

§ 7 正準（カノニカル）分布

小正準（ミクロカノニカル）分布の考え方では、孤立系の E とその揺らぎ ΔE を指定して、孤立系のエントロピー S を考えた。一方、温度 (T) が一定である「熱浴」を考え、その「熱浴」と熱平衡にある「小さな系」を考えると、その系の温度は揺らぎを持ち、色々な異なるエネルギー $E_j (j = 1, 2, 3, 4, \dots)$ を取るが、この E_j の実現確率 $P(E_j)$ は $e^{-\beta E_j}$ に比例し、 $\beta = 1/k_B T$ であることが判る。このような確率分布は正準（カノニカル）分布と呼ばれる。（熱浴十系）の全体を一つの断熱孤立系とみなすことで、小正準（ミクロカノニカル）分布を適用でき、この正準分布が導出される。この章では、具体例を用いて正準分布の考え方を説明する。正準分布に付随して分配関数が定義され、これを用いて熱力学関数が簡単に求められる。この議論は次章（§ 8）で行う。

7-1) 「熱浴」と熱平衡にある「小さな系」：正準（カノニカル）分布

温度が一定の巨視的結晶の例で言えば、一つの振動子を「小さな部分系」とし、残り全ての振動子を「熱浴」と考えても良い。一つの振動子が小さな部分系であるから、その熱容量は、残り全ての振動子の熱容量に比べると全く無視できる。考えるべき部分系は1つの振動子に限らない。2つでも3つでも、 n 個でも良い。これら n 個の熱容量が残り全ての振動子の熱容量に比べて、無視出来るくらい小さければ、 n 個の振動子は「小さな部分系」であり、残り全ての振動子が「熱浴」となる。

図 7-1 に示すような複合系(A+B)を考え、B を小さな系、A を熱浴としよう。複合系(A+B)全体は、剛体の断熱壁で覆われているので、断熱孤立系である。A

の内部にある小さな系 B は、剛体の透熱壁で仕切られているので、B は A との熱交換が許されている。B は複合系(A+B)の部分系である。剛体の容器は変形出来ない訳だから、体積変化による系への仕事は無視出来るとする。A と B でやりとり取りされるのは、熱エネルギーのみである。小さな系 B の粒子数 N は一定であるとする。

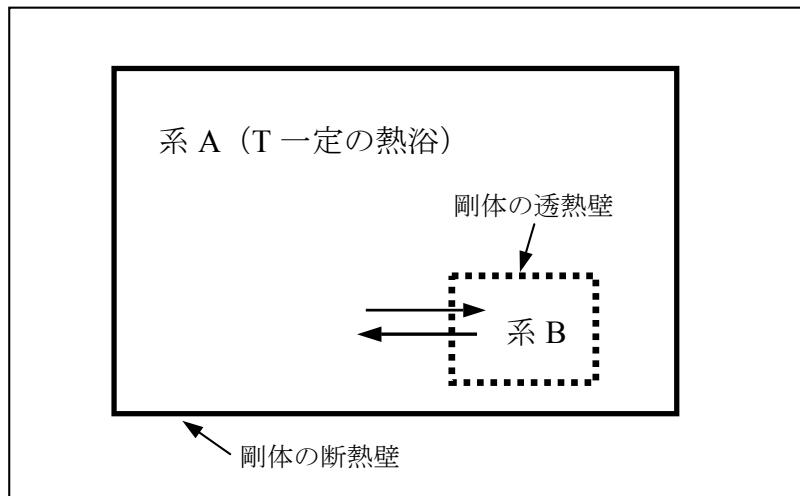


図 7-1. 複合系(A+B)全体は剛体の断熱壁で覆われているとするので、断熱孤立系である。A の内部にある小さな系 B は、剛体の透熱壁で仕切られているので、B は A との熱交換が許されている。B は複合系(A+B)の部分系である。

複合系(A+B)全体は断熱孤立系であるから、熱平衡状態で、その全エネルギー U_T は、A と B のそれぞれのエネルギー U_A と U_B の和に等しく常に一定である。この複合系(A+B)全体のエネルギーを $U_T = U^*$ と書くことにしよう

$$U_T = U_A + U_B = U^*. \quad (1)$$

もし仮に、系 A と系 B が剛体の断熱壁で隔てられており、熱的相互作用はなく

相互に独立であれば、複合系(A+B)全体が取り得る微視的状態の総数は、AとBがそれぞれ取り得る微視的状態の総数の積である。

$$W^0(U^*) = W_A^0(U_A) \times W_B^0(U_B). \quad (2)$$

上付きの0は、熱的相互作用がない場合であることを示す為に付けてある。しかし、図7-1のようにAとBが熱エネルギーをやり取りしている場合は、小さな系Bはエネルギー $U_B = \varepsilon_j$ のエネルギーを持ち、その量子状態（微視的状態）にあると、熱浴の全エネルギー U_A は、

$$U_A = U^* - U_B = U^* - \varepsilon_j \quad (3)$$

である。両者の相互依存性に配慮して、複合系(A+B)全体の微視的状態数は、

$$W(U^*) = \sum_{all\ j} W_A(U^* - \varepsilon_j) \cdot W_B(\varepsilon_j) \quad (4)$$

と数えねばならない。独立な場合の考え方(2)と(4)の違い、ならびに、断熱孤立系である複合系(A+B)全体は(4)の微視的状態を全て等確率で実現すること、に留意されたい。

今、小さな系Bが $U_B = \varepsilon_j$ のエネルギーを持つ特定の量子状態（微視的状態）にある確率を求めたい。(3)より、熱浴Aが取り得る微視的状態数は

$$W_A(U_A) = W_A(U^* - \varepsilon_j)$$

である。また、小さな系Bは $U_B = \varepsilon_j$ の特定の微視的状態に固定して考えているので、

$$W_B(\varepsilon_j) = 1 \quad (5)$$

である。従って、小さな系Bが $U_B = \varepsilon_j$ なる特定の状態にある時の複合系(A+B)の微視的状態数 $W_A(U^* - \varepsilon_j) \times 1$ を、(4)の複合系微視的状態数の総数 $W(U^*)$ で割つ

たものが、小さな系 B が $U_B = \varepsilon_j$ である特定の微視的状態にある確率 $P(\varepsilon_j)$ となる。

$$P(\varepsilon_j) = \frac{W_A(U^* - \varepsilon_j) \times 1}{W(U^*)} = C \cdot W_A(U^* - \varepsilon_j). \quad (6)$$

C は $1/W(U^*)$ に等しく、定数である。断熱孤立系である複合系の微視的状態の議論であるから、これらは全てミクロカノニカル分布に従う等確率で実現する微視的状態である。これが(6)の意味である。(6)の両辺の対数を取れば、

$$\ln P(\varepsilon_j) = \ln C + \ln[W_A(U^* - \varepsilon_j)] \quad (7)$$

となるが、 $U^* \gg \varepsilon_j$ であるから、関数 $\ln[W_A(U^* - \varepsilon_j)]$ を U^* でテーラー展開できる。

$$f(a+h) = f(a) + h \cdot f'(a) + \frac{1}{2!} h^2 \cdot f''(a) + \dots \quad (8)$$

$f = \ln[W_A(U^* - \varepsilon_j)]$, $a = U^*$, $h = -\varepsilon_j$ であるから、二次以上の項は無視して、

$$\ln[W_A(U^* - \varepsilon_j)] = \ln[W_A(U^*)] - \varepsilon_j \cdot \left[\frac{\partial \ln[W_A(U_T)]}{\partial U_T} \right]_{U_T=U^*} \quad (9)$$

