

～ 統計力学の散歩 ～

2. 統計力学

KENZOU

2013年8月28日(第1話)

目次

第1話	統計力学のあらすじ	3
1.1	位相空間と微視的状态	3
1.2	統計集合(アンサンブル)	4
1.2.1	微視的状态の数	4
	自由粒子の場合	5
1.3	等重率仮定の導入	7
1.4	微視的状态と熱力学的諸量との関係	7
1.5	正準集合と大正準集合について	9
1.5.1	正準集合(カノニカル・アンサンブル)	9
1.5.2	大正準集合(グランドル・アンサンブル)	9
1.5.3	各統計集合の比較	9

第1話 統計力学のあらすじ

第1話は、古典統計力学のあらすじを散歩します。詳細なお話は第2話以降でやる予定ですが、まずは高橋康「統計力学入門 - 愚問からのアプローチ」を散歩のステッキ（杖）としてポツポツと歩き始めましょうか。

1.1 位相空間と微視的状态

1モルの気体は $N = 10^{23}$ 個の分子からなっているように、統計力学が対象とする系は膨大な数の粒子で構成されています。一個一個の粒子はニュートンの運動方程式 $m_i(d^2\mathbf{r}/dt^2) = \mathbf{F}_i$ にしたがって運動しているので、ある初期条件の下で運動方程式を解けばその振る舞いを知ることができます。ところでこのような多数の系を扱う場合、ニュートンの運動方程式より解析力学でお馴染みの正準運動方程式の方が便利です。正準運動方程式は

$$\begin{cases} \frac{dq_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_j} \\ \frac{dp_j}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_j} \end{cases} \quad (j = 1, 2, \dots, 3N), \quad H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m_i} p_i^2 + \Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (1.1.1)$$

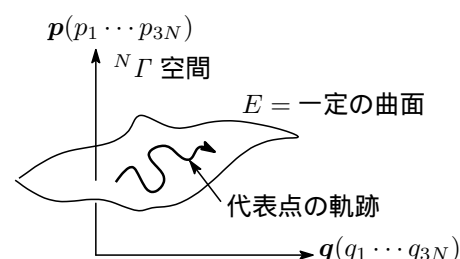
で、 $6N$ 個の1階連立微分方程式となります。 q_j は一般化座標、 p_j はそれに共役な正準運動量、 H はハミルトン関数、 $\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ はポテンシャルエネルギーを表わします。 $3N$ 個の自由度を持つ系に対して $6N$ 個の初期条件を与えれば、(1.1.1) の正準運動方程式を解いて時刻 t における $3N$ 個の一般化座標と $3N$ 個の正準運動量が正確に定められます。

時々刻々各粒子は動いてその配置は変化していくわけですが、これを一般化座標 $q(q_1, \dots, q_{3N})$ と正準運動量 $p(p_1, \dots, p_{3N})$ で張られる $6N$ 次元の空間から眺めれば1点の移動として表わされます。この点を代表点または状態点といい、合計 $6N$ 個の q, p で指定される系の微視的状态を完全に表わします。 $6N$ 次元の空間を位相空間と呼び、以後、 ${}^N\Gamma$ 空間¹と書きます。 ${}^N\Gamma$ 空間で代表点が動いてできる曲線を軌跡と呼んでいます。

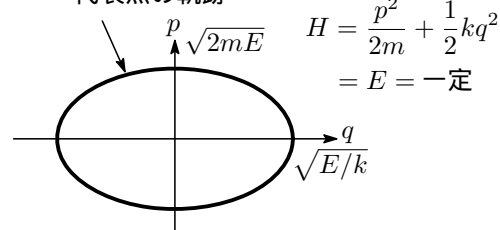
さて、粒子数 N 、体積 V 、エネルギー E が一定の閉じた系を考えます。系の微視的状态を表わす代表点は ${}^N\Gamma$ 空間のいたるところを動き回るわけではなく、エネルギー一定という条件を満たさなくてはならないので、動く範囲は ${}^N\Gamma$ 空間の

$$H(q, p) = E \quad (1.1.2)$$

を満たす曲面上²に限られます。そして初期条件が与えられれば運動方程式の解は一意的に決まることから、曲面上の1点を通る軌跡は1本に限られます³。



例：1次元調和振動子の代表点の軌跡



¹ Γ は気体の頭文字 g に対応するギリシャ文字で、気体全体の状態を表す空間という意味：香取眞理「非平衡統計力学」。

² この曲面は $6N - 1$ 次元の面。

³ 軌跡が交差すると1つの初期条件に対して2つの運動が可能となり、解の一意性と矛盾することになります。したがっ

1.2 統計集合 (アンサンブル)

