quad (59)$$

とする。これを(58)に代入して、

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(YZ\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + XZ\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + XY\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2}) + V \cdot XYZ = E \cdot XYZ \quad (60)$$

となる．この両辺を $-\frac{\hbar^2}{2m}$ で割ると，

$$YZ\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + XZ\frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + XY\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} - (\frac{2m}{\hbar^2}) \cdot V \cdot XYZ = -\frac{2m}{\hbar^2} E \cdot XYZ$$

であるが，更に両辺を(59)の $X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$ で割ると，

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} - (\frac{2m}{\hbar^2}) \cdot (V_x + V_y + V_z) = -\frac{2m}{\hbar^2} E$$

ただし(57)の $V = V_x + V_y + V_z$ を用いている．ここで， x ， y と E に関する項を左辺側， z に関する項を右辺側に集める．

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + (\frac{2m}{\hbar^2})[E - (V_x + V_y)] = -\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + (\frac{2m}{\hbar^2})V_z \quad (61)$$

となる．この両辺では変数 (x, y) と変数 z が分離されているので，左右は変数 (x, y, z) に無関係であり，ある定数に等しい．この定数を $(\frac{2m}{\hbar^2})E_z$ と置いて

みると，(61)から次の二つの方程式が得られる．

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + (\frac{2m}{\hbar^2})(E_z - V_z) = 0 \quad (62-1)$$

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + (\frac{2m}{\hbar^2})[E - (V_x + V_y)] = (\frac{2m}{\hbar^2})E_z \quad (62-2)$$

(62-2)で， x ， E ， E_z に関する項を左辺側に， y に関する項を右辺側に集めると，

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + (\frac{2m}{\hbar^2})[E - E_z - V_x] = -\frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + (\frac{2m}{\hbar^2})V_y \quad (63)$$

左辺と右辺で変数が分離されているから，両者はある一つ定数に等しく，これを $(\frac{2m}{\hbar^2})E_y$ と置くことができる．その結果，次の二つの方程式が得られる．

$$\frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + (\frac{2m}{\hbar^2})(E_y - V_y) = 0 \quad (64-1)$$

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)[E - E_y - E_z - V_x] = 0 \quad (64-2)$$

(64-2)において,

$$E = E_x + E_y + E_z, \text{ 即ち } E_x = E - E_y - E_z \quad (65)$$

とすると, (64-2) は (62-1)と(64-1)に同じ型の方程式である.

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)[E_x - V_x] = 0 \quad (66)$$

$$\frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} + \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)(E_y - V_y) = 0 \quad (64-1)$$

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)(E_z - V_z) = 0 \quad (62-1)$$

前節の一次元問題では, $\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)\phi$ の解を考えたが, (57-1)と(57-2)の無限

に深い井戸型ポテンシャル

$$V_x = V_y = V_z = 0 \quad (0 < x < L, 0 < y < L, 0 < z < L)$$

$$V_x = V_y = V_z = \infty \quad (\text{箱の境界とその外部})$$

からすると, 上記の各3式は, 一次元問題としての $\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right)\phi$, 即ち

$\frac{1}{\phi} \frac{d^2\phi}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2}\right) = 0$ と全く同じであり, 前節の結果をそのまま使えば良いことが

判る. 例えば, (66)に対しては

$$\begin{aligned} 0 < x < L \quad X_{n_x}(x) &= \sqrt{\frac{2}{L}} \cdot \sin\left(\frac{n_x\pi}{L} \cdot x\right) \\ x \leq 0, \quad x \geq L \quad X_{n_x}(x) &= 0 \end{aligned} \quad (67)$$

$$E_{n_x} = \frac{(\pi\hbar)^2}{2mL^2}(n_x)^2 \quad (n_x = 1, 2, 3, \dots)$$

(64-1), (62-1)に対しても同様である.

従って, (59)で $\phi(x,y,z) = X(x) \cdot Y(y) \cdot Z(z)$ とした「時間に依存しない Schrödinger

方程式」の解は,

$(0 < x < L, 0 < y < L, 0 < z < L)$ の箱の内部では,

$$\phi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L^3}} \cdot \sin\left(\frac{n_x \pi}{L} x\right) \cdot \sin\left(\frac{n_y \pi}{L} y\right) \cdot \sin\left(\frac{n_z \pi}{L} z\right) \quad (68)$$

箱の境界とその外部では,

$$\phi_{n_x, n_y, n_z}(x, y, z) = 0 \quad (69)$$

エネルギー固有値は, (65)の $E = E_x + E_y + E_z$ より,

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{(\pi \hbar)^2}{2mL^2} [(n_x)^2 + (n_y)^2 + (n_z)^2] \quad (70)$$

である. 立方体の体積は, $V = L^3$ であるから, $L^2 = V^{2/3}$ であり, これを使うと

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{(\pi \hbar)^2}{2mV^{2/3}} [(n_x)^2 + (n_y)^2 + (n_z)^2] \quad (71)$$

である. (n_x, n_y, n_z) の三つの量子数の組が, 立方体内に存在する 1 個の自由粒子の量子状態 (微視的状态) を指定する. $(n_x, n_y, n_z) = (1, 1, 1)$ が, 最低の $(n_x)^2 + (n_y)^2 + (n_z)^2 = 3$ の値を与えるので, これが基底エネルギー状態である.