である。

$\left[\frac{\partial \ln[W_A(U_T)]}{\partial U_T} \right]_{U_T=U^*}$ については、ボルツマンの関係式（§ 6-23）の $S = k_B \ln W$

と、（§ 5-5-5）の $(\frac{\partial S}{\partial U})_{V,n_i} = 1/T$ 、に注意すると、

$$\frac{\partial \ln[W_A(U_T)]}{\partial U_T} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_A}{\partial U_T} = \frac{1}{k_B T} \quad (10)$$

である。T は熱浴の温度である。(9)に戻れば、

$$\ln[W_A(U^* - \varepsilon_j)] = \ln[W_A(U^*)] - \varepsilon_j / (k_B T) \quad (11)$$

となり、これをさらに(7)に戻って代入すれば、

$$\begin{aligned} \ln P(\varepsilon_j) &= \ln C + \ln[W_A(U^*)] - \varepsilon_j / (k_B T) \\ &= \ln C + \ln[W_A(U^*)] + \ln e^{-\varepsilon_j / (k_B T)} = \ln \{C \cdot W_A(U^*) \cdot e^{-\varepsilon_j / (k_B T)}\} \end{aligned}$$

となる。 $W_A(U^*)$ はエネルギーが全て熱浴に集中した場合の微視的状態数である

から、 $C \cdot W_A(U^*) = A$ を定数として、

$$P(\varepsilon_j) = C \cdot W_A(U^*) \cdot e^{-\varepsilon_j/(k_B T)} = A \cdot e^{-\varepsilon_j/(k_B T)} \quad (12)$$

となる。小さな系Bが $U_B = \varepsilon_j$ なる特定の微視的状態にある確率 $P(\varepsilon_j)$ は、 $e^{-\varepsilon_j/(k_B T)}$ に比例する。この確率分布が、正準（カノニカル、canonical）分布と呼ばれる。ボルツマン分布と呼ばれることもあり、 $e^{-\varepsilon_j/(k_B T)}$ はボルツマン因子と呼ばれる。 $\beta = 1/(k_B T)$ と書くと便利なので、ボルツマン因子はしばしば $e^{-\beta\varepsilon_j}$ と表現される。正準（カノニカル、canonical）分布も、

$$P(\varepsilon_j) = A \cdot e^{-\beta\varepsilon_j}, \quad \beta = 1/(k_B T) \quad (12')$$

と表現されることも多い。

7-2) 正準分布と分配関数

(12)の両辺を、 ε_j の全ての異なる状態 j について和をとると、 ε_j の j は何れかの状態にあるはずであるから、その和は1に等しい。即ち、

$$\sum_{all j} P(\varepsilon_j) = A \sum_{all j} e^{-\varepsilon_j/(k_B T)} = 1 \quad (13)$$

が成立する。“all j”は、全ての異なる量子状態についての和である。エネルギーに縮退がある場合は、エネルギーが同じであっても、全ての異なる量子状態に分けて和を取る必要がある。従って、定数Aは

$$A = 1 / \sum_{all j} e^{-\varepsilon_j/(k_B T)} \quad (14)$$

として定めることが出来る。ここで、

$$Z = \sum_{all j} e^{-\varepsilon_j/(k_B T)} \quad (15)$$

と、分配関数(partition function)のZを定義すると、(12)の正準（カノニカル）

分布は、

$$P(\varepsilon_j) = \frac{\exp\{-\varepsilon_j/(k_B T)\}}{Z} \quad (16)$$

となる。分配と言う言葉は、部分系と熱浴の間での「エネルギーが分配される」ことに由来する。Zはドイツ語の Zustandssumme(状態の和)の頭文字に由来し、物理ではこの記号Zが使われるが、化学の分野では、分配関数(partition function)をQと表すことが多い。

小さな系Bが $U_B = \varepsilon_j$ なる特定の状態にある時、ある熱力学量又は物理量 α の実現値が α_j であるとすると、 α の期待値、即ち、アンサンブル平均 $\langle \alpha \rangle$ 、は

$$\langle \alpha \rangle = \sum_{all j} \alpha_j \cdot P(\varepsilon_j) = \left(\frac{1}{Z}\right) \sum_{all j} \alpha_j \cdot \exp\{-\varepsilon_j/(k_B T)\} \quad (17)$$

となる。正準(カノニカル)分布によるアンサンブル平均である。次章で、分配関数(partition function)から熱力学量が簡単に導出できることを示すが、その前に、縮退がある場合の分配関数や、状態密度と分配関数の間の関係について述べておいた方が良い。その為の例として、縮退のある2準位系を次に考える。

7-3) 縮退した2準位系の分配関数

(13)や(15)に用いた“all jに関する和”は、全ての異なる量子状態についての和であり、エネルギーに縮退がある場合は、エネルギーが同じであっても、全ての異なる量子状態に分けて和を取る必要があると述べた。これは現実には扱いにくいことである。むしろ、異なる各エネルギー ε_j とこのエネルギーの縮退度 g_j を用いる方が表現式は簡単になる。縮退した2準位系の例(図7-2)を考えることで、各エネルギー ε_j とこのエネルギーの縮退度 g_j を用いる分配関数の

便利さを理解しよう。

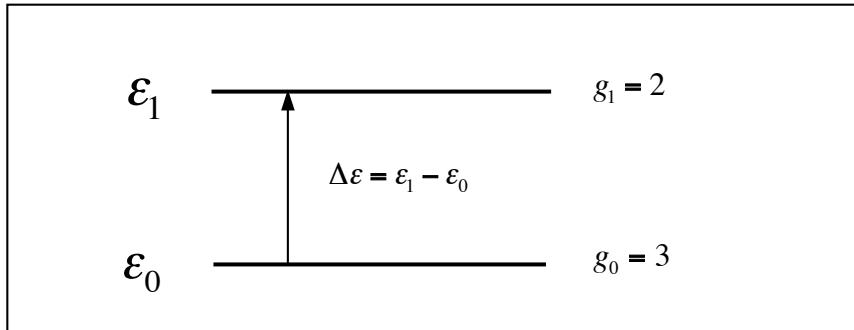


図 7-2. 三重縮退の準位 0 と二重縮退の準位 1
からなる 2 準位系。

図 7-2 の二準位系の分配関数 $Z = \sum_{allj} e^{-\epsilon_j/(k_B T)}$ は、準位のエネルギーとその縮退度を用いて、

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\epsilon_0/(k_B T)} + e^{-\epsilon_0/(k_B T)} + e^{-\epsilon_0/(k_B T)} + e^{-\epsilon_1/(k_B T)} + e^{-\epsilon_1/(k_B T)} \\ &= 3e^{-\epsilon_0/(k_B T)} + 2e^{-\epsilon_1/(k_B T)} \end{aligned}$$

であり、これは次のように一般化出来る：

$$Z = \sum_j g_j e^{-\epsilon_j/(k_B T)}. \quad (18)$$

この式から判るように、エネルギー ϵ_j の縮退度 g_j は、統計的重率とも呼ばれる。

また、 $\Delta\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_0$ は分光学の測定値として知ることができるが、 ϵ_0 は実験的に知ることができない場合が多い。通常は $\epsilon_0 = 0$ 、 $\Delta\epsilon = \epsilon_1$ として分配関数 Z' を評価する場合が多い。基底エネルギー準位を 0 としている訳だから、上記の準位系での Z と Z' の関係は、

$$\begin{aligned} Z &= 3e^{-\epsilon_0/(k_B T)} + 2e^{-\epsilon_1/(k_B T)} \\ &= e^{-\epsilon_0/(k_B T)} [3 + 2e^{-(\epsilon_1 - \epsilon_0)/(k_B T)}] = e^{-\epsilon_0/(k_B T)} [3 + 2e^{-\Delta\epsilon/(k_B T)}] \end{aligned}$$