我々が対象としている系は膨大な数の粒子から構成されており，初期条件としてすべての粒子の運動量や位置を知ることは不可能です。したがって運動方程式の正確な解を求めることはできず，時刻 t における系の状態を正しく知ることはできません。

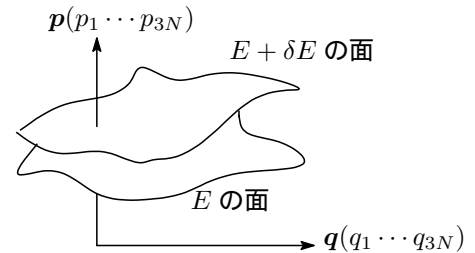
そこで発想を変えて，いろいろな初期条件からスタートした多くの系を考えます。これらの系は初期条件が同じでないで微視的に異なった状態にいることとなります。このような多数の系の集合を統計集合とかアンサンブルといい⁴，粒子数 N ，体積 V ，エネルギー E を一定とする系のアンサンブルを小正準集合 (ミクロ・カノニカルアンサンブル) と呼んでいます⁵。

1.2.1 微視的状态の数

小正準集合で系の巨視的全エネルギー E を与える微視的状态の数を求めましょう。まず， $N\Gamma$ 空間の微小体積要素 $dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N}$ 中にある微視的状态の数を次式で定義します⁶。

$$d^N\Gamma \equiv \frac{1}{h^{3N}} dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N} \quad (1.2.1)$$

巨視的全エネルギー E を与える微視的状态は $N\Gamma$ 空間の $E = \text{一定}$ の曲面上に存在しているわけですが，系のエネルギーの観測に伴うわずかな不定性 δE を考慮して， E と $E + \delta E$ の2つの曲面にはさまれた $N\Gamma$ 空間の領域に何個の微視的状态があるかを勘定してみます。



エネルギーが 0 から E までの間に含まれる微視的状态の総数を $\Omega_0(E, V, N)$ とすると

$$\Omega_0(E, V, N) = \int_{0 \leq H_N \leq E} d^N\Gamma = \int d^N\Gamma \theta(E - H_N) \quad (1.2.2)$$

H_N は系のエネルギー， θ は Heaviside の階段関数で

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & x > 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad \rightarrow \quad \frac{d\theta(x)}{dx} = \delta(x)$$

古典論ではエネルギー E は連続変数となるので，(1.2.2) を E で微分すると単位エネルギー当たりの微視的状态密度 $\Omega(E)$ が得られます。

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\partial \Omega_0(E, V, N)}{\partial E} = \int d^N\Gamma \delta(E - H_N) \quad (1.2.3)$$

したがって，エネルギーが E と $E + \delta E$ の間にあるすべての微視的状态の数 $W(E, \delta E, V, N)$ は

$$\begin{aligned} W(E, \delta E, V, N) &= \Omega_0(E + \delta E, V, N) - \Omega_0(E, V, N) = \frac{\partial \Omega_0(E, V, N)}{\partial E} \delta E \\ &= \Omega(E, V, N) \delta E \end{aligned} \quad (1.2.4)$$

である点で軌跡が2本に分かれるということもありません。

⁴統計力学的母集合ともいわれる。

⁵ついでにしておく，粒子数 N ，体積 V ，温度 T が一定のアンサンブルを正準集合 (カノニカル・アンサンブル)，体積 V ，温度 T ，ケミカルポテンシャル μ が一定のを大正準集合 (グランド・カノニカルアンサンブル) と呼んでいます。