次の励起状態は, $(n_x)^2 + (n_y)^2 + (n_z)^2 = 2^2 + 1^2 + 1^2 = 6$ を満足する場合で,

$$(n_x, n_y, n_z) = (2, 1, 1), \quad (n_x, n_y, n_z) = (1, 2, 1), \quad (n_x, n_y, n_z) = (1, 1, 2)$$

の三つ場合がある. これらは三つの異なる量子状態を表しており, (68)の波動関数も相互に異なる. しかし, (70)のエネルギーは三者で同じである. このように, 異なる量子状態が同一のエネルギー固有値を持つ場合を, 「エネルギーは縮重または縮退 (degenerated) している」と言う. 一つのエネルギー固有値に n 個の量子状態が対応している時, その量子状態は n 重に縮退していると言い, n は縮重度または縮退度である. 上の例は 3 重に縮退している場合である. 異なる量子状態を数える場合, この縮重度は重要である.

6-3-3) 立方体内に存在する 1 個の自由粒子の量子状態数と状態密度

立方体内に存在する 1 個の自由粒子の量子状態（微視的状态）は、 (n_x, n_y, n_z) の三つの量子数の組がこれを指定する．この状態数を，縮重のことも考慮して，どのように数えたらよいかを次に考えよう．議論は依然として，立方体内に存在する 1 個の自由粒子の量子状態（微視的状态）に関するものであることに注意されたい．

(71)で， $n^2 \equiv (n_x)^2 + (n_y)^2 + (n_z)^2$ とし， E に付けた n_x, n_y, n_z を省略すると，

$$E = \frac{(\pi\hbar)^2}{2mV^{2/3}} \cdot n^2 \quad (72)$$

となる．縮重の問題は， $n^2 \equiv (n_x)^2 + (n_y)^2 + (n_z)^2$ と (n_x, n_y, n_z) が 1 対 1 対応ではないことを意味するが，この問題は，次のように定義した“球の半径 R ”

$$n^2 \equiv (n_x)^2 + (n_y)^2 + (n_z)^2 = \frac{2mV^{2/3}E}{(\pi\hbar)^2} = R^2 \quad (73)$$

を用いると巧く対処できる． (n_x, n_y, n_z) を成分とする 3 次元格子を考えると，

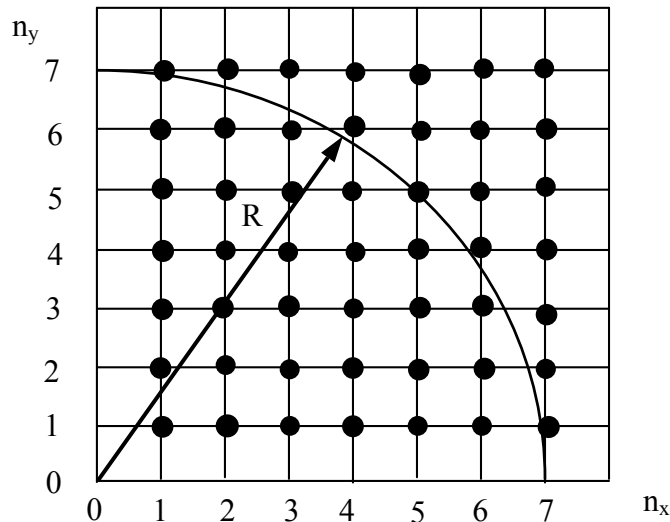


図 6-5. (n_x, n_y, n_z) の格子点を $n_z = 0$ の二次元面上に投影した結果．ただし， $n_z = 0$ の点は， $n_x = 0$ ， $n_y = 0$ の点と同様に，格子点ではないことに注意． R は(73)に対応する

全ての異なる (n_x, n_y, n_z) の量子状態は、その格子点に 1 対 1 で対応することが判る。図 6-5 は、 (n_x, n_y, n_z) の格子点を $n_z = 0$ の面上に投影した結果を表している。 (67)にあるように $n_x, n_y, n_z \geq 1$ との条件があるから、何れか一つの量子数が 0 である点は考慮すべき格子点ではないことに注意。

