

# 統計力学ノート

KENZOU

2022.11.03 (勤労感謝の日)

統計力学は18世紀頃にはじまったBernoulliによる気体運動論がその起源とされています。19世紀後半になってMaxwellやBoltzmanにより古典的な完成に導かれ、その後、とくにGibbsによって簡明な理論体系が確立されました。気体運動論を受け継いだ統計力学は、当然のこととして、熱平衡状態のみならず、Boltzman方程式に代表されるように輸送現象を含むもっと一般的な非平衡状態をも取り扱いますが、ここでは熱平衡状態のみを対象とした古典統計力学に限定しています。個体や気体、液体などは膨大な数の粒子から構成されていて、これらの物性の記述には統計力学の知識が必須となっています。そこで本レポートでは統計力学がどのような活用されているのか、道具としての知識はどのようなものがよいかという観点から見ていこうとしています。内容については一応精査したつもりですが、すっ飛ばしたところもあり、思い込みによるおかしな議論や誤りがあるかも知れません。見つければご一報いただくとありがたいです。

## § 1.

## 統計力学の概要

---

### 1-1. 統計力学とは

統計力学とはなんだ、と偉そうなことをいうつもりもその資格もありませんが、Wikiによれば系の微視的な物理法則を基に巨視的な性質を導き出すための学問であるとされていますね。熱力学に登場するいろいろな量、例えば温度 $T$ やエントロピー $S$ 、自由エネルギー $F$ 、化学ポテンシャル $\mu$ 等々、純粋に力学的な概念からは理解しにくい量をミクロな立場から意味づけ、理解していくことが目的の一つされています。一方、圧力 $P$ 、エネルギー $E$ 、体積 $V$ 、粒子数 $N$ など、純粋に力学的な意味においても定義できる量については熱力学の関係式を援用するという立場を取ります。統計力学の対象となる体系の粒子数はAvogadro数( $6 \times 10^{23}$ )程度の膨大な数で、当然、個々の粒子の運動状態を正確に知るとは不可能です。統計力学では、体系の巨視的な性質は膨大な数の粒子の力学的状態の適当な平均であると考え、粒子の運動状態を統計的、確率的に考察していきます。なお、「微視的状态」というワードがこれからよく登場しますが、微視的状态というのはすべての粒子の「位置」と「速度」が指定されている状態のことを指していて、その中で1つでも異なるときは別の微視的状态ということになります。

### 1-2. 統計集団

統計力学では、熱力学で扱う一つ体系に対してこれと力学的な構造が全く同じでかつ熱力学的状态および外界との関係も全く同じであるような多数の体系(コピー)を考えます。コピーとはいっても、微視的な力学的状態はそれぞれに異なります。このような体系の集まりを統計集団とかアンサンブルと呼んでいます(統計学での母集団に相当)。統計集団には小正準集団(ミクロカノニカル・アンサンブル)、正準集団(カノニカル・アンサンブル)、大正準集団(グランドカノニカル・アンサンブル)があり、それらの特長は次の通りです。

・小正準集団 (ミクロカノニカル・アンサンブル):

粒子数  $N$ , 体積  $V$ , エネルギー  $E$  が一定の平衡状態にある体系で, とりうる微視的状態のすべてが全部等確率で出現している統計集団です。外界とのやり取りのない孤立系で, 全エネルギー, 全粒子数は一定という条件が付きます。

・正準集団 (カノニカル・アンサンブル):

粒子数  $N$ , 体積  $V$ , 温度  $T$  が指定された体系に許される微視的状態のうちで, エネルギー  $E$  に等しいものの出現確率が

$$\rho(E) = e^{-E/k_B T} / \sum_E e^{-E/k_B T} \quad (1.1)$$

である統計集団で, 熱源と接触している系のように外界とエネルギーのやり取りをおこなう体系がこれに当たります。小正準集団と異なる点は全エネルギー一定という条件が外れることです。

・大正準集団 (グランドカノニカル・アンサンブル): 体積  $V$ , 温度  $T$ , 化学ポテンシャル  $\mu$  が一定に指定された体系に許される微視的状態のうちで, エネルギーが  $E$  に等しく, 粒子数がちょうど  $N$  に等しいものの出現確率が

$$\rho(N, E) = e^{(\mu N - E)/k_B T} / \sum_N \sum_E e^{(\mu N - E)/k_B T} \quad (1.2)$$

である統計集団で, 熱源と粒子源の双方に接触しているいわゆる開放系がこれに当たります。冠の「大」は, 粒子数  $N$  は予め規定していないことを指しています。つまり, エネルギー一定, 粒子数一定という2つの条件が外れます。

注: 3つの統計集団の概要を見ましたが, 粒子密度  $N/V$  を一定にしておいて粒子  $N$  と体積  $V$  を限りなく大きくした極限, いわゆる熱力学的極限では, エネルギー  $E$  や粒子数  $N$  の揺らぎ (後述) は無視できるので, 各集団から導かれる熱力学的諸量の計算結果はすべて一致します。したがって, 実際には, 計算に便利なものを使えばいいことになります。

### 1-3 . 基本仮定

これから議論を展開していく上での重要な2つの仮定をしておきます。

- ・基本仮定 A: ある力学量の1つの体系に関する長時間平均は, この体系に対応する統計集団に関するその力学量の集団平均と  $M \rightarrow \infty$  の極限において一致する ( $M$  はコピーの数)。
- ・基本仮定 B:  $N, V, E$  の値が指定された「小正準集団」に属する体系は,  $M \rightarrow \infty$  の極限において, 可能なすべての力学的状態に関して一様に分布する。いいかえると, 孤立系では実現可能な状態は全て等しい確率で実現するとの仮定で, これを等確率の原理と呼んでいます<sup>1</sup>。