⁶補足： q_i や p_i は連続変数なので微小体積要素 $dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N}$ 中に含まれる微視的状态の数は無限個のように思われますが， q, p の不確定性 ($\Delta q \Delta p \sim h$) を考慮して h^{3N} という非常に小さい体積の中に微視的状态が1個含まれると考えるわけです。こうするとプランク定数は $[h] = [\text{長さ} \times \text{運動量}]$ の次元を持つので $d^N\Gamma$ は都合よく無次元数となります。

次の状態密度関数

$$\rho(^N\Gamma) \equiv \delta(E - H_N)\delta E \quad (1.2.5)$$

を導入すると, (1.2.4) は

$$W(E, \delta E, V, N) = \int d^N\Gamma \rho(^N\Gamma) \quad (1.2.6)$$

と表わされます。この W 個の微視的状态がそれぞれのくらの確率で巨視的状态に寄与するのか, それについてはまったく言及できません。ここでやったのは, E と $E + \delta E$ で指定された巨視的状态に寄与しうる微視的状态の数を勘定しただけです。

自由粒子の場合

具体的に一辺 L の箱に閉じ込められた N 個の自由粒子系 (理想気体) を考え, 系のエネルギーが E と $E + \delta E$ の間にある微視的状态の数と状態密度を求めてみましょう。エネルギーが E 以下の微視的状态の数は (1.2.2) より

$$\begin{aligned} \Omega_0(E, V, N) &= \int_{0 \leq H_N \leq E} d^N\Gamma = \frac{1}{h^{3N}} \int_{0 \leq H_N \leq E} dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N} \\ &= \frac{1}{h^{3N}} \int_0^L dx_1 dy_1 dz_1 \cdots \int_0^L dx_N dy_N dz_N \times \int_{0 \leq H_N \leq E} dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} \cdots dp_{x_N} dp_{y_N} dp_{z_N} \\ &= \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{0 \leq H_N \leq E} dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} \cdots dp_{x_N} dp_{y_N} dp_{z_N} \end{aligned} \quad (1.2.7)$$

自由粒子の H_N は

$$H_N = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2)$$

なので,

$$0 \leq H_N \leq E \longrightarrow 0 \leq \sum_{i=1}^N (p_{x_i}^2 + p_{y_i}^2 + p_{z_i}^2) \leq 2mE$$

したがって, (1.2.7) の積分は $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$ の張る $3N$ 次元空間の半径 $\sqrt{2mE}$ の超球の体積となります。 N 次元の球の体積の公式

$$V_N = \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma(\frac{N}{2} + 1)} R^N$$

を使えば⁷

$$\Omega_0(E, V, N) = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \quad (1.2.8)$$

と求められます。したがって, 微視的状态密度は

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\partial \Omega_0(E, V, N)}{\partial E} = \frac{3N}{2} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1) E} = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}) E}$$

E と $E + \delta E$ の間にあるすべての微視的状态の数は (1.2.4) より

$$W(E, \delta E, V, N) = \Omega(E, V, N)\delta E = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} \frac{\delta E}{E} \quad (1.2.9)$$

⁷ $\Gamma(x)$ はガンマ関数。 $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$, $\Gamma(1) = 1$, $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$, $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$, $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$, etc.

と求められます。ところで気体や液体など粒子が非局在となっている系では、 N 個の粒子は互いに区別がつかないと考えられるので、ある粒子の位置と運動量を別の粒子の位置と運動量に置きかえてもそれは同じ状態とみなせます。したがって重複勘定を避けるために $1/N!$ を乗じておく必要があり⁸、(1.2.9)、(1.2.9) の代わりに

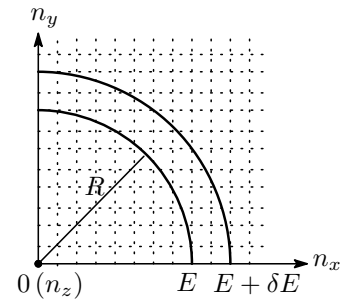
$$\text{微視的状态密度: } \Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) E} \quad (1.2.10)$$

$$\text{微視的状态の数: } W(E, \delta E, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \frac{\delta E}{E} \quad (1.2.11)$$

としておきます。

ついでに、ちょっと量子論に寄り道して、一辺の長さが L 、体積 V の 3次元の箱の中に閉じ込められた質量 m の 1 個の自由粒子ケースを考えてみましょう。量子論では q, p の不確定性の関係があるので位相空間は使いません。この系のエネルギーは $\hbar = h/2\pi$ として