(73)を満足する“球の半径 R ”を考えると、エネルギー E が同じである (n_x, n_y, n_z) の量子状態は、この“球の半径 R ”の球面上にある格子点である。正確には、

$$R < \sqrt{(n_x)^2 + (n_y)^2 + (n_z)^2} < R + \Delta R$$

を満足する格子点である。 $R \gg 1$ では、

$$R \approx \sqrt{(n_x)^2 + (n_y)^2 + (n_z)^2}$$

と考えて良い。ただし、格子点は $n_x, n_y, n_z \geq 1$ を満足する点に限られるので、考えるべきは“半径 R の球の $(1/2)^3 = 1/8$ の部分”だけである。従って、エネルギーが E より小さい全ての量子状態の数を $W(0, E)$ とすると、これは、“半径 R 球の $1/8$ ”に含まれる全格子点の数に等しい。図 6-5 から判るように、 x, y, z の座標は正整数であるから、格子の単位体積当りに 1 個の格子点に対応する。従って、 $W(0, E)$ はこの球の体積値の $1/8$ に等しく、

$$W(0, E) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} R^3$$

で、(73)での R と V , E の関係、 $\frac{2mV^{2/3}E}{(\pi\hbar)^2} = R^2$, を使うと、

$$W(0, E) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{V}{(\pi\hbar)^3} \cdot (2mE)^{3/2} \quad (74-1)$$

である。(74-1)の $W(0, E)$ は、立方体内に存在する 1 個の自由粒子が取り得る離散的な量子状態について、エネルギーが E 以下である全ての量子状態（微視的

状態) の数である.

(74-1)の分母で $(\pi\hbar)^3 \rightarrow (2\pi\hbar)^3 = 8(\pi\hbar)^3$ と変更すると, 全体の係数 $(1/8) = (1/2)^3$ は不要になるので,

$$W(0,E) = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \cdot (2mE)^{3/2} \quad (74-2)$$

となる. さらに, $2\pi\hbar = 2\pi(h/2\pi) = h$ であるから,

$$W(0,E) = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{V}{h^3} \cdot (2mE)^{3/2} \quad (74-3)$$

でもある.

結晶の微視的状态 (量子状態) を考えた際に, 我々は

$$W_N(M) \rightarrow W(E,\Delta E) = \Omega(E)\Delta E \quad (35)$$

として状態密度 $\Omega(E)$ を考えた. (74-1), (74-2), (74-3)の $W(0,E)$ と状態密度 $\Omega(E)$ との関係はどうなるのであろうか? $W(0,E)$ は, 図 6-5 に示した “半径 R 球の $1/8$ ” に含まれる全格子点の数に等しく, 一辺 L の立方体内に存在する **1 個の自由粒子** が取り得る離散的な量子状態について, エネルギーが $0 \sim E$ の範囲に入る全ての量子状態 (微視的状态) の数である. (35) で定義した密度状態からすると, $\Omega(E)\Delta E$ は, エネルギーが $E \sim (E+\Delta E)$ の範囲に入る量子状態数であるから, $0 \sim E$ の範囲で状態数の積算量である $W(0,E)$ の場合は, $W(0,E)$ を E で微分した量がこれに相当する.

$$\Omega(E)\Delta E \rightarrow \frac{dW(0,E)}{dE} \Delta E \quad (75)$$

等号ではなく “ \rightarrow ” としたのは, (35) では N 個の振動子系が前提であるのに対し, (74-1), (74-2), (74-3)の $W(0,E)$ は **1 粒子系** が前提になっているからである. **1 粒子系** の $W(0,E)$ と同様に, N 個の自由粒子系に対して, エネルギーが $0 \sim E$ の

範囲に入る量子状態数 $W_N(0,E)$ を考えれば,

$$\Omega(E)\Delta E = \frac{dW_N(0,E)}{dE}\Delta E \quad (76)$$

である．次節ではこの N 粒子系の $W_N(0,E)$, $\Omega(E) = dW_N(0,E)/dE$ を決め, Boltzmann の関係式を用いて, 立方体中にある N 個の自由粒子のエントロピーの理論式を求める．

6-3-4) 立方体中にある N 個の自由粒子の量子状態数とエントロピー

一辺が L である立方体内に存在する N 個の自由粒子の量子状態を考えよう．もし仮に, N 個の自由粒子が識別できるとすると, 個々の粒子について 3 個の量子数を指定し, 全体で次の $3N$ 個の量子数

$$(n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}), (n_{2x}, n_{2y}, n_{2z}), \dots, (n_{Nx}, n_{Ny}, n_{Nz}) \quad (77)$$

を指定すれば, N 個の自由粒子の量子状態が定まる．しかし, N 個の自由粒子が同種の気体粒子, 例えば N 個の Ar 原子, であるなら, これら N 個の粒子は相互に識別出来ない．二つの Ar 原子を考えた場合, 個々の Ar 原子には個性はないので, 両者を(77)で $n_1 \leftrightarrow n_2$ と入れ替えても, 入れ替える前と区別は出来ない．これらの状態は同一の量子状態と考えねばならない．(77)の一つの量子数の組を考えた場合, (n_{jx}, n_{jy}, n_{jz}) 値が $1 \leq j \leq N$ の全ての j で異なっているなら, 添字 j をあらゆる方法で入れ替えた場合の数 ($N!$) だけの状態が一つの同一の量子状態である．従って, 「 N 個の粒子は相互に識別出来る」として求めた状態数を $W_N^*(0,E)$ とし, 「 N 個の粒子は相互に識別出来ない」として求めるべき本来の状態数を $W_N(0,E)$ とすると, これは