<sup>1</sup>ただし, 外部とエネルギーのやり取りのある系 (正準集団等) ではエネルギーに依存する統計的重みがかかることになります。

ある時刻における粒子の運動状態（力学的状態）は座標と運動量を指定すれば決まりますね。統計力学では、議論を見通しやすくするために運動を記述する座標系はデカルト座標系（直交座標系）ではなく、一般化座標  $q$  と一般化運動量  $p$  で張られた位相空間が用いられます。

### 2-1. $\mu$ 空間と $\Gamma$ 空間

#### ・ $\mu$ 空間

$N$  個の粒子からなる系を考えます。 $N$  個といっても Avogadro 数レベル ( $\sim 10^{23}$ ) の膨大な数を考えています。いま、その中の 1 個の粒子に注目すると、ある時刻  $t$  における粒子の力学的状態は、その時刻での位置  $q = (q_1, q_2, q_3)$  と運動量  $p = (p_1, p_2, p_3)$  で決まるので、力学的状態はそれぞれ 3 個の成分を座標軸とする 6 次元空間内の 1 点で表わされます。この位相空間をとくに  $\mu$  空間と呼んでいます。時間の経過にしたがって力学的状態は変化していくので、 $\mu$  空間内のこの点はある軌道（軌跡）を描きます。

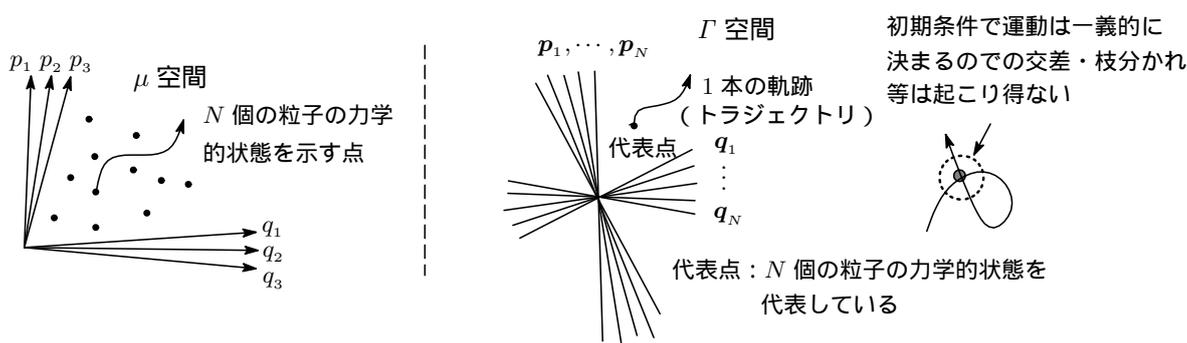


図 1:  $\mu$  空間と  $\Gamma$  空間

例 1 : 一様重力場中での自由落下運動する質点の  $\mu$  空間での軌道を求めよ。

Ans) 質点のハミルトニアンと正準運動方程式は

$$\begin{cases} \text{ハミルトニアン} : H = p^2/2m + mgq \\ \text{正準運動方程式} : \dot{q} = \frac{\partial H}{\partial p} = p/m, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial q} = -mg \end{cases}$$

正準運動方程式を解いてパラメータ  $t$  を消すと

$$q = -\frac{p^2}{2m^2g} + \frac{p_0^2}{2m^2g} + q_0 \quad (q_0, p_0: \text{初期値})$$

これが  $\mu$  空間での軌道方程式です。デカルト座標空間では鉛直方向の直線軌道となりますが、 $\mu$  空間ではご覧のように放物線軌道となります。

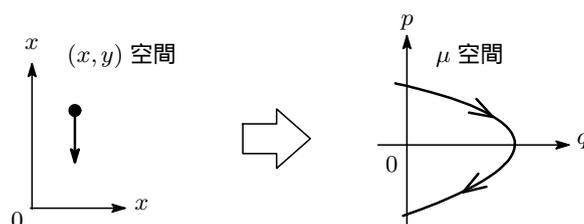


図 2: 空間座標と運動の軌道

・  $\Gamma$  空間

$\mu$  空間では  $N$  個の粒子の力学的状態は  $N$  個の点で表されました。  $N$  個の粒子の位置  $(q_1, q_2, \dots, q_N)$  と運動量  $(p_1, p_2, \dots, p_N)$  を空間内の 1 点とする  $6N$  次元空間を考えれば、時刻  $t$  での  $N$  個の粒子の力学的状態はその空間内のある 1 点で示されます。簡単に  $6N$  次元空間といっていますが、 $N$  を Avogadro 数個 ( $10^{23}$  個) とすると  $6 \times 10^{23}$  本の座標軸をもち、 $N$  個すべての粒子の運動状態 (位置と運動量) がこの空間の 1 点で示せるという (凄まじい?) 空間です。この空間を  $\Gamma$  空間と呼んでいます<sup>2</sup>。  $\Gamma$  空間内の指定された点は系全体の運動状態を表すという意味で代表点と呼ばれます。

$N$  個の粒子系を  $\Gamma$  空間の 1 点で表す (位置座標軸  $3N$  本, 運動量座標軸  $3N$  本の計  $6N$  本)

$$\text{位置 : } 3N \text{ 個} \begin{cases} \mathbf{q}_1 = (q_{1,1}, q_{1,2}, q_{1,3}) \\ \mathbf{q}_2 = (q_{2,1}, q_{2,2}, q_{2,3}) \\ \vdots \\ \mathbf{q}_N = (q_{N,1}, q_{N,2}, q_{N,3}) \end{cases} \quad \text{運動量 : } 3N \text{ 個} \begin{cases} \mathbf{p}_1 = (p_{1,1}, p_{1,2}, p_{1,3}) \\ \mathbf{p}_2 = (p_{2,1}, p_{2,2}, p_{2,3}) \\ \vdots \\ \mathbf{p}_N = (p_{N,1}, p_{N,2}, p_{N,3}) \end{cases}$$