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad (n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots)$$



と求められ、 n_x, n_y, n_z は正の整数をとる量子数でした。これから $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 2mE(L/\pi\hbar)^2 = R^2$ となるので、 $E =$ 一定の曲面は右図に示すように半径 R の球面となります。図中、点線で囲まれた立方体 1 個が 1 つの状態を表わしているので、 E より小さいエネルギーをもつ状態の数 $\Omega_0(E, V, N)$ は、半径 R の球の $1/8$ の体積に等しいこととなります。

$$\Omega_0(E, V, N) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{L}{\pi\hbar} \right)^3 (2mE)^{3/2} = \frac{4}{3} \pi V \left(\frac{2mE}{h^2} \right)^{3/2}$$

したがって、状態密度は

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\partial \Omega_0(E, V, N)}{\partial E} = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (1.2.12)$$

エネルギーが E と $E + \delta E$ の間にある微視的状态の数は

$$W(E, \delta E, V, N) = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \delta E \quad (1.2.13)$$

ちなみに古典論の (1.2.10) の式で $N = 1$ とすると

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V}{h^3} \frac{(2\pi m E)^{3/2}}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) E} = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E}$$

となり、これは (1.2.12) と一致します⁹。

⁸例えば調和振動子や結晶など格子点上に局在している粒子のような場合は $1/N!$ の修正は不要。この修正因子は Gibbs の修正因子と呼ばれます。

⁹ただし、多粒子系になるともっと話はややこしく、古典論との一致は見られません。

1.3 等重率仮定の導入

熱平衡にある系では、エネルギーが $E \sim E + \delta E$ の間にある多数の微視的状态の中でどれかが他の微視的状态より高い寄与確率を持つという積極的な理由はありません。そこで「熱平衡状態では系の巨視的状态にすべての微視的状态が完全に等しい重み（確率）で寄与する」と仮定することにします。これは等重率の仮定あるいは等確率の仮定と呼ばれます。

エネルギーが E と $E + \delta E$ の間にある微視的状态の数は

$$W(E, \delta E, V, N) = \int d^N \Gamma \rho(N\Gamma)$$

で与えられました¹⁰。 $\rho(N\Gamma)$ は (1.2.5) で定義した状態密度関数。等重率の仮定を採用すれば $6N$ 次元位相空間の中の点 $N\Gamma$ で指定される各微視的状态は、確率

$$f_{MC}(N\Gamma) = \frac{\rho(N\Gamma)}{W(E, \delta E, V, N)} \tag{1.3.1}$$

で寄与することになります。 $f_{MC}(N\Gamma)$ は規格化されており、

$$\int d^N \Gamma f_{MC}(N\Gamma) = \frac{1}{W(N, E, V, \delta E)} \int d^N \Gamma \delta(E - H_N) \delta E = 1$$

(1.3.1) で定義された関数を確率分布関数と呼んでいます。この関数は、上図に示すように $E = H_N$ と $E + \delta E = H_N$ の間に挟まれた領域だけ $1/W$ の値をもち、それ以外では0となります。

熱平衡にある系のある物理量 A を観測したとします。 A は微視的には一つの力学量で、それぞれの微視的状态においてある値 $A(N\Gamma)$ を持っており、 $N\Gamma$ 空間における平均値は

$$\langle A \rangle_{MC} = \int f_{MC}(N\Gamma) A(N\Gamma) d^N \Gamma \tag{1.3.2}$$

で与えられます。さて、我々が熱平衡にある系のある物理量 $A(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$ を観測する場合、その観測値は時々刻々変化する値の長時間平均値

$$\bar{A}_{obs} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)) \tag{1.3.3}$$

と与えられますが、この計算には運動方程式の完全な解が必要になるのでこれ以上は断念せざるを得ません。ところで、十分長い時間の間に系は E から $E + \delta E$ のすべての微視的状态を通過すると考えることができるので、 \bar{A}_{obs} は先ほど定式化したすべての可能な微視的状态についての平均値に等しいと考えられます。これはエルゴート仮説とよばれるもので、統計力学の基本原則とされています。