となる。これは次のように

$$Z = e^{-\varepsilon_0/(k_B T)} \cdot Z' \quad (19)$$

と一般化できる。分配関数が、 $\varepsilon_0 = 0$ とした分配関数 Z' であるのか、それとも $\varepsilon_0 \neq 0$ の一般的な(18), (19)の分配関数 Z であるかはその都度明確にしておく必要がある。分光学データに基づいて分配関数を考えるかぎり、 $\varepsilon_0 = 0$ とした分配関数 Z' を使うことになるので、実際は、(19)右辺の $\varepsilon_0 = 0$ とした分配関数 Z' が重要となる。

7-4) 状態密度と分配関数の関係

§ 6-2-4)では、エネルギー固有値がほぼ連続的に分布していると考えて、状態密度 $\Omega(E)$ を導入した。状態密度 $\Omega(E)$ と(18)の分配関数の関係はどうなるであろうか？足し算は積分になるはずである。縮退度 g_j は状態密度とエネルギー幅の積 $\Omega(\varepsilon)d\varepsilon$ となり、ボルツマン因子を更に掛けて積分（足し合わ）される。

$$Z = \sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/(k_B T)} \rightarrow Z = \int_0^{\infty} \Omega(\varepsilon) e^{-\varepsilon/(k_B T)} d\varepsilon \quad (20)$$

積分の下限は0と出来る。これは、基底エネルギーの ε_0 を0の基準にし、分配関数 Z としては、(19)右辺の Z' を採用することに当る。この積分上限値は $\varepsilon = \infty$ である。この積分では、無限大のエネルギーを扱うことになるが、実際はボルツマン因子との積の積分であるから、この時にボルツマン因子 $\rightarrow 0$ となり、積分が発散する問題は生じない。

(16)のカノニカル分布

$$P(\varepsilon_j) = \frac{\exp\{-\varepsilon_j/(k_B T)\}}{Z}$$

も、連続的なエネルギー分布に対応して次のように変えねばならない。小さな系が $(\varepsilon + d\varepsilon, \varepsilon)$ のエネルギー範囲にある確率として、

$$P(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{\Omega(\varepsilon) \cdot \exp\{-\varepsilon/(k_B T)\}}{Z} d\varepsilon, \quad (21)$$

を用いる。Zは(20)での状態密度 $\Omega(\varepsilon)$ を用いた(20)表現を用いる。

7-5) 正準（カノニカル）分布を用いた議論

7-5-1) 熱浴と平衡にある1次元調和振動子

ここでは、温度 T の熱浴と平衡にある「1個の1次元調和振動子」が特定のエネルギー固有値 ε_j にある確率 $P(\varepsilon_j)$ を考える。また、「1個の1次元調和振動子」のエネルギー期待値（正準分布を前提にしたアンサンブル平均）を求めてみる。

「1次元調和振動子」のエネルギー固有値については、既に、§ 6-2-1 の(12)に記した。エネルギーの縮退はないことも説明した。 j を n と記すと、

$$E_n = \left(\frac{1}{2} + n\right)\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad \text{§ 6-2-1-(12)}$$

である。プランク定数と振動数の積は、プランク定数を 2π で割ったものと角振動数の積に等しく、 $h\nu = \hbar\omega$ である。調和振動子の場合、これがエネルギー差の最小単位である。「1個の1次元調和振動子」が特定のエネルギー固有値 ε_j にある確率 $P(\varepsilon_j)$ は、(16)の正準（カノニカル）分布をそのまま使って、

$$P(\varepsilon_j) = \frac{\exp\{-\varepsilon_j/(k_B T)\}}{Z} = \frac{\exp\{-\beta(1/2 + j)\hbar\omega\}}{Z} \quad (22)$$

である。ただし、 $\beta = 1/(k_B T)$ である。分配関数 Z は、

$$Z = \sum_j \exp\{-\varepsilon_j/(k_B T)\} = \sum_j \exp\{-\beta(1/2 + j)\hbar\omega\}$$

である。これは、

$$Z = \sum_j \exp\{-\beta(1/2 + j)\hbar\omega\} = \exp(-\beta\hbar\omega/2) \sum_{j=0}^{\infty} \exp(-\beta\hbar\omega j) \quad (23)$$

であるが、 $\exp(-\beta\hbar\omega) = x$ とおくと、

$$\sum_{j=0}^{\infty} \exp(-\beta \hbar \omega j) = 1 + x + x^2 + \dots + x^n + \dots = \frac{1}{1-x} \quad (24)$$

となる。これは公比 x の無限等比級数である。nまでの有限等比級数は、

$$\sum_{j=0}^n \exp(-\beta \hbar \omega j) = 1 + x + x^2 + \dots + x^n = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$$

であり、公比が $\exp(-\beta \hbar \omega) = x < 1$ であれば、 $n \rightarrow \infty$, $x^{n+1} \rightarrow 0$ だから、

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{j=0}^n \exp(-\beta \hbar \omega j) = \lim_{n \rightarrow \infty} (1 + x + x^2 + \dots + x^n) = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{1 - x^{n+1}}{1 - x} \right) = \frac{1}{1 - x}$$

となる。 $x = \exp(-\beta \hbar \omega) = \exp(-\hbar \omega / k_B T) < 1$ は一般的に成立する。 $T \rightarrow 0$ の低温なら $\hbar \omega / k_B T > 1$ であり無条件に成立するし。一方、 $\hbar \omega / k_B T \rightarrow 0$ の高温でも、 $x = \exp(-\hbar \omega / k_B T)$ を $\hbar \omega / k_B T = 0$ で級数展開して、

$$x = \exp(-\hbar \omega / k_B T) \approx 1 - \hbar \omega / k_B T < 1$$

である。(24)は一般的に成立する。従って、(23)の分配関数は、

$$Z = \exp(-\beta \hbar \omega / 2) \sum_{j=0}^{\infty} \exp(-\beta \hbar \omega j) = \frac{\exp(-\beta \hbar \omega / 2)}{1 - \exp(-\beta \hbar \omega)} \quad (25)$$

となる。

(22)の「1個の1次元調和振動子」が特定のエネルギー固有値 ε_j にある確率 $P(\varepsilon_j)$ は、

$$\begin{aligned} P(\varepsilon_j) &= \frac{\exp\{-\beta(1/2 + j)\hbar \omega\}}{Z} = \frac{\exp(-\beta \hbar \omega / 2) \cdot \exp(-\beta \hbar \omega j)}{\exp(-\beta \hbar \omega / 2) / [1 - \exp(-\beta \hbar \omega)]} \\ &= [1 - \exp(-\beta \hbar \omega)] \cdot \exp(-\beta \hbar \omega j) \end{aligned} \quad (26)$$

である。

7-2)の(17)に記したように、熱力学量 α の期待値、即ち、正準（カノニカル）分布によるアンサンブル平均 $\langle \alpha \rangle$ 、は

$$\langle \alpha \rangle = \sum_{all j} \alpha_j \cdot P(\varepsilon_j) = \left(\frac{1}{Z} \right) \sum_{all j} \alpha_j \cdot \exp\{-\varepsilon_j / (k_B T)\} \quad \S 7-2(17)$$