代表点は  $\Gamma$  空間内に時間の経過とともにただ 1 本の軌道を描きます。軌道が交差したり、枝分かれすることはありません。もし、2 本の軌道が交差すればその交点を初期条件とする運動方程式の解が 2 つ存在することになりますが、解の一意性によりそういうことは起こり得ないからです。

さて、力が保存力 ( $F = -\nabla V$ ) であるとします。系の全エネルギー  $E$  を位置  $q_i$  と運動量  $p_i$  の関数として表したハミルトニアン  $H(q, p)$  を  $V$  をポテンシャルエネルギーとして

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m_i} p_i^2 + V(q_1, q_2, \dots, q_{3N}) \equiv E \quad (2.1)$$

で表すと、各粒子の運動は次の正準方程式で表されます。

$$\begin{cases} \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \end{cases} \Leftrightarrow (\dot{q}_i, \dot{p}_i) = \left( \frac{\partial H}{\partial p_i}, -\frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \quad (i = 1, 2, \dots, 3N) \quad (2.2)$$

$H$  は時間  $t$  を陽に含まないで、(2.1) を  $t$  で微分すると

$$\frac{d}{dt} H(q, p) = \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} + \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{dp_i}{dt} \right) = \sum_{i=1}^{3N} (-\dot{p}_i \dot{q}_i + \dot{q}_i \dot{p}_i) = 0$$

となり、系の全エネルギー  $E$  は時間的に不変で一定となります。したがって、代表点は  $\Gamma$  空間内のいろいろな点を動き回るのではなく、図 3 に示すように  $H(q, p) = E$  (一定) を満たす  $6N - 1$  次元の超曲面上に限られます<sup>3</sup>。ポテンシャルが  $V = 0$  の自由粒子系の場合には (2.1) より

$$\sum_{i=1}^{3N} p_i^2 = 2mE$$

となり、 $3N$  次元運動量空間での半径  $\sqrt{2mE}$  の超球面上を動き回ることになります。

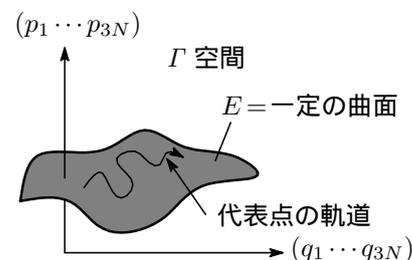


図 3: 代表点の軌道

<sup>2</sup>統計力学の創始者 Boltzman の高弟 Paul Ehrenfest (1880-1933) によるネーミングとのこと。

<sup>3</sup>この超曲面は無限に広がっているのではなく閉じています。というのは、座標  $q$  は体系が有限の体積を占めているし、運動量もエネルギーが有限であることから有限でなくてはならないからです。

## 2-2. 時間平均と統計平均

基本仮定 A, B の振り返りです。

### ・時間平均

$X(q(t), p(t))$  を熱平衡状態にある系の時刻  $t$  におけるある物理量とします。熱平衡状態というのは、系がどんな初期条件から出発しても充分時間が経った後に最終的に到達する状態のことですね。熱平衡状態にあるといってもミクロに見れば物理量は時々刻々微妙に変化しています。我々が熱平衡状態で観測する物理量はこの変化の長時間平均値であるわけです。時間平均を  $\bar{X}$  と書けば

$$\bar{X} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} X(q(t), p(t)) dt \quad (2.3)$$

と表されます。時間平均は位相空間内の軌道に沿っての平均操作に対応するので、この積分を実行するためには運動方程式の解  $q(t), p(t)$  が解っている必要があるので実際上は不可能です。

### ・統計平均 (アンサンブル平均)

統計集団のメンバーであるすべての系に注目すると、各系はそれぞれ異なる初期条件からスタートしているので、時刻  $t$  において実現している力学的状態はすべて異なっているはずで、そこで実現している物理量をすべての系にわたって“仮想的”に観測し (実際に観測できるわけではない)、その統計平均を  $\langle X \rangle$  と書けば

$$\text{時間平均 } \bar{X} = \text{統計平均 } \langle X \rangle \quad (2.4)$$

が成り立つだろうと考えます。この統計平均 (アンサンブル平均) は位相空間内にばらまかれたすべての点の平均操作に対応します。(2.4) が成立するとするのがエルゴート仮説と呼ばれるもので、仮説ですが十分正しいと公認されています。この仮説のおかげで、運動方程式の解を求めなくても統計平均を取ることで熱平衡状態における力学量の計算が可能となります。

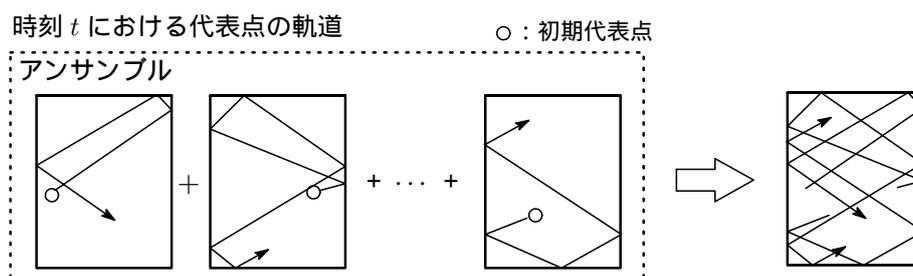


図 4: 統計集団のイメージ

さて、統計平均は、考えている体系とまったく同等ないろいろな状態にある仮装集団の集団平均でした。集団を構成する代表点の  $\Gamma$  空間における確率分布密度を  $\rho(q^{3N}, p^{3N}, t)$  とすると、時刻  $t$  で  $(q_i, p_i)$  と  $(q_i + dq_i, p_i + dp_i)$  ( $i = 1, 2, \dots, 3N$ ) で囲まれた微小体積要素

$$d^{3N}q d^{3N}p \equiv dq_1 dq_2 \cdots dq_{3N} dp_1 dp_2 \cdots dp_{3N} \quad (2.5)$$