$$W_N(0,E) = \frac{W_N^*(0,E)}{N!} \quad (78)$$

である．しかし， (n_{jx}, n_{jy}, n_{jz}) 値自体が二つ以上の粒子で同じである場合はこのようにはならない．例えば， $j=1, j=2$ の特定の粒子が同一の (n_{jx}, n_{jy}, n_{jz}) の値を持ち，残りの $(N-2)$ 個の粒子では全て (n_{jx}, n_{jy}, n_{jz}) が異なっているとすると，重複度は $2(N-2)!$ となり，(78) の重複度 $N!$ とは異なる．しかし，1 粒子の量子状態は多数あるので，個々の量子状態の実現確率はその逆数で，大変小さい値である．

2 個以上の粒子が同一の量子状態にある確率は更に小さい値となる．従って，粒子密度が小さい場合は，これらを見捨てて，(78) で近似する．

取りあえず「**N 個の粒子は相互に識別出来る**」として求める状態数 $W_N^*(0,E)$ を念頭に，N 粒子系のエネルギーを考えよう．全体で次の 3N 個の量子数

$$(n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}), (n_{2x}, n_{2y}, n_{2z}), \dots, (n_{Nx}, n_{Ny}, n_{Nz}) \quad (77)$$

を指定すれば，N 個の自由粒子の量子状態が定まり，(70) の 1 粒子エネルギー

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{(\pi\hbar)^2}{2mL^2} [(n_x)^2 + (n_y)^2 + (n_z)^2] \quad (70)$$

を参照すると，この N 粒子系の全エネルギー E は，(70) を N 個の粒子について足し合わせたものである．

$$E = \sum_{j=1}^N \frac{(\pi\hbar)^2}{2mL^2} [(n_{jx})^2 + (n_{jy})^2 + (n_{jz})^2] \quad (79)$$

1 粒子の場合は， $j=1$ で 3 次元となり，図 6-5 の 3 次元格子を用いて状態数を数えることができた．N 粒子系の場合も，(79) で $\frac{(\pi\hbar)^2}{2mL^2}$ は共通因子として括り出すことができるので，

$$\sum_{j=1}^N [(n_{jx})^2 + (n_{jy})^2 + (n_{jz})^2] = \frac{2mL^2 E}{(\pi\hbar)^2}$$

となるから,

$$\sum_{j=1}^N [(n_{jx})^2 + (n_{jy})^2 + (n_{jz})^2] \leq \frac{2mL^2 E}{(\pi\hbar)^2} = R^2 \quad (80)$$

を満足する“格子点”を数えれば良い. しかし, N 粒子系では “ $3N$ 次元格子”の格子点を考えねばならない. この点は, 図 6-5 の 3 次元格子と事情が異なる.

$j=1$ である図 6-5 の 3 次元格子の場合は, 等エネルギー球の半径は

$$R = \sqrt{(n_x)^2 + (n_y)^2 + (n_z)^2}$$

で, 格子点を考えるのは, 球体積の $(1/2)^3 = 1/8$ であった. $j=N$ の場合, $3N$ 次元の格子での等エネルギー球の半径 R は

$$R = \sqrt{\frac{2mL^2 E}{(\pi\hbar)^2}} = \sqrt{\sum_{j=1}^N [(n_{jx})^2 + (n_{jy})^2 + (n_{jz})^2]} \quad (81)$$

となり, 格子点を考える体積は, 球体積の $(1/2)^{3N}$ となる. (81)の第一等式を $3N$ 乗すると,

$$R^{3N} = \left[\frac{2mL^2 E}{(\pi\hbar)^2} \right]^{3N/2} \quad (82)$$

である. また, $3N$ 次元空間では, 半径 R の球体積 V_{3N} は R^{3N} に比例するだろうから, C_{3N} を比例定数として,

$$V_{3N} = C_{3N} \cdot R^{3N} = C_{3N} \cdot \left[\frac{2mL^2 E}{(\pi\hbar)^2} \right]^{3N/2} \quad (83)$$

である (付録 4). C_{3N} は付録 4 に記すように, ガンマ関数 $\Gamma(x)$ を用いて,

$$C_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)} \quad (84)$$

である. 従って, 「 N 個の粒子は相互に識別出来る」と仮定して求める量子状態の数 $W_N^*(0, E)$ は,

$$W_N^*(0, E) = \frac{V_{3N}}{(2)^{3N}} = \frac{1}{(2)^{3N}} \cdot C_{3N} \cdot \left[\frac{2mL^2 E}{(\pi\hbar)^2} \right]^{3N/2} \quad (85)$$