であったから、エネルギーの期待値は、

$$\begin{aligned}
 < U > &= \sum_j [(1/2 + j)\hbar\omega] \cdot [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)] \cdot \exp(-\beta\hbar\omega j) \\
 &= (1/2) \cdot (\hbar\omega) \cdot [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)] \cdot \sum_j \exp(-\beta\hbar\omega j) \\
 &\quad + [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)] \sum_j (\hbar\omega j) \cdot \exp(-\beta\hbar\omega j)
 \end{aligned} \tag{27}$$

として得られるはずである。 (27) の第一項は(24) を使うと、 $(1/2) \cdot (\hbar\omega)$ となることは直に判る。しかし、第二項には少し工夫が必要である。 (24) の無限級数は

$$\sum_{j=0}^{\infty} \exp(-\beta\hbar\omega j) = \sum_{j=0}^{\infty} x^j = \frac{1}{1-x}$$

だから、 $\sum_{j=0}^{\infty} x^j = \frac{1}{1-x}$ の両辺を x で微分すると、

$$\sum_{j=0}^{\infty} j \cdot x^{j-1} = (1/x) \sum_{j=0}^{\infty} j \cdot x^j = \frac{1}{(1-x)^2}$$

となるので、第二の等号の両辺に x を掛ければ。

$$\sum_{j=0}^{\infty} j \cdot x^j = \frac{x}{(1-x)^2}$$

となる。これは、

$$\sum_{j=0}^{\infty} j \cdot \exp(-\beta\hbar\omega j) = \frac{1}{(\hbar\omega)} \sum_{j=0}^{\infty} (\hbar\omega j) \cdot \exp(-\beta\hbar\omega j) = \frac{\exp(-\beta\hbar\omega)}{[1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]^2}$$

のことであるから、

$$\sum_{j=0}^{\infty} (\hbar\omega j) \cdot \exp(-\beta\hbar\omega j) = \frac{(\hbar\omega) \cdot \exp(-\beta\hbar\omega)}{[1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]^2} \tag{28}$$

である。この(28)の結果を(27)の第二項に使えば良い。 (27) の第二項は

$$\begin{aligned}
 &[1 - \exp(-\beta\hbar\omega)] \sum_j (\hbar\omega j) \cdot \exp(-\beta\hbar\omega j) \\
 &= [1 - \exp(-\beta\hbar\omega)] \cdot \frac{(\hbar\omega) \cdot \exp(-\beta\hbar\omega)}{[1 - \exp(-\beta\hbar\omega)]^2}
 \end{aligned}$$

$$= \frac{(\hbar\omega) \cdot \exp(-\beta\hbar\omega)}{1 - \exp(-\beta\hbar\omega)} = \frac{(\hbar\omega)}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

となる。最後の等式は、一つ前の等式の分子分母を $\exp(-\beta\hbar\omega)$ で割れば得られる。

従って、「1個の1次元調和振動子」のエネルギーの期待値（アンサンブル平均）は

$$\langle U \rangle = \frac{(\hbar\omega)}{2} + \frac{(\hbar\omega)}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} = \frac{(h\nu)}{2} + \frac{(h\nu)}{\exp(h\nu/k_B T) - 1} \quad (29)$$

となる。 $h\nu = \hbar\omega$ であるから、どちらを使って表現しても良い。

§ 6-2-4 の(20)では、ミクロカノニカル分布により N 個の調和振動子に対して、

$$U(T) = E(T) = \frac{1}{2}N\varepsilon_0 + \frac{N\varepsilon_0}{\exp[\varepsilon_0/(k_B T)] - 1} \quad \text{§ 6-2-4-(20)}$$

との結果を得た。 $h\nu = \hbar\omega = \varepsilon_0$ である。この式で $N=1$ とした場合が(29)に一致する事が判る。

7-5-2) 熱浴と平衡にある1個の理想気体粒子

希ガスで代表されるような理想気体の1粒子のエネルギー分布に正準分布をあてはめると、(§2-4-2)で得た Maxwell の速度(速度の大きさ)分布が得られる。これを確認してみよう。§6-3-3で既に議論したように、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)の数を $W(0, E)$ とすると、それは

$$W(0, E) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{V}{(\pi\hbar)^3} \cdot (2mE)^{3/2} \quad \text{§ 6-3-3-(74-1)}$$

である。これは状態数の積算値であるから、状態密度と微小エネルギー範囲の積である $\Omega(E)\Delta E$ に直すと、

$$\Omega(E)\Delta E = \frac{dW(0, E)}{dE} \Delta E = \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot E^{1/2} \cdot \Delta E$$

となる。従って、 $E \rightarrow \varepsilon$ と書き直して、立方体内($V = L^3$)に存在する1個の自由粒子のエネルギーが微小範囲($\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon$)にある離散的な量子状態の総数は、

$$\Omega(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \varepsilon^{1/2} \cdot d\varepsilon \quad (30)$$

となる。

§7-4) の(20)と(21)で述べたように、エネルギーを連続的に考えた時、小さな系が熱浴と平衡にある時、そのエネルギーが($\varepsilon + d\varepsilon, \varepsilon$)の範囲にある確率は、正準(カノニカル)分布から、

$$P(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{\Omega(\varepsilon) \cdot \exp\{-\varepsilon/(k_B T)\}}{Z} d\varepsilon, \quad (21)$$

である。また、分配関数 Z は(20)にあるように、

$$Z = \int_0^\infty \Omega(\varepsilon) e^{-\varepsilon/(k_B T)} d\varepsilon \quad (20)$$

と、状態密度 $\Omega(\varepsilon)$ を用いた表現になる。この「小さな系」は、今の場合、立方体内 ($V = L^3$) に存在する 1 個の自由粒子であるから、(30) と (21) から、この 1 個の粒子のエネルギーが $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ の範囲にある確率は、

$$P(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \frac{\exp\{-\varepsilon/(k_B T)\}}{Z} \cdot \varepsilon^{1/2}d\varepsilon \quad (31)$$

となる。 (20) にあるように、分配関数 Z は温度 T に依存するが、エネルギーについての定積分であり定数であることに注意。

1 個の单原子理想気体粒子のエネルギーは、自由粒子と考えているのでポテンシャルエネルギーは無視できる。従って、方向は指定しない速度の大きさを v とすると、

$$\varepsilon = (1/2)mv^2 \quad (32)$$

である。この両辺を微分すれば、 $d\varepsilon = mvdv$ で、また、これから $\varepsilon^{1/2}d\varepsilon$ を作ると、

$$\varepsilon^{1/2}d\varepsilon = (1/\sqrt{2}) \cdot m^{3/2} \cdot v^2 dv \quad (33)$$

である。(32) と (33) を (31) に代入することで、1 個の自由粒子のエネルギーが $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ の範囲にある確率は、「速度の大きさが $(v, v + dv)$ の範囲にある確率」に変換される。これは **Maxwell の速度 (の大きさ) 分布** に一致するはずである。

(32) と (33) を (31) に代入した結果は、

$$\begin{aligned} P(v)dv &= \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{V}{4\pi^2} \cdot \frac{m^{3/2}}{Z} \cdot \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \cdot v^2 dv \\ &= K \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \cdot v^2 dv. \end{aligned} \quad (34)$$

となる。 K は定数をまとめたものである。 K は Z を含むが、 Z は ε に関する定積分なので定数と扱える。ただし、定積分のパラメーターとして T を含んでい

る。速度の大きさは $v = 0$ から $v = \infty$ の範囲のどこかにあるはずだから、(34)を $v = 0$ から $v = \infty$ まで積分したものは 1 でなければならない。

$$\int_{v=0}^{\infty} P(v)dv = \int_{v=0}^{\infty} K \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \cdot v^2 dv = 1 \quad (35)$$