に含まれる代表点の数は

$$\rho(q^{3N}, p^{3N}, t) d^{3N}q d^{3N}p \quad (2.6)$$

と表されます。 $\rho$  は確率の定義から次の規格化条件を満たすものとします<sup>4</sup>。

$$\iint \rho(q^{3N}, p^{3N}, t) d^{3N}q d^{3N}p = 1 \quad (2.7)$$

そうすると、任意の力学量  $X(q^{3N}, p^{3N})$  の統計平均  $\langle X \rangle$  は

$$\langle X \rangle = \iint X(q^{3N}, p^{3N}) \rho(q^{3N}, p^{3N}, t) d^{3N}q d^{3N}p \quad (2.8)$$

で与えられます。

### 2-3. Liouville の定理

$\Gamma$  空間内の確率密度関数  $\rho$  の時間変化を調べていきます。時間の経過とともに微小体積素片  $d^{3N}q d^{3N}p$  に含まれる代表点は  $t + dt$  後の体積素片  $d^{3N}q' d^{3N}p'$  に移動します。

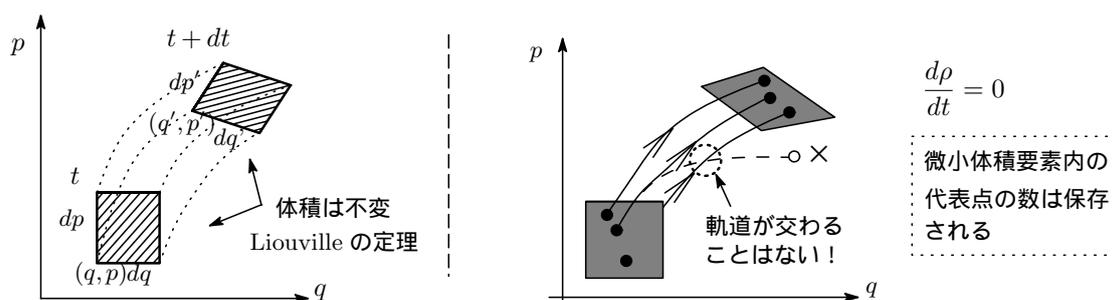


図 5: Liouville の定理

$(q, p)$  と移動後の  $(q', p')$  の関係は正準方程式より

$$\begin{cases} q'_j = q_j(t + dt) = q_j + \frac{dq_j}{dt} dt = q_j + \frac{\partial H}{\partial p_j} dt \\ p'_j = p_j(t + dt) = p_j + \frac{dp_j}{dt} dt = p_j - \frac{\partial H}{\partial q_j} dt \end{cases} \quad (j = 1, \dots, 3N) \quad (2.9)$$

となります。この関係式を  $(q, p) \rightarrow (q', p')$  と座標変換式<sup>5</sup>と見做すと、変換前後の体積素片はヤコビアン (関数行列式) を  $|J|$  として

$$d^{3N}q' d^{3N}p' = |J| d^{3N}q d^{3N}p$$

$$|J| = \left| \frac{\partial(q'^{3N}, p'^{3N})}{\partial(q^{3N}, p^{3N})} \right| = \begin{vmatrix} \frac{\partial q'_1}{\partial q_1} & \dots & \frac{\partial q'_1}{\partial q_{3N}} & \frac{\partial q'_1}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial q'_1}{\partial p_{3N}} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial q'_{3N}}{\partial q_1} & \dots & \frac{\partial q'_{3N}}{\partial q_{3N}} & \frac{\partial q'_{3N}}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial q'_{3N}}{\partial p_{3N}} \\ \frac{\partial p'_1}{\partial q_1} & \dots & \frac{\partial p'_1}{\partial q_{3N}} & \frac{\partial p'_1}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial p'_1}{\partial p_{3N}} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial p'_{3N}}{\partial q_1} & \dots & \frac{\partial p'_{3N}}{\partial q_{3N}} & \frac{\partial p'_{3N}}{\partial p_1} & \dots & \frac{\partial p'_{3N}}{\partial p_{3N}} \end{vmatrix} \quad (2.10)$$

<sup>4</sup>等エネルギー面上での状態点のある確率の総和は 1。

<sup>5</sup>解析力学でこれを無限小正準変換と呼んでいます。

と表されます。いま，簡単に粒子 1 個の場合のヤコビアンを計算すると， $(dt)^2$  以上の項を無視して

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial q'}{\partial q} & \frac{\partial q'}{\partial p} \\ \frac{\partial p'}{\partial q} & \frac{\partial p'}{\partial p} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 + \frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p} dt & \frac{\partial^2 H}{\partial p^2} dt \\ -\frac{\partial^2 H}{\partial q^2} dt & 1 - \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} dt \end{vmatrix} \doteq 1 + \left( \frac{\partial^2 H}{\partial q \partial p} - \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial q} \right) dt = 1 \quad (2.11)$$