である。従って、「N 個の粒子は相互に識別出来ない」として求めるべき本来の状態数 $W_N(0, E)$ は、(78) から、 $W_N^*(0, E)$ を $N!$ で割れば良いから

$$W_N(0, E) = \frac{V_{3N}}{(2)^{3N} \cdot N!} = \frac{1}{(2)^{3N}} \cdot \frac{C_{3N}}{N!} \cdot \left[\frac{2mL^2 E}{(\pi\hbar)^2} \right]^{3N/2} \quad (86)$$

となる。 $(L^2)^{3N/2} = L^{3N} = V^N$, $(2)^{3N} (\pi\hbar)^{3N} = h^{3N}$, $C_{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2 + 1)}$ を使うと、

$$\begin{aligned} W_N(0, E) &= \frac{C_{3N}}{h^{3N} N!} \cdot V^N \cdot (2mE)^{3N/2} = \frac{\pi^{3N/2}}{h^{3N} \Gamma(3N/2 + 1)} \cdot \frac{(2mE)^{3N/2}}{N!} \cdot V^N \\ &= \frac{(2\pi mE)^{3N/2} \cdot V^N}{h^{3N} N! \Gamma(3N/2 + 1)}. \end{aligned} \quad (87)$$

となる。一方、ガンマ関数に対するスターリングの近似(付録 4),

$$\Gamma(n+1) = n! \approx \sqrt{2\pi n} \cdot (n/e)^n$$

で、それぞれ、 $n \rightarrow N$, $n \rightarrow (3N/2)$ として、

$$N! \approx \sqrt{2\pi N} \cdot (N/e)^N, \quad \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) \approx \sqrt{3\pi N} \left(\frac{3N}{2e}\right)^{3N/2},$$

となる。(87)の分母にある $N! \Gamma(3N/2 + 1)$ は、

$$N! \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) \approx \sqrt{6\pi^2 N^2} \cdot (N/e)^N \left(\frac{3N}{2e}\right)^{3N/2} = \sqrt{6\pi^2 N^2} \cdot \left(\frac{3}{2}\right)^{3N/2} \cdot N^{5N/2} \cdot e^{-5N/2} \quad (88)$$

である。これを(87)に代入して、

$$\begin{aligned} W_N(0, E) &\approx \frac{1}{\sqrt{6\pi^2 N^2}} \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{3N/2} \frac{(2\pi mE)^{3N/2} \cdot V^N}{h^{3N} N^{5N/2}} \cdot e^{5N/2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{6\pi^2 N^2}} \cdot \left(\frac{2}{3}\right)^{3N/2} \frac{(2\pi mE)^{3N/2} \cdot V^N}{(h^2)^{3N/2} N^{3N/2} N^N} \cdot e^{5N/2} \\ &= \frac{1}{\sqrt{6\pi^2 N^2}} \cdot \left[\frac{4\pi m}{3h^2} \cdot \left(\frac{E}{N}\right) \cdot \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} \cdot e^{5/3} \right]^{3N/2}. \end{aligned} \quad (89)$$

となる。 $W_N(0, E)$ は N 粒子系エネルギーが 0 ~ E の範囲にある量子状態数を

表す．後に示すように，この $W_N(0,E)$ をエネルギーで微分し， Boltzmann の関係式を用いると，エントロピー S が求まる． S は示量状態量であるが， (89) のように， $[(\frac{E}{N}) \cdot (\frac{V}{N})^{2/3}]^{3N/2} = (\frac{E}{N})^{3N/2} \cdot (\frac{V}{N})^N$ として単位粒子数当りの値を用いて表現しておいた方が，後に判るように都合が良い． (76) で述べた状態密度との関係

$$\Omega(E)\Delta E = \frac{dW_N(0,E)}{dE}\Delta E$$

を使って，

$$\Omega(E)\Delta E = \frac{3N}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{6\pi^2 N^2}} \cdot \left[\frac{4\pi m}{3h^2} \cdot \left(\frac{E}{N}\right) \cdot \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} \cdot e^{5/3} \right]^{3N/2} \cdot \frac{\Delta E}{E}. \quad (90)$$

である． N 個の自由粒子の集合体のエントロピーは，結晶の場合と同じように， (40) の Boltzmann の関係式，

$$S = k_B \ln[W(E,\Delta E)] = k_B \ln[\Omega(E)\Delta E] \quad (40)$$

から求めることができる．

$$\begin{aligned} S = k_B \ln[\Omega(E)\Delta E] &= k_B N \left\{ \frac{3}{2} \ln \left[\frac{4\pi m}{3h^2} \cdot \left(\frac{E}{N}\right) \right] + \ln \left(\frac{V}{N}\right) + \frac{5}{2} \right\} \\ &\quad + k_B \left\{ \ln \left(\frac{3N}{2}\right) - \ln(\sqrt{6\pi} N) + \ln \left(\frac{\Delta E}{E}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (91)$$

N は粒子数であるから，膨大な数である．一行目の項は $k_B N$ で括られているのに対し，二行目の項は k_B で括られており， N はない．従って，一行目の $k_B N$ で括られた項に対して，二行目の項を全て無視できる．

$$S(E) = k_B \ln[\Omega(E)\Delta E] = k_B N \left\{ \frac{3}{2} \ln \left[\frac{4\pi m}{3h^2} \cdot \left(\frac{E}{N}\right) \right] + \ln \left(\frac{V}{N}\right) + \frac{5}{2} \right\}. \quad (92)$$