定数とした K は、分配関数 Z を含んでいるが、 Z は ϵ に関する定積分であるので ϵ の関数ではない。従って、 v の関数でもない。だから、(35)中央の v に関する積分で、 K をその積分記号の外に出すことができる。

$$K \cdot \int_{v=0}^{\infty} v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv = 1$$

である。 $\alpha = \frac{m}{2k_B T}$ とすると、付録 1 の(A1-11)から、

$$I_2 = \int_0^{+\infty} x^2 \cdot e^{-\alpha \cdot x^2} dx = \frac{\pi^{1/2}}{4\alpha^{3/2}}$$

であるので、 $K \cdot \frac{\pi^{1/2}}{4\alpha^{3/2}} = 1$ となる。 $\alpha = \frac{m}{2k_B T}$ だから、これは

$$K = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{m}{2k_B T}\right)^{3/2} \quad (36)$$

である。(36)を(35)に代入すれば、「温度 T の熱浴と平衡にある一つの单原子理想気体粒子が速さが $(v, v + dv)$ の範囲に見出される確率」は、

$$P(v)dv = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{m}{2k_B T}\right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \quad (37)$$

となる。 $(\pi)^{-1/2} = \pi \cdot (\pi)^{-3/2} = \pi \cdot (1/\pi)^{3/2}$ であるから、 dv を外して記せば、

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T}\right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad (38)$$

である。この結果は、§ 2-4-2(28)で「一つの分子が速さが $(v, v + dv)$ の範囲に見出される確率」と述べた **Maxwell の速度 (の大きさ) 分布**、

$$p(v) = \frac{n(v)}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi \cdot k_B T}\right)^{3/2} \cdot v^2 \cdot \exp\left[-\left(\frac{1}{k_B T}\right) \frac{m}{2} v^2\right] \quad \text{§ 2-4-2(28)}$$

と確かに一致することが判る。

7-5-3) 正準分布(Boltzmann 分布)としての大気圧の鉛直分布

前節では自由粒子としての1個の単原子気体を扱った。そこでは、ポテンシャルエネルギーを無視し、運動エネルギーのみを考えた。この節では、地球の重力場のもとにある温度一定の気体円柱を考え、平衡にある気体円柱における圧力と粒子数密度の鉛直変化を考える。高い山では海面に比べ空気は薄くなっている。大気圧の鉛直分布がどうなるかの問題である。この問題では、ポテンシャルエネルギーのみの違いが正準分布タイプの式に残る。この問題は、ジヤン・ペラン (Jean Perrin) の名著「原子」(1913)⁴⁷⁾ にも取り上げられている。ペランはこの問題を乳濁液における粒子の鉛直分布の問題に拡張し、粒子分布を顕微鏡下で計数し、ブラウン運動の実験的研究を行い、Einstein が提唱したブラウン運動の理論の適切さを証明した。この内容は米沢の著書⁴⁸⁾に詳しい。

図7-3に示すような単位面積の気体円柱を考える^{47), 48)}。単位面積を持つ厚さ h の気体円柱要素を左に示し、この要素 q 枚を積み上げた状態を右に示す。

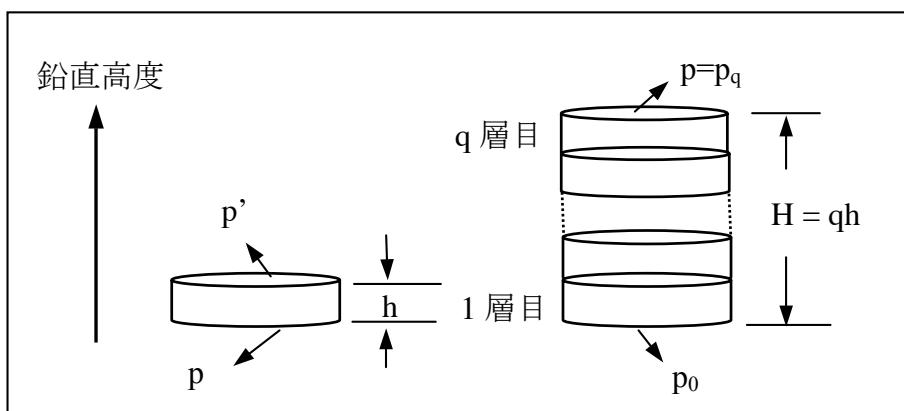


図7-3. 単位面積を持つ水平の厚さ h の気体円柱要素 (左)。この要素を q 枚積み上げた状態 (右)。

単位面積の底面積を持ち、厚さが h であるの気体円柱要素（図 7-3, 左）の下面での圧力を p とし、上面での圧力を p' とする。この h だけ隔たった二つの面での圧力は僅かに異なると考える。上面での圧力 p' は下面での圧力 p より僅かに小さいと考える。この圧力差 $(p - p')$ が、この薄層内の気体分子の質量 m を下方に引く重力 mg と平衡を保つならば、 $(p - p') = mg$ であり、薄層の気体状態には何の変化も生じない。 $(p - p')x(\text{単位面積}) = (\text{力})$ であるから、この意味で $(p - p') = mg$ が成立すると考える。

薄層内の平均圧力での気体 1 モルの質量と体積を、それぞれ、 M, V とすると、

$$M/V = (\text{薄層内の気体分子の質量 } m) / (\text{薄層の体積 } 1 \times h) \quad (39)$$

の比例関係が成立するから、薄層内の気体分子の質量 m は、 $m = (M/V) \cdot h$ である。従って、圧力差の等式 $(p - p') = mg$ は、

$$(p - p') = (M/V) \cdot h \cdot g \quad (40)$$

となる。 M, V は 1 モルの気体の質量と体積であるから、理想気体 1 モルの状態方程式 $pV=RT$ を(40)の V に代入すると、

$$p - p' = g \left(\frac{M}{RT} \right) h \cdot p$$

となる。これを整理すると、

$$p' = p \left(1 - \frac{Mgh}{RT} \right) \quad (41)$$

である。

次に、図 7-3 の右の図のような「気体円柱要素を q 層だけ積み重ねた場合」を考える。(41)の結果を繰り返して用いれば、

$$p = p_0 \left(1 - \frac{Mgh}{RT} \right)^q \quad (42)$$

となることが判る。図 7-3 の右図に示したように、 p_0 は底部での圧力であり、 p は第 q 層目の上面の圧力である。一方、 N モルの理想気体の状態方程式 $pV=NRT$ から、

$$p = (N/V)RT = nRT \quad (43)$$

であり、 $n = N/V$ は単位体積当たりの気体分子数である。これは気体分子の数密度とも言う。(43)は、「温度が一定であれば、圧力と数密度は正比例の関係にある」ことを示している。だから、(42)は、

$$\frac{p}{p_0} = \frac{n}{n_0} = \left(1 - \frac{Mgh}{RT}\right)^q \quad (44)$$

である。この両辺の対数を取れば、

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) = q \cdot \ln\left(1 - \frac{Mgh}{RT}\right)$$

である。層の厚さ h はいくらでも薄くできるので、 $x = Mgh/(RT)$ は小さな正の値であり、(44)の右辺は連続関数で表現出来る。 $\ln(1-x) \approx -x$ とテーラー展開して、

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = \ln\left(\frac{n}{n_0}\right) = -\frac{Mg(hq)}{RT} = -\frac{MgH}{RT} \quad (45)$$