となります。 $N$  個の場合も  $|J| = 1$  となり

$$d^{3N} q' d^{3N} p' = d^{3N} q d^{3N} p \quad (2.12)$$

が成立します。これは，時間の経過に伴って微小体積の姿，形は変化しても中身の体積自体は変化しないことを意味し，これを Liouville の定理と呼んでいます。

さて，時間の経過とともに微小体積要素は  $\Gamma$  空間内を移動しますが，図 5 に示すようにその間の中から代表点がでていくことはありませんので

$$\rho(q'^{3N}, p'^{3N}, t + dt) d^{3N} q' d^{3N} p' = \rho(q^{3N}, p^{3N}, t) d^{3N} q d^{3N} p \quad (2.13)$$

が常に成り立つはずですが，左辺をテイラー展開し， $(dt)^2$  以上の項を無視して整理すると

$$\begin{aligned} & \left\{ \cancel{\rho(q^{3N}, p^{3N}, t)} + \sum_{j=1}^{3N} \left( \frac{\partial H}{\partial p_j} \frac{\partial \rho}{\partial q_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \right) dt + \frac{\partial \rho}{\partial t} dt - \cancel{\rho(q^{3N}, p^{3N}, t)} \right\} d^{3N} q d^{3N} p = 0 \\ & \therefore \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{j=1}^{3N} \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_j} - \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) = 0 \end{aligned} \quad (2.14)$$

が得られます。右辺第 2 項を Poisson 括弧

$$\{\rho, H\} = \sum_{j=1}^{3N} \left( \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_j} - \frac{\partial \rho}{\partial p_j} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right) \quad (2.15)$$

で表せば

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \{\rho, H\} = 0 \quad \text{あるいは} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\{\rho, H\} \quad (2.16)$$

これが  $\Gamma$  空間内の各位置における代表点密度の，流れの出入りによる時間変化を表す方程式で，Liouville 方程式と呼んでいます。特に， $\rho$  がハミルトニアン  $H$  だけの関数 ( $\rho = \rho_0(H)$ ) である場合，微分のチェーンルールより

$$\frac{\partial \rho}{\partial q_j} = \frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial q_j}, \quad \frac{\partial \rho}{\partial p_j} = \frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial p_j} \quad (2.17)$$

となり，これを (2.15) に入れると Poisson 括弧は 0 となるので

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad \{\rho, H\} = 0 \quad (2.18)$$

が成り立ちます。 $\partial \rho / \partial t$  は  $\Gamma$  空間内の定点で観測したときの  $\rho$  の時間変化で， $\rho$  は時間変化しないということは，熱平衡状態では  $\Gamma$  空間の代表点は静止しているとイメージできます。この確率密度関数によって表される統計集団を小正準集団 (ミクロカノニカル・アンサンブル) と呼んでいます。

孤立系の平衡状態を考えます。粒子数  $N$  , 体積  $V$  , エネルギー  $E$  が指定されていて , とりうるすべての微視的状態が等しい確率で実現している統計集団<sup>6</sup>の分布確率を

$$\rho_{N,V,E}^{(i)} = A = \text{一定} \quad (3.1)$$

で表します。  $i$  はとりうる微視的状態の1つで , (3.1) はとり得るすべての微視的状態は同じ確率で実現することを表しています。  $W(N,V,E)$  を系がとりうる微視的状態の総数とすると , 確率の規格化条件より

$$\sum_i \rho_{N,V,E}^{(i)} = A \sum_i 1 = AW(N,V,E) = 1, \quad \therefore A = 1/W(N,V,E) \quad (3.2)$$

$\sum_i 1$  はすべての微視的状態にわたっての和です。  $A$  を  $\rho$  に書き換えると

$$\rho = \frac{1}{W(N,V,E)} \quad (3.3)$$

となります。  $N, V, E$  が一定という系のある力学量  $X$  の平均  $\langle X \rangle$  (マクロに観測される値) は , 微視的状態  $i$  における  $X$  の値を  $X(i)$  として次式で与えられます。

$$\langle X \rangle = \sum_i X(i) \rho = \frac{1}{W(N,V,E)} \sum_i X(i) \quad (3.4)$$

### 3-1. 微視的状態の数

系の全エネルギー  $E = \text{一定}$  のもとでの微視的状態数の数え方をみていきます。代表点は  $E = \text{一定}$  の等エネルギー面上に散らばっていますが , ここでは  $E$  と  $E + \delta E$  の近接した2枚の等エネルギー面の間にあると考えておきます<sup>7</sup>。

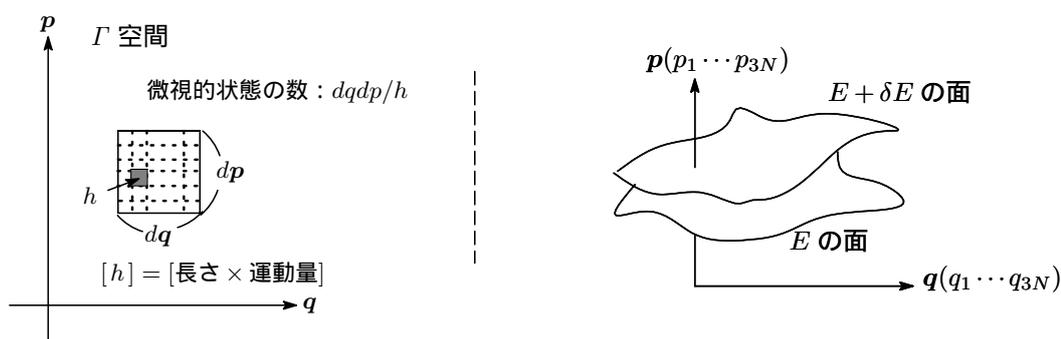


図 6: 微視的状態の数

$\Gamma$  空間の微小体積要素  $dqdp = dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N}$  に含まれる微視的状態の数を

$$d^N \Gamma = \frac{1}{h^{3N}} dqdp = \frac{1}{h^{3N}} dq_1 dq_2 \cdots dq_{3N} dp_1 dp_2 \cdots dp_{3N} \quad (3.5)$$