これが， N 個の自由粒子の集合体として考えた理想気体のエントロピー S の理論式である． $\ln(E/N)$, $\ln(V/N)$ を含む項全体が $k_B N$ で括られていることから，エントロピー S が示量状態量であることが判る．

もし、(78)の $W_N(0,E) = \frac{W_N^*(0,E)}{N!}$ を使わずに、 $W_N(0,E) = W_N^*(0,E)$ としてしまうと、即ち、「N 個の自由粒子は相互に識別できる」とすると、理想気体のエントロピー S は示量状態量にはならない理論式となる。熱力学では、粒子数を n 倍すれば、S は示量状態量であるから n 倍にならねばならない。 $W_N(0,E) = W_N^*(0,E)$ としてはならない。 $W_N(0,E) = W_N^*(0,E)$ とすると「Gibbs のパラドックス」となるが、 $W_N(0,E) = W_N^*(0,E)/N!$ とすることで、「Gibbs のパラドックス」問題は生じない。この問題は § 13-11 でも再論する。

(92)の理想気体の S の理論式は、小正準（ミクロカノニカル）分布から得られた結果である。 $E = (3/2)Nk_B T$ を代入して、

$$S(E) = k_B N \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{V}{N} \right) \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (93)$$

となる。これは **Sackur-Tetrode**（ザックール・テトロード）の式と呼ばれる。表 6-1 は Ne, Ar, Kr の希ガスの 1 気圧、沸点に於けるエントロピーの実験値と Sackur-Tetrode の式の計算値を比べた結果である。両者は大変良く一致する。

表 6-1. 1 気圧、沸点でのエントロピーの実験値と Sackur-Tetrode の理論式による計算値の比較 ^{4,6)}			
		エントロピー (J/mol/K)	
気体	T(b. p.) K	実験値	計算値
Ne	27.2	96.40	96.45
Ar	87.29	129.75	129.24
Kr	119.93	144.56	145.06

この一致は、(92)式の S を導出する過程で前提とした幾つかの考え方自体が適切であることを証明している。

基底状態の Ne, Ar, Kr の希ガス原子は閉殻電子配置をもち、電子やスピン状態について特別の配慮は不要である。しかし、希ガスとは異なり、単原子理想気体であっても、電子やスピンに関する“内部自由度”が 0 ではない場合は、この種の自由度を別途考慮する必要がある。この“内部自由度”については後に述べる (§ 10)。

§ 6-2-4)では、スターリングの近似、 $n \gg 1$ として $\ln(n!) \approx n(\ln n - 1)$ を用いたが、ここではガンマ関数に対するスターリングの近似として、 $\Gamma(n+1) = n! \approx \sqrt{2\pi n} \cdot (n/e)^n$ を用いた。これは、

$$\ln(n!) \approx \ln[\sqrt{2\pi n} \cdot (n/e)^n] = n(\ln n - 1) + (1/2)\ln(2\pi n)$$

であるから、§ 6-2-3)での $\ln(n!) \approx n(\ln n - 1)$ の近似に、 $(1/2)\ln(2\pi n)$ の補正項を加えたものである。 $\Gamma(n+1) = n! \approx \sqrt{2\pi n} \cdot (n/e)^n$ のスターリングの近似は、より精度の高い近似である。しかしながら、この補正項は、エントロピー S の計算(91)では、 $-k_B \ln(\sqrt{6\pi N})$ となり、最終的には無視しても良い項になっている。

6-3-5) Sackur-Tetrode の式と熱的ドブロイ波長

Sackur-Tetrode の式(93)は、 $T \rightarrow 0$ とした場合、 S は 0 とはならず負の値となる。 S はボルツマンの関係式 § 6-2-3)-(23) から判るように、 $S \geq 0$ の熱力学量でなければならない。また、 $T \rightarrow 0$ の時、 $S \rightarrow 0$ であるべきとする熱力学第三法則とも一致しない。Sackur-Tetrode の式は低温では正確ではないことが示唆される。 $S \geq 0$ である為には、対数の引数に関して、

$$\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{V}{N}\right) \geq 1$$

が必要である．これを書き直せば，

$$\left(\frac{N}{V}\right) \leq \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3} \quad (94)$$

であり， (N/V) の粒子の数密度は，少なくとも，このような条件を満たしている必要がある．この条件は，(78)で採用した近似に起因している．(78)では，「1粒子の量子状態は多数あるので，個々の量子状態の実現確率はその逆数で，大変小さい値である．2個以上の粒子が同一の量子状態にある確率は更に小さい値となる．従って，粒子密度が小さい場合は，これらを見捨て(78)で近似する」と考えた．この仮定から，実際は，粒子密度には更に厳しい条件，

$$\left(\frac{N}{V}\right) \ll \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3} \quad (95)$$