となる。気体円柱の高さ H はその鉛直高度である。元の圧力 p 、数密度 n に戻すと、

$$p = p_0 \cdot e^{-MgH/(RT)}, \quad n = n_0 e^{-MgH/(RT)} \quad (46)$$

となることが判る。図 7-3 の右図に示したように p_0 は底部での圧力、 n_0 は底部での数密度である。指数部分のガス定数 R はボルツマン定数とアボガドロ数の積であること ($R = k_B \cdot N_A$) を使って、

$$\frac{MgH}{RT} = \frac{(M/N_A)gH}{k_B T}$$

となる。Mは気体1モルの質量であるから、 (M/N_A) は気体分子1個の質量を意味する。従来のように、気体分子1個の質量をmと記せば、(46)は

$$p = p_0 \cdot e^{-mgH/(k_B T)}, \quad n = n_0 \cdot e^{-mgH/(k_B T)} \quad (47)$$

となる。 mgH は、気体分子1個のポテンシャルエネルギーに他ならない。

$H=0$ （海面）の時、 $p=p_0$ と $n=n_0$ であるから、高度が上昇すると、 $(p/p_0) < 1$ と $(n/n_0) < 1$ となり、圧力も分子数密度も指数関数的に低下する。高い山の頂上では気圧も酸素分子数密度も低下し、高山病の原因となる。現実の地球大気を、等温の気体円柱で正確には表現できない。円柱全体が等温であるとの条件を正確には満足しないからである。しかし、敢えてこれで近似すると、常温の酸素の場合、濃度（分子数密度）が $1/2$ となる高度は約5.5kmとなる。一方、常温の大気では、気圧が $1/2$ となるのは約6kmであることが知られている。両者は概ね一致することが判る。

(47)の $n = n_0 \cdot e^{-mgH/(k_B T)}$ からすると、1個の気体分子が高度Hと $H+dH$ の範囲にある確率P(H)は、Aを定数として、

$$P(H)dH = A \cdot e^{-mgH/(k_B T)}dH \quad (48)$$

である。1個の気体分子が $H=0$ （海面）から鉛直上の何所かには存在するので、

$$\int_{H=0}^{\infty} A \cdot e^{-mgH/(k_B T)}dH = 1 \rightarrow A \int_{H=0}^{\infty} e^{-mgH/(k_B T)}dH = 1 \rightarrow A = 1 / \int_{H=0}^{\infty} e^{-mgH/(k_B T)}dH$$

である。従って、(48)の1個の気体分子が高度Hと $H+dH$ の範囲にある確率P(H)は、

$$P(H)dH = \frac{e^{-mgH/(k_B T)}dH}{\int_{H=0}^{\infty} e^{-mgH/(k_B T)}dH} \quad (49)$$

となる。 $\varepsilon = mgH$ とすると、(49)は、正準分布(Boltzmann 分布)の $P(\varepsilon_j) \propto e^{-\varepsilon_j/(k_B T)}$ に対応していることが判る。1 個の気体分子が「小さな系」、その他の気体分子が「熱浴」に当る。熱浴の温度を一定と仮定すると、気体の数密度分布と気圧分布は、正準分布(Boltzmann 分布)の実例となる。この結果は、外場の下での理想気体の問題を古典統計力学の問題として一般的に扱うことでも得られる^{5, 6)}。

7-5-4) 理想的な常磁性とキューリーの法則

〈磁場における磁気双極子のポテンシャル・エネルギー〉

静磁場の下では、小磁石は磁場の方向に揃う。そのように磁場の方向に NS 極を一致させた状態が小磁石にとって安定な状態であり、他の制約条件がない限り、ポテンシャル・エネルギーが最小となるからである。小磁石の S 極から N 極に向かう方向が、磁気双極子モーメント(\mathbf{m})の方向で、その大きさは小磁石自体に固有の値が対応する。付録 5 に、「磁気双極子モーメントと磁性物質」について解説を記したので参考されたい。

一般に、磁束密度が \mathbf{B} である静磁場では、小磁石の磁気モーメント(\mathbf{m})にはアンペールの法則によりトルク(回転力, \mathbf{N})が作用する(付録 5)。そのトルク(回転力)の大きさは、ベクトルの外積 $\mathbf{m} \times \mathbf{B}$ の大きさに相当し、 $\mathbf{m} \times \mathbf{B}$ の方向を右ネジの進む方向に取れば、実際の回転力が作用する方向は、その右ネジの回転方向に一致する。このようなトルク(回転力)は、

$$\mathbf{N} = \mathbf{m} \times \mathbf{B} \quad (50)$$

と表現される。回転力自体の大きさを $|\mathbf{N}| = |\mathbf{m} \times \mathbf{B}| = T$ とすると、

$$T = |\mathbf{m} \times \mathbf{B}| = m \cdot B \cdot \sin\theta \quad (51)$$

である。 θ は磁気モーメント(\mathbf{m})と磁束密度(\mathbf{B})のなす角度である。

図 7-4 は、なぜ小磁石(磁気モーメント)が磁場の方向を向くのかを説明している。 $|\mathbf{N}| = T = mB\sin\theta$ の回転力の為、これと釣り合う外力の回転力 T' を作用させない限り、磁気モーメント(\mathbf{m})の方向は $\theta \rightarrow 0$ と変化し、磁束密度(\mathbf{B})の方向に一致する。 $\theta = 0$ では、 $T = |\mathbf{m} \times \mathbf{B}| = m \cdot B \cdot \sin\theta = 0$ となり、トルクは働くかない。

次に、磁場中に置かれた磁気モーメントのポテンシャル・エネルギーを考える。その為に、(51)の T と釣り合うように外力としての T' を磁気モーメント \mathbf{m} の小磁石に作用させて、準静的にジワジワと θ を変化させ回転させる。

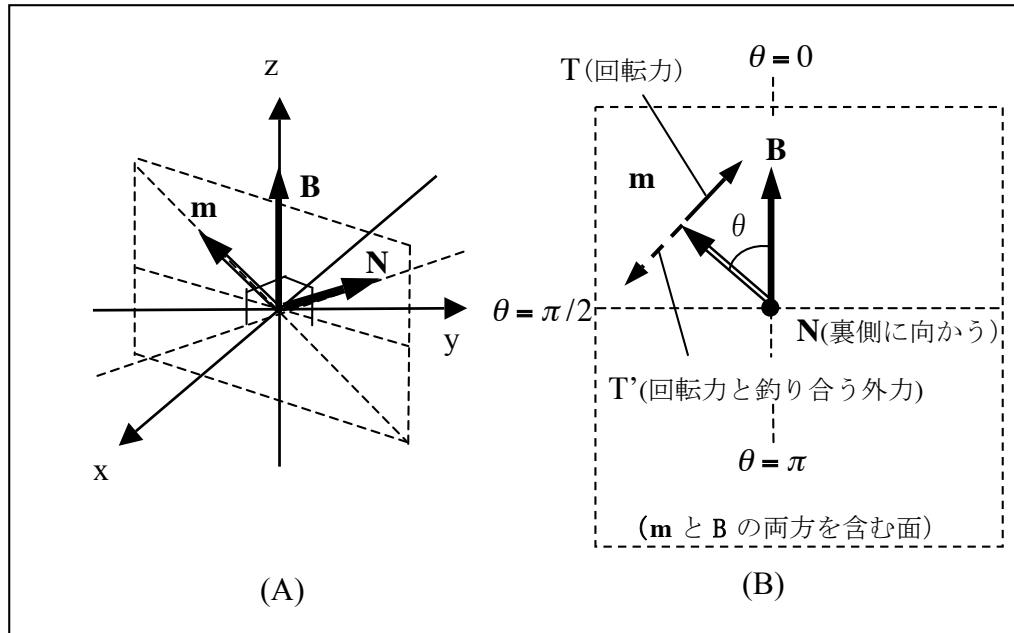


図 7-4. 磁気モーメント(\mathbf{m})が磁束密度(\mathbf{B})の下に置かれるとトルク(\mathbf{N})が働く。トルクは $\mathbf{N} = \mathbf{m} \times \mathbf{B}$ 。 θ は \mathbf{m} と \mathbf{B} のなす角度。 $|\mathbf{N}| = T = mB\sin\theta$ の右回りの回転力の為、これと釣り合う外界からトルク T' を作用させない限り、磁気モーメント(\mathbf{m})の方向は $\theta \rightarrow 0$ と変化し、磁束密度(\mathbf{B})の方向に一致する。 $\theta = 0$ となれば、回転力は作用しないので、そのままの状態が持続する。