で定義します。  $q_i$  や  $p_i$  は連続変数なので微小体積要素  $d^N \Gamma$  内の微視的状態の数は無限個あるように思われますが , 位置と運動量との不確定性関係 ( $\Delta q \Delta p \sim h$ ) を考慮し ,  $h^{3N}$  という非常に極微の柵の中に微視的状態が1個含まれると考えるわけです (図 6)。  $dqdp$  の次元はプランク定数  $h$  の次元と同じ角運動量の次元なので ,  $d^N \Gamma$  はこれらの次元が相殺して都合よく無次元数となります (数は無次元)。

<sup>6</sup>  $\Gamma$  空間の等エネルギー面上に分布する代表点の集まり。

<sup>7</sup>  $E$  は系のエネルギーの観測に伴うわずかな不定性  $\delta E$  を考慮。

微視的状態数の求め方として2つの方法を紹介し、その後で具体的な計算に入ることにします。

方法1:  $H_N$  を系のハミルトニアンとし、まず、エネルギーが0から  $E$  までの微視的状態の総数を  $\Gamma^N$  とすると、これは  $0 < H_N < E$  を満たす  $\Gamma$  空間の体積を極微な柵の体積で割って

$$\Gamma^N(N, V, E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{0 < H_N < E} dq dp \quad (3.6)$$

と得られます。次に、エネルギーが  $E$  と  $E + \delta E$  の間にある微視的状態の総数を  $W(N, V, E, \delta E)$  とすると

$$\begin{aligned} W(N, V, E, \delta E) &= \Gamma^N(E + dE) - \Gamma^N(E) \\ &= \frac{d\Gamma^N}{dE} \delta E \\ &= \Omega(N, V, E) \delta E, \quad \Omega(N, V, E) = d\Gamma^N / dE \end{aligned} \quad (3.7)$$

となります。 $\Omega(N, V, E)$  は単位エネルギーあたりの微視的状態の数で、微視的状態密度あるいは単に状態密度と呼ばれます。[方法2.]  $E$  と  $E + \delta E$  の間に挟まれたすべての領域で1の値をとり、それ以外の領域では0の値となる関数  $\rho^{(N\Gamma)}$  を導入します。

$$\rho^{(N\Gamma)} = \begin{cases} 1 : E < H_N < E + \delta E \text{ の領域} \\ 0 : \text{それ以外の領域} \end{cases} \quad (3.8)$$

・方法2:  $\Gamma$  空間内の  $E$  と  $E + \delta E$  の間に挟まれたすべての領域で1の値をとり、それ以外の領域では0の値をとる関数  $\rho^{(N\Gamma)}$  を導入します。

$$\rho^{(N\Gamma)} = \begin{cases} 1 : E < H_N < E + \delta E \text{ の領域} \\ 0 : \text{それ以外の領域} \end{cases} \quad (3.9)$$

具体的には図7に示すような方形関数をイメージすればいいと思います。 $\delta E$  を微小とすれば、Diracのデルタ関数を用いて次のように表せます。

$$\rho^{(N\Gamma)} = \delta(E - H_N) \delta E \quad (3.10)$$

これを使えば、 $E$  と  $E + \delta E$  の間にある微視的状態の総数  $W(N, V, E, \delta E)$  は

$$\begin{aligned} W(N, V, E, \delta E) &= \int_{E \leq H \leq E + \delta E} d^N \Gamma = \int d^N \Gamma \rho^{(N\Gamma)} \\ &= \int d^N \Gamma \delta(E - H_N) \delta E \\ &= \Omega(N, V, E) \delta E \\ \Omega(N, V, E) &= \int d^N \Gamma \delta(E - H_N) \end{aligned} \quad (3.11)$$

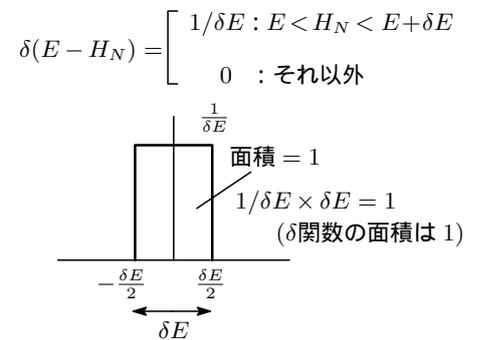


図7: 方形関数を  $\delta$  関数で近似

となります。 $\Omega$  は先程登場した微視的状態密度です。

理想気体の微視的状態数 体積  $V$ 、 $N$  個の粒子系の全エネルギーが  $E$  と  $E + \delta E$  の間にある微視的状態数  $W(N, V, E, \delta E)$  を求めます。

< 1 粒子の場合 >

最初に1粒子系で計算の要領を掴んでおくことにします。 $\mu$  空間の微小体積要素  $dq dp$  に含まれる微

視的狀態の總数を  $d\Gamma^1$  とすれば 6 次元空間の極微柵の体積は  $h^3$  となるので

$$\begin{cases} d\Gamma^1 = \frac{1}{h^3} d\mathbf{q}d\mathbf{p} = \frac{1}{h^3} dq_x dq_y dq_z dp_x dp_y dp_z \\ H = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \end{cases} \quad (3.12)$$