が付帯していると考えた方がよい．Sackur-Tetrode の式(92)が現実的な意味をもつのは，(95)の条件が満足されている時であると考えねばならない．

では，(95)の右辺に現れるパラメーターは何を意味するのであろうか？ (95)の両辺を $1/3$ 乗すると，

$$\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} = \frac{1}{(V/N)^{1/3}} \ll \frac{(2\pi mk_B T)^{1/2}}{h} \quad (96)$$

となるから，左辺側は，「粒子の平均距離」の逆数と考えてよい．右辺側は，以下で述べるように，「熱的ドブロイ(de Broglié)波長」の逆数に比例する物理量に当る．従って，(96)の不等式は，「粒子の平均距離」で考えると，この距離は「熱的ドブロイ(de Broglié)波長」に比べて遙かに大きいとの条件を意味している．古典論的な粒子性を考えるだけでよいとの条件である．通常の条件では，ヘリウムを除く気体では(96)が成立していると考えてよい．

以下では「熱的ドブロイ(de Broglié)波長」について説明しよう．ドブロイ(de

Broglié)は、量子力学が提案される直前の時代、Planck のエネルギー離散化の考えを受けて物質波の考え方を提案した。そこでは、粒子の運動量 p は Planck 定数を介して、物質波の波長 λ に結びつく、

$$p = h / \lambda \quad (97-1)$$

との考え方である。(97-1)の物質波の波長 λ をドブロイ(de Broglié)波長と呼ぶ。粒子としての位置座標が、物質の波動性により、不確定になる距離を意味する。粒子の質量を m 、速度を v とすると

$$\varepsilon = (1/2)mv^2 = (1/2m)p^2 \quad (97-2)$$

である。そこで、

$$\varepsilon = (1/2)mv^2 = (1/2m)p^2 = (1/2)k_B T \quad (97-3)$$

を満足する熱エネルギーを考え、これに対応する運動量 p を考えると、

$$p^2 / m = k_B T \quad (97-4)$$

の関係となるので、そのような粒子の運動量は

$$p = \sqrt{mk_B T} = h / \lambda$$

となる。これに対し、(97-1)のドブロイ(de Broglié)波長の考えを採用して、

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{mk_B T}}$$

と考え、この波長をさらに $(2\pi)^{1/2}$ で割ったものは、

$$\lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad (97-5)$$

「熱的ドブロイ(de Broglié)波長」とか「熱的波長(thermal wavelength)」と呼ばれる。これを(96)の右辺側に用いると、表現が非常に簡単になることが判る。

$$\frac{(2\pi mk_B T)^{1/2}}{h} = (2\pi)^{1/2} \cdot \frac{(mk_B T)^{1/2}}{h} = (2\pi)^{1/2} \cdot \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_T}$$

だから、(96)は、

$$\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3} = \frac{1}{(V/N)^{1/3}} \ll \frac{1}{\lambda_T}$$

の関係が成立することを意味している。「粒子の平均距離」の逆数は、熱的ドブロイ(de Broglié)波長」の逆数より遙かに小さいことを意味する。距離の逆数の関係ではなく、通常距離の関係で言えば、「粒子の平均距離」は「熱的ドブロイ(de Broglié)波長」比べて遙かに大きいとの条件を意味する。(96)は、単原子気体に対して古典論的な粒子性を考えるだけで良いとの条件である。

「熱的ドブロイ(de Broglié)波長」の定義(97-5)からすると、温度 T が高いほど、質量 m が大きいほど、「熱的ドブロイ(de Broglié)波長」は短くなる。従って、単原子気体に対する(96)の条件は成立しやすくなる。しかし、低温で質量が小さい単原子気体、例えばヘリウムの場合は、(96)の条件は成立が困難になるにちがいない。電子は単原子気体と言えないが、「電子のガス」を考えることはできる。質量が小さいという意味では、「電子のガス」の「熱的ドブロイ(de Broglié)波長」は長くなり、古典論的な粒子性だけではなく、波動的性質も重要となる。低温における金属の自由電子の振舞いには、このような問題が付随している。量子力学そのものを前提にして議論せねばならない (§ 14)。

6-3-6) 理想気体のエントロピーから導かれる熱力学量

前節で得た(92)式は、理想気体のエントロピーが E, V, N の関数であることを明確に示している。これを以後、 $S(E, V, N)$ と書こう。

$$S(E, V, N) = k_B N \left\{ \frac{3}{2} \ln \left[\frac{4\pi m}{3h^2} \cdot \left(\frac{E}{N} \right) \right] + \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{5}{2} \right\} \quad (92)$$

一方、(4-19-1)の熱力学関係式、

$$dU(S, V, n_i) = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (4-19-1)$$

は、 $U \rightarrow E$ 、単一成分ガスとして、 $dE = TdS - PdV + \mu dN$ となるので、

$TdS = dE + PdV - \mu dN$ と表現できる。 S を E, V, N の関数とみなして、

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (4-19-1')$$

である。(4-19-1')により、エントロピーのエネルギー微分は $\partial S / \partial E = 1/T$ であり、

$$\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} = \frac{3}{2} k_B \frac{N}{E} = \frac{1}{T} \quad \rightarrow \quad E = \frac{3N}{2} k_B T. \quad (98)$$