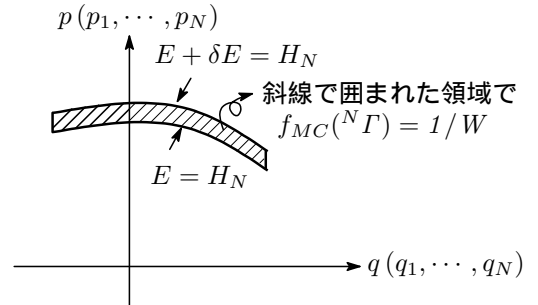
$$\langle A \rangle_{MC} = \bar{A}_{obs} \tag{1.3.4}$$

1.4 微視的状态と熱力学的諸量との関係

次に、微視的状态と熱力学的諸量との関係をみていきます。巨視的な熱力学的量であるエントロピー S と微視的状态の総数 W を結びつける関係式として有名な Boltzmann の式

$$S(N, E, V) \equiv k_B \ln W(N, E, V, \delta E) \tag{1.4.1}$$

¹⁰式 (1.2.6) 参照。



があります。 k_B は Boltzman 定数と呼ばれる普遍定数で $k_B = 1.380 \times (10)^{-16} \text{erg K}^{-1}$ 。エントロピー S を使って温度 T , 圧力 P , 化学ポテンシャル μ を

$$\text{温度 } T: \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (1.4.2)$$

$$\text{圧力 } p: \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial V} = \frac{p}{T} \quad (1.4.3)$$

$$\text{化学ポテンシャル: } \frac{\partial S(E, V, N)}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \quad (1.4.4)$$

と定義すると, これからただちに熱力学第1法則が得られます。

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\partial S}{\partial E} dE + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial N} dN = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \\ \therefore dE &= TdS - pdV + \mu dN \end{aligned} \quad (1.4.5)$$

(1.2.11) で理想気体の $W(E, \delta E, V, N)$ を求めました。この微視的状態の数を使って理想気体のエントロピーを求めると

$$\begin{aligned} S/k_B &= \ln W = \ln \left(\frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{(2\pi m E)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right)} \frac{\delta E}{E} \right) \\ &= N \ln \left(\frac{V}{h^3} (2\pi m E)^{3/2} \right) - \ln N! - \ln \Gamma\left(\frac{3}{2}N\right) + \ln \frac{\delta E}{E} \end{aligned} \quad (1.4.6)$$

$N \sim 10^{23}$ という大きな値であることを考慮し, Stirling の公式

$$\begin{cases} \ln \Gamma(z) = z \ln z - z + \dots \\ \ln N! = N \ln N - N + \dots \end{cases}$$

を使うと

$$\begin{aligned} S/k_B &= N \ln \left(\frac{V}{h^3} (2\pi m E)^{3/2} \right) - (N \ln N - N) - \left(\frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2} \right) \\ &= N \left[\ln \left(\frac{V}{h^3} (2\pi m E)^{3/2} \right) - \ln N - \frac{3}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{5}{2} \right] \\ &= N \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right) + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right] \\ \therefore S &= k_B N \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right) + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right] \end{aligned} \quad (1.4.7)$$

となります。熱力学的諸量の定義式 (1.4.2) を使えば, 系の温度を力学的な量で表わすことができます。

$$\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} = \frac{3}{2} k_B \frac{N}{E} = \frac{1}{T}. \quad \therefore k_B T = \frac{3}{2} \frac{E}{N} \longrightarrow E = \frac{3}{2} N k_B T \quad (1.4.8)$$

これは気体分子運動論ででてきた式ですね。気体分子運動論では, 温度とエネルギーの関係は実験式 (ボイル・シャルルの法則) の助けを借りていただきましたが¹¹, ここでは温度を (1.4.2) で定義することによって温度とエネルギーの関係を理論的に導いています。また, (1.4.3) より理想気体の状態方程式が得られます。

$$\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial V} = k_B \frac{N}{V} = \frac{p}{T}, \quad \therefore pV = k_B N T \quad (1.4.9)$$