・方法 1 : 系のエネルギーが  $E$  以下 ( $0 \leq H \leq E$ ) の状態の總数は  $p_i$  ( $i = x, y, z$ ) を座標軸とする運動量空間の半径  $\sqrt{2mE}$  の球の体積に比例します。球の体積は

$$\int_{(0 \leq H \leq E)} d\mathbf{p} = \int_{(0 \leq H \leq E)} dp_1 dp_2 dp_3 = \frac{4\pi}{3} (2mE)^{3/2} \quad (3.13)$$

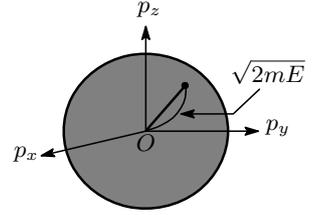


図 8: 運動量空間

また,  $\int d\mathbf{q} = V$  であるので, エネルギーが  $E$  以下の微視的狀態の總数は (3.12) より

$$\Gamma^1(V, E) = \frac{1}{h^3} \int d\mathbf{q} \int_{(0 \leq H \leq E)} d\mathbf{p} = V \frac{4\pi}{3h^3} (2mE)^{3/2} \quad (3.14)$$

したがって,  $W(V, E, \delta E)$  は, 運動量空間での厚みが  $\delta E$  の球殻に含まれる微視的狀態数となり  $W$  と  $\Omega$  は

$$\begin{aligned} W(V, E, \delta E) &= \Gamma^1(V, E + \delta E) - \Gamma^1(V, E) = \frac{d\Gamma^1}{dE} \delta E \\ &= 2\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \delta E = \Omega(V, E) \delta E \\ \Omega(V, E) &= \frac{d\Gamma^1}{dE} = 2\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \end{aligned} \quad (3.15)$$

と求められます。

方法 2 : (3.11) の計算

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

では次の公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots dx_N \delta(R^2 - x_1^2 - \cdots - x_N^2) = \pi^{N/2} R^{N-2} / \Gamma(N/2) \quad (3.16)$$

を用います。  $\Gamma(x)$  はガンマ関数で, これについては節末の【補足】を参照ください。  $\delta$  関数の性質  $\delta(ax) = |a|^{-1} \delta(x)$  に留意して,  $W(V, E, \delta E)$  と  $\Omega(V, E)$  は次のように求められます。

$$\begin{aligned} W(V, E, \delta E) &= \frac{2mV}{h^3} \int dp_x dp_y dp_z \delta(2mE - p_x^2 - p_y^2 - p_z^2) \delta E \\ &= \frac{2mV}{h^3} \left\{ \pi^{3/2} (2mE)^{1/2} / \Gamma(3/2) \right\} \\ &= 2\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \delta E \quad (\because \Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2) \\ &= \Omega(V, E) \delta E \\ \Omega(V, E) &= 2\pi V \left( \frac{2m}{h^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \end{aligned} \quad (3.17)$$

<  $N$  個の粒子の場合 >

同様に, 2 つの方法で求めます。

方法 1： エネルギーが  $E$  以下の微視的状態の数  $\Gamma^N(N, V, E)$  は

$$\begin{aligned}\Gamma^N(N, V, E) &= \frac{1}{h^{3N}} \int dq_1 \cdots dq_{3N} dp_1 \cdots dp_{3N} = \frac{1}{h^{3N}} \int d^{3N}q \int d^{3N}p \\ &= \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{0 \leq H_N \leq E} d^{3N}p\end{aligned}\quad (3.18)$$

$\int d^{3N}p$  は  $3N$  次元運動量空間での半径  $\sqrt{2\pi mE}$  の超球の体積で、これは公式<sup>8</sup>より

$$\int d^{3N}p = \int dp_1 dp_2 \cdots dp_{3N} = (2\pi mE)^{3N/2} / \Gamma(3N/2 + 1)$$

となります。したがって (3.18) は

$$\Gamma^N(N, V, E) = \frac{V^N (2\pi mE)^{3N/2}}{h^{3N} \Gamma(3N/2 + 1)}\quad (3.19)$$

となります。ところで、いま考えている系は粒子が飛び回っている“非局在系”で、粒子の位置を互いに交換しても新しい配置とはならず、数え過ぎを防ぐために Gibbs の補正因子といわれる  $N!$  で割っておく必要があり<sup>9</sup>、エネルギーが  $E$  以下の微視的状態数としては

$$\Gamma^N(N, V, E) = \frac{V^N (2\pi mE)^{3N/2}}{N! h^{3N} \Gamma(3N/2 + 1)}\quad (3.20)$$

となります。したがって  $W(N, V, E, \delta E)$  は

$$\begin{aligned}W(N, V, E, \delta E) &= \frac{d\Gamma^N}{dE} \delta E = \frac{3NV^N (2\pi m)^{3N/2} E^{3N/2-1}}{2N! h^{3N} \Gamma(3N/2 + 1)} \delta E \\ &= \frac{V^N (2\pi mE)^{3N/2}}{N! h^{3N} \Gamma(3N/2)} \frac{1}{E} \delta E = \Omega(N, V, E) \delta E\end{aligned}\quad (3.21)$$

$$\Omega(N, V, E) = \frac{d\Gamma^N}{dE} = \frac{V^N (2\pi mE)^{3N/2}}{N! h^{3N} \Gamma(3N/2)} \cdot \frac{1}{E}$$

となります。

方法 2： Gibbs の補正因子  $N!$  を予め取り込んでおいて方法 2 の公式 (3.16) を使えば

$$\begin{aligned}W(N, V, E, \delta E) &= \frac{2mV^N}{N! h^{3N}} \int dp_1 \cdots dp_{3N} \delta(2mE - p_1^2 - \cdots - p_{3N}^2) \delta E \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \frac{1}{E} \delta E = \Omega(N, V, E) \delta E\end{aligned}\quad (3.22)$$