となる。運動の自由度が $3N$ である N 粒子系で、各粒子の各自由度に $(1/2)k_B T$ のエネルギーが等分配されている際の全エネルギーである。これは既に何度も述べてきている。

エントロピーの体積微分は、(4-19-1')より、

$$\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial V} = k_B \frac{N}{V} = \frac{P}{T} \quad \rightarrow \quad PV = k_B NT \quad (99)$$

となる。これは理想気体の状態方程式である。(98)と(99)の結果は、何回も述べてきたものであるが、(92)の $S(E, V, N)$ が Schrödinger 方程式に基づくことに留意すると、“いささかの新鮮さ”を感じることができる。

(4-19-1')より、エントロピーの粒子数による微分は、

$$\frac{\partial S(E,V,N)}{\partial N} = k_B \left\{ \frac{3}{2} \ln \left[\frac{4\pi m}{3h^2} \cdot \left(\frac{E}{N} \right) \right] + \ln \left(\frac{V}{N} \right) \right\} = -\frac{\mu}{T}$$

であるから、化学ポテンシャル (μ) は

$$\mu = -k_B T \ln \left\{ \left[\frac{4\pi m}{3h^2} \cdot \left(\frac{E}{N} \right) \right]^{3/2} \cdot \left(\frac{V}{N} \right) \right\} \quad (100)$$

となる． $\left(\frac{E}{N} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{V}{N} \right)$ のように、1 粒子当たりのエネルギー、1 粒子当たりの体積の形で示量変数が入っているので、化学ポテンシャル (μ) は粒子数 N に依存しない．従って、化学ポテンシャル (μ) は P や T と同じように示強変数であることが判る．(98)の $E = \frac{3N}{2} k_B T$ ，(99)の $PV = k_B NT$ を、(100)の $\left(\frac{E}{N} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{V}{N} \right)$ に代入して、

$$\mu = -k_B T \ln \left\{ \left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right]^{3/2} \cdot \left(\frac{k_B T}{P} \right) \right\}. \quad (101)$$

である．化学ポテンシャル (μ) は、ガスの圧力 P の測定から決まる示強変数である．温度が一定であれば、 A を定数として、

$$A = -k_B T \ln \left\{ \left[\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right]^{3/2} \cdot (k_B T) \right\}, \quad \mu = A + k_B T \ln P \quad (102)$$

であり、ガスの圧力 P の対数に比例して化学ポテンシャル (μ) も増大する．実験的には P の測定から化学ポテンシャル (μ) を決めることができる．

このように小正準（ミクロカノニカル）分布による理想気体のエントロピー S から、(98), (99), (100)の諸量が導かれる．特に重要なのは、化学ポテンシャル (μ) の具体的表現が得られることである．§ 6-2-4 では、小正準（ミクロカノニカル）分布から結晶のエントロピー S の表現が得られ、結晶の熱力学諸量はこの S から導けることを示した．これら § 6-2 と § 6-3 で議論した二つ例から、小正準（ミクロカノニカル）分布の重要性は概ね理解出来たと思う． N 個の調和振

動子の集合と見なした巨視的結晶では、「N 個の調和振動子は相互に区別出来る」と考えた。しかし、N 個の自由粒子の集合を巨視的サイズの理想気体と考えた場合には、「N 個の自由粒子は相互に識別できない」とした。両系では「相互識別性」に違いはあるものの、小正準（ミクロカノニカル）分布に依る考え方は、

＜1 粒子/振動子系の **Schrödinger** 方程式とその量子状態＞

→＜N 粒子/振動子系の量子状態数(微視的状态数)＞

→＜**Boltzmann** の関係式(等確率原理)＞

→＜E 一定（ただし、揺らぎ ΔE ）の孤立系の **S**＞

→＜熱力学量＞

と基本は同じである。小正準（ミクロカノニカル）分布は、統計力学の構成の基礎となっている。実は、重要性はこれだけに留まらない。小正準（ミクロカノニカル）分布よりも遙かに使い勝手が良い「**正準（カノニカル, canonical) 分布**」が、この小正準（ミクロカノニカル）分布から導出できる。そして、熱力学量の統計力学表現は「**正準（カノニカル, canonical) 分布**」の考え方からもっと直接的に導くことができる (§ 7, 8)。さらに、粒子分布を取り扱う際に便利な「**大正準（グランドカノニカル, grand-canonical) 分布**」も小正準（ミクロカノニカル）分布の考え方から導くことができる (§ 9)。「**大正準（グランドカノニカル) 分布**」は、スピン状態も識別すべき電子や複合粒子としての原子などの統計力学を考える際に重要となる (§ 14)。次章以降ではこれらについて述べる。