図 7-4 (B) に示したように、(51)の T と釣り合うように外部から T' を作用させて、準静的な釣り合いを保持し、 $\theta = \pi/2$ から $\theta = 0$ までと、 $\theta = \pi/2$ から $\theta = \pi$ まで、変化させ、外力 T' が磁気モーメントに為した仕事を求める。この仕事量 (W) が、 \mathbf{m} と \mathbf{B} が直交する状態 ($\theta = \pi/2$) を 0 の基準にした場合の、磁場中の磁気モーメントのポテンシャル・エネルギー (U) である。 $\theta = 0$ の状態

は \mathbf{m} と \mathbf{B} が平行の場合, $\theta = \pi$ の状態は \mathbf{m} と \mathbf{B} が反平行の場合である. トルク \mathbf{T}' と釣り合うように外部から作用させるトルク \mathbf{T}' の大きさは常に相互に等しく, $T' = T = mB\sin\theta$ であるが, 向きは反対である.

図 7-4 (B) での $\theta = \pi/2 \rightarrow 0$ の経路 s は, \mathbf{T}' の方向とは反対で, それは角度 θ の負方向である ($ds = -d\theta$) ことに注意して, 外力の為す仕事は

$$\begin{aligned} U &= \int_{\theta=\pi/2}^0 \mathbf{T}' \cdot d\mathbf{s} = - \int_{\theta=\pi/2}^0 \mathbf{T}' \cdot ds \\ &= - \int_{\theta=\pi/2}^0 mB\sin\theta(-d\theta) = -mB[\cos\theta]_{\theta=\pi/2}^{\theta=0} = -mB \end{aligned} \quad (52)$$

となる. ポテンシャル・エネルギーが負であることは, この変化が自発的に起こることを意味する.

一方, $\theta = \pi/2 \rightarrow \pi$ の場合は, 経路 s は \mathbf{T}' の方向に一致し, 角度 θ の正方向に一致しているから ($ds = d\theta$),

$$\begin{aligned} U &= \int_{\theta=\pi/2}^{\pi} \mathbf{T}' \cdot d\mathbf{s} = \int_{\theta=\pi/2}^{\pi} \mathbf{T}' \cdot ds = \int_{\theta=\pi/2}^{\pi} \mathbf{T}' \cdot d\theta \\ &= \int_{\theta=\pi/2}^{\pi} mB\sin\theta d\theta = -mB[\cos\theta]_{\theta=\pi/2}^{\theta=\pi} = +mB \end{aligned} \quad (53)$$

である. ポテンシャル・エネルギーが正であることは, 外界から何らかの仕事をしない限り, $\theta = \pi$ (\mathbf{m} と \mathbf{B} が反平行) の状態は自発的には実現しないことを意味する.

\mathbf{m} と \mathbf{B} が直交する状態を U (ポテンシャル・エネルギー) = 0 の基準にすれば, \mathbf{m} と \mathbf{B} が平行の場合は(52)のように U は負の値となり, \mathbf{m} と \mathbf{B} が反平行であれば, U は正のポテンシャル・エネルギーとなる. この状況は, § 7-3 で議論した「二準位系」に相当することが判る (図 7-5).

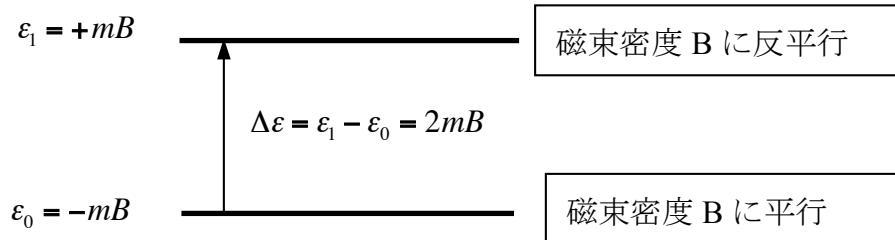


図 7-5. 磁束密度 \mathbf{B} のもとにある磁気モーメント \mathbf{m} のエネルギー準位は二準位系をなす。

<常磁性イオンの不対電子のポテンシャル・エネルギーと正準分布>

1 個の自由電子は、スピンに起因する磁気モーメントを持っている。この値はボーア磁子 (*Bohr magneton*) : $\mu_B = e\hbar/(2m_e) = 9.27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ に等しく、方向が反対の二つの向きを取り得る。電子のスピン角運動量は向きが反対の二つの状態しか許されないという量子力学的性質に対応している。一般に、原子やイオンは、電子のスピン角運動量と電子の軌道角運動量から合成される磁気モーメントを持っている（付録 5）。

2 個の電子が同一の量子数 (n, l, m, σ) を持つことは許されない（パウリの排他原理）が、スピン量子数 σ だけが異なるだけで、他の量子数 (n, l, m) は全く同じである状態は許される。原子やイオンの電子構造は、このような「スピン量子数 σ だけが異なる状態の対」を含んでいる。これらは一般に「**対電子(paired electrons)**」と呼ばれるが、磁場中では対電子によるエネルギー効果は、(52)と(53)の和となり、相互に相殺される。一方、「スpin量子数 σ だけが異なる状態の対」とはなっていない電子も存在し、これは「**不対電子(unpaired electron)**」と呼ば

れる。n 個の「不対電子」を持つ原子やイオンは、ほぼ自由電子のスピン磁気モーメントの n 倍に相当する磁気モーメントを持っており、常磁性や強磁性を示す。「不対電子」の磁気モーメントが隣り合う他の磁気モーメントと、事実上、相互作用をしない場合が常磁性とよばれる。このような常磁性は、粒子間の相互作用を無視して考える「理想気体」に類似する。一方、強い相互作用がある場合が強磁性と考えれば良い（付録 5）。

常磁性イオン結晶として、

クロム(III)・カリ・ミヨウバン : $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$,

鉄(III)アンモニウム・ミヨウバン : $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$,

硫酸ガドリニウム(III)・8水塩 : $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$

が有名である。 Cr^{3+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} イオンは、それぞれ、 $[Ar]3d^3$, $[Ar]3d^5$, $[Xe]4f^7$ の開殻電子配置を持ち、3 個の d 電子、5 個の d 電子、7 個の f 電子が存在している。d 電子は 10 個、f 電子は 14 個で副殻が満杯となり閉殻電子状態になる。それぞれ 5 個、7 個の対電子から構成され、電子スピンに起因する磁気モーメントも閉殻状態で 0 である。しかし、 Cr^{3+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} イオンでは、d 電子数、f 電子数は閉殻電子数より少なく、開殻電子配置となっている。しかも、それぞれの場合、各 d 電子、各 f 電子は同一の電子スピンの向きを持っている「高スピン」状態にあり、すべてが不対電子となっている。従って、 Cr^{3+} , Fe^{3+} , Gd^{3+} イオンは電子のスピン・磁気モーメントをその個数分だけ足し合わせた程度の大きさのスピン・磁気モーメントを持ち、これに起因する常磁性を示す。電子のスピンは向きが反対の二つの状態を取りうるにも拘らず、各 d 電子、各 f 電子が同一の電子スピンの向きを持つのは、そのような揃った向きを持つ方が結果的