¹¹ 「気体分子運動論・第2話」参照。

ついでに，化学ポテンシャルは

$$\begin{aligned}\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial N} &= k_B \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] = -\frac{\mu}{T} \\ \therefore \mu &= -k_B T \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] = -k_B T \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right]\end{aligned}\quad (1.4.10)$$

となります。

1.5 正準集合と大正準集合について

1.5.1 正準集合（カノニカル・アンサンブル）

さて，ある物理量を求めるのに，時々刻々変化する物理量の長時間平均をとるという代わりに，小正準集合の平均をとればよいという方針で熱力学的諸量を求めることができ， W さえ計算できれば原理的にはいろいろな系の熱力学的諸量を求めることができるはずですが。しかし，実際は W を計算することが難しいケースがあります。そのような場合は微視的状態密度 $\Omega(E, V, N)$ のラプラス変換¹²

$$\begin{aligned}Z_C(V, \beta, N) &= \int_0^\infty dE \Omega(E, V, N) e^{-\beta E} \\ &= \int d^N \Gamma \int_0^\infty dE \delta(E - H_N) e^{-\beta E} = \int d^N \Gamma e^{-\beta H_N}\end{aligned}\quad (1.5.1)$$

を計算します。 Z_C は分配関数と呼ばれます。これが計算できたら熱力学的諸量を求めることができます。それを議論するのが正準集合（カノニカル・アンサンブル）の理論です。

1.5.2 大正準集合（グランドル・アンサンブル）

さらに，分配関数 $Z_C(V, \beta, N)$ を粒子数 N についてもラプラス変換して

$$\begin{aligned}Z_C(V, \beta, \alpha) &\equiv \sum_{N=0}^\infty Z_C(V, \beta, N) e^{-\alpha N} \\ &= \sum_{N=0}^\infty \int_0^\infty dE \Omega(E, V, N) e^{-\alpha N - \beta E} = \sum_{N=0}^\infty \int d^N \Gamma e^{-\alpha N} e^{-\beta H_N}\end{aligned}\quad (1.5.2)$$

を計算したほうが，もっと容易に計算できるという場合もしばしばあります。この場合も分配関数 $Z_C(V, \beta, \alpha)$ から熱力学的諸量を求めることができます。それを議論するのが大正準集合（グランドカノニカル・アンサンブル）理論で， Z_C を大分配関数または状態和といいます。

1.5.3 各統計集合の比較

各統計集合の詳細なお話は第2話以降に譲るとして，ここではそれら各統計集合の概略比較を記しておきます。熱平衡にある巨視的な状態は3個の熱力学的変数 ($E, V, N; T, V, N; \mu, V, T$) で指定することができます。そのどれを指定するかによって微視的状態の平均のとり方が異なるわけで，これらは次の3つの理論として議論されます。

¹²数学のコーナーの「ラプラス変換・小話」を参照。分配関数は状態密度 Ω のラプラス変換になっています。

小正準集合理論：熱平衡にある系の状態をエネルギー E ，体積 V ，粒子数 N で指定して，それがどのような微視的状态からできあがっているかを議論し，熱力学的諸量を求めていく。

正準集合理論：熱平衡にある系の状態をエネルギー E の代わりに温度 T ，体積 V ，粒子数 N で指定してされているとき，どのような微視的状态がどれだけの重率で関与するか（分配関数）を議論し，熱力学的諸量を求めていく。

大正準集合理論：化学ポテンシャル μ ，体積 V ，温度 T を指定して，系がどのような微視的状态からできあがっているか（大分配関数）を議論し，熱力学的諸量を求めていく。

以上，3つの統計集合のアウトラインを述べましたが，熱力学的極限（粒子密度 $\rho = N/V$ を一定にしておいて粒子数 N と体積 V を限りなく大きくした極限）ではこれら3つの統計集合はすべて一致します。したがって，熱力学的諸量を計算する場合には，計算に便利なものどれを使ってもいいことになります。

さて，ここらで体力が尽きてきたので散歩を切り上げることにします。

（第1話終わり：2013.8.28）

関連図書

- [1] 高橋康：統計力学入門 - 愚問からのアプローチ 講談社サイエンティフィック, 2000 年
- [2] 市村浩：統計力学, 裳華房, 昭和 46 年
- [3] 香取眞理：非平衡統計力学, 裳華房, 2000 年