に安定だからである。このような常磁性イオンの性質は、これらイオンが上記の結晶を作っている場合もほぼそのまま保持されている。ある格子点の不対電子と隣の格子点の不対電子間の相互作用は無視出来ると近似して、さらに、電子の軌道角運動量からの寄与も無視することにして、正準分布の考え方を適用してみよう。この理想的な常磁性の考え方は、上記の3つの常磁性イオン結晶では、 $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ が最も良くあてはまる。

磁束密度 B の下に上記の常磁性イオン結晶があるとする。そして、ある1つの格子点にある1個の磁性イオンの磁気モーメント m を、正準分布の「小さな系」とし、残りの格子点にある他の磁性イオンの磁気モーメント全体を「熱浴」と考える。図7-5に示したように、一つの磁気モーメント \mathbf{m} は、 $\varepsilon_0 = -mB$ と $\varepsilon_1 = +mB$ の二つの準位のエネルギーを取る。だから、それが $\varepsilon_0 = -mB$ を取る確率、即ち、外部磁場 \mathbf{B} と平行になる確率は、正準分布の式から、

$$P(\varepsilon_0) = \frac{e^{-\varepsilon_0/kT}}{Z} = \frac{e^{-\varepsilon_0/kT}}{e^{-\varepsilon_0/kT} + e^{-\varepsilon_1/kT}} = \frac{e^{mB/kT}}{e^{mB/kT} + e^{-mB/kT}} \quad (54)$$

である。同様に考えて、その一つの磁気モーメント \mathbf{m} が外部磁場 \mathbf{B} と反平行になる確率は、

$$P(\varepsilon_1) = \frac{e^{-\varepsilon_1/kT}}{Z} = \frac{e^{-\varepsilon_1/kT}}{e^{-\varepsilon_0/kT} + e^{-\varepsilon_1/kT}} = \frac{e^{-mB/kT}}{e^{mB/kT} + e^{-mB/kT}} \quad (55)$$

となる。当然、 $P(\varepsilon_0) + P(\varepsilon_1) = 1$ が成立している。(54)と(55)は、

$$P(\varepsilon_0) = \frac{e^{2mB/kT}}{e^{2mB/kT} + 1}, \quad P(\varepsilon_1) = \frac{1}{e^{2mB/kT} + 1} \quad (56)$$

と書き直せる。(56)から、磁束密度 B が一定で $T \rightarrow 0$ の時、 $P(\varepsilon_0) \rightarrow 1$ 、 $P(\varepsilon_1) \rightarrow 0$ となり、磁気モーメント \mathbf{m} は磁場に平行となることが判る。一方、磁束密度 B が一定で $T \rightarrow \infty$ の時、 $P(\varepsilon_0) \rightarrow 1/2$ 、 $P(\varepsilon_1) \rightarrow 1/2$ となり、磁気モーメントが磁場に

平行となる確率と反平行となる確率は等しい。今度は温度 T を固定して、磁束密度 B を増大させて、 $B \rightarrow \infty$ とすると、(56)から、 $P(\varepsilon_0) \rightarrow 1$, $P(\varepsilon_1) \rightarrow 0$ となり、磁気モーメント \mathbf{m} は磁場に平行となる。また、温度 T を固定して、磁束密度 B を減少させて、 $B \rightarrow 0$ とする場合は、 $P(\varepsilon_0) \rightarrow 1/2$, $P(\varepsilon_1) \rightarrow 1/2$ となり、磁気モーメントが磁場に平行となる確率は反平行となる確率に等しくなるだろうとする。 $B \rightarrow 0$ の場合、二つのエネルギー準位差($2mB$)も 0 に接近し、縮退状態に向かう。このように、「低温にすること」と「磁場を強くすること」、あるいは、「高温にすること」と「磁場を弱くすること」は、同じ磁気モーメントの状態を作り出す。

図 7-5に基づいて、1 個の磁性イオンの不対電子による磁気モーメント \mathbf{m} の期待値を考えてみよう。 ε_0 の状態は B に平行な磁気モーメント \mathbf{m} に対応し、 ε_1 の状態は B に反平行な磁気モーメント \mathbf{m} に対応しているから、磁気モーメントの値としては、 ε_0 では $+m$, ε_1 では $-m$ とすればよい。期待値を求めることはアンサンブル平均を求めることがあるから、

$$\begin{aligned} \langle m \rangle &= \sum_i m_i P(\varepsilon_i) = mP(\varepsilon_0) - mP(\varepsilon_1) \\ &= \frac{m \cdot e^{mB/kT} - m \cdot e^{-mB/kT}}{e^{mB/kT} + e^{-mB/kT}} = m \cdot \frac{e^{mB/kT} - e^{-mB/kT}}{e^{mB/kT} + e^{-mB/kT}} \end{aligned} \quad (57)$$

が、1 個の磁性イオンの磁気モーメントの期待値である。指数関数部分は

$$\tanh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (58)$$

であることを使うと、

$$\langle m \rangle = m \cdot \tanh(mB/k_B T) \quad (59)$$

である。巨視的結晶には N 個の磁性イオンがあるとすると、巨視的結晶全体で

は,

$$m_{tot.} = N \langle m \rangle = N \cdot m \cdot \tanh(mB/k_B T) \quad (60)$$

の磁気モーメントとなるはずである。ただし、ここでは各不対電子は独立で相互作用がないと仮定している。結晶が均質な磁気モーメントを持つ場合、単位体積当たりの磁気モーメントを磁化 \mathbf{M} と呼び、 $M = m_{tot.}/V$ として議論に用いる。

$(mB/k_B T) = x \gg 1$ の時、 $e^x \gg e^{-x}$ であるから、(58)は

$$\tanh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \approx \frac{e^x}{e^x} \approx 1$$

となり、(60)は

$$m_{tot.} = N \langle m \rangle = N \cdot m \cdot \tanh(mB/k_B T) = N \cdot m \quad (61)$$

である。この条件 $(mB/k_B T) = x \gg 1$ は、強磁場又は低温の条件が該当するから、その場合は全てのモーメントが揃うことを意味する。

一方、 $(mB/k_B T) = x \ll 1$ の時、 $e^x \approx 1 + x$ 、 $e^{-x} \approx 1 - x$ であるから、

$$\tanh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \approx \frac{(1+x) - (1-x)}{(1+x) + (1-x)} \approx x$$

である。(60)は

$$m_{tot.} = N \langle m \rangle = N \cdot m \cdot \tanh(mB/k_B T) = N \cdot m^2 \cdot B/(k_B T) \quad (62)$$

となる。 $(mB/k_B T) = x \ll 1$ の条件は、低磁場又は高温であることに対応するから、この条件が成立すると巨視的物質の全磁気モーメント ($m_{tot.} = N \langle m \rangle$) は、温度一定では外部磁場 B に比例し、外部磁場一定の時は $1/T$ に比例する。低磁場又は高温に対する(62)は、常磁性塩の特徴として実験的にも確認されている。特に、一定の外部磁場の下で、単位体積当たりの磁気モーメント (磁化 $M = m_{tot.}/V$) が $1/T$ に比例することは、キューリーの法則(Curie Law)と呼ばれる。