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

注：Gibbs の  $N!$  因子：古典統計力学では、気体のように粒子が非局在化しているような系では  $N!$  で割る必要があります（調和振動子の系のように局在化している系ではその必要はない）。エントロピーは示量的という要求を満たすために Gibbs によって導入された因子で、ある意味人為的な操作です。要するに非局在な系の微視的状態数の式の中に体積  $V$  が入っていれば  $N!$  で割り、そうでなければその操作は不要と思っておけば間違いのないようです。//

<sup>8</sup>  $N$  次元空間の超球の体積： $V_N = \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma(\frac{N}{2} + 1)} R^N$ 。ただし、 $R$  は半径。

<sup>9</sup> その厳密な理由は古典統計力学では説明できず、量子統計力学ではじめて理解できます。

例題を 2,3 載せておきます。

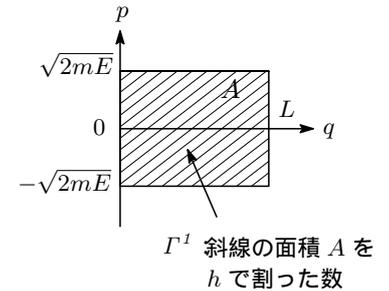
例 1 : A. 1 次元の長さ  $L$  の領域で運動する質量  $m$  の 1 個の自由質点と, B. 面積が  $A$  の 2 次元の領域内で運動する 1 個の自由質点のエネルギーが  $E \sim E + \delta E$  の間にある微視的状態数を求めよ。

Ans.)

A.  $q, p$  のとりうる範囲は  $0 \leq q \leq L, -\sqrt{2mE} \leq p \leq \sqrt{2mE}$  ( $\because \varepsilon = p^2/2m$ )。

したがって, エネルギーが  $E$  以下の状態の数  $\Gamma^1$  と  $W, \Omega$  は

$$\begin{aligned}\Gamma^1(L, E) &= \frac{1}{h} L \cdot 2\sqrt{2mE} \\ W(L, E, \delta E) &= \frac{d\Gamma^1}{dE} \delta E = L \frac{\sqrt{2m}}{h} \frac{\delta E}{\sqrt{E}} \\ \Omega(L, E) &= L \frac{\sqrt{2m}}{h} \frac{1}{\sqrt{E}}\end{aligned}\quad (3.23)$$



B.

$$H = E = \frac{1}{2m} p^2 = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2), \quad \therefore p = \sqrt{2mE} \quad (3.24)$$

(3.14) より

$$\Gamma^1(A, E) = \frac{1}{h^2} \int_{H \leq E} d\mathbf{q} \int d\mathbf{p} = \frac{1}{h^2} A \pi \sqrt{2mE}^2 = \frac{2\pi mA}{h^2} E \quad (3.25)$$

従って, 微視的状態数と状態密度は

$$W(A, \delta E) = \frac{d\Gamma^1}{dE} \delta E = \frac{2\pi mA}{h^2} \delta E, \quad \Omega(A) = \frac{d\Gamma^1}{dE} = \frac{2\pi mA}{h^2} \quad (3.26)$$

例 2 : 質量  $m$ , 角振動数  $\omega$  の 1 次元調和振動子の微視的状態の数を求めよ。

Ans)  $\cdot N = 1$  の場合 : 1 次元調和振動子のエネルギー  $\varepsilon$  は

$$H = \varepsilon(q, p) = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{m\omega^2}{2} q^2 \quad (3.27)$$

で与えられ,  $\mu$  空間での軌道は  $q$  軸の半径が  $\sqrt{2\varepsilon/m\omega^2}$ ,  $p$  軸の半径が  $\sqrt{2m\varepsilon}$  の楕円となり, 面積は

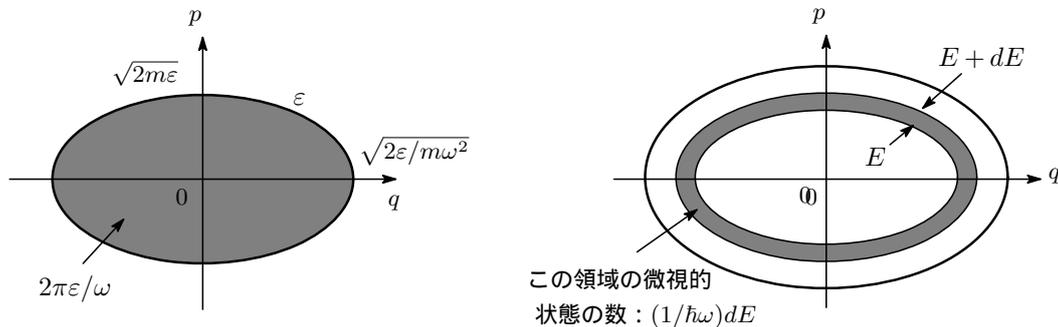


図 9: 1 次元調和振動子

$\pi \sqrt{2m\varepsilon} \cdot \sqrt{2\varepsilon/m\omega^2} = 2\pi\varepsilon/\omega$ 。したがって,  $\varepsilon \leq E$  の微視的状態の数は面積を極微面積  $h$  で割って

$$\Gamma^1(E) = \frac{2\pi E/\omega}{h} = \frac{E}{\hbar\omega} \quad (\hbar = h/2\pi) \quad (3.28)$$

したがって,  $W(E, \delta E)$  と  $\Omega(E)$  は

$$W(E, \delta E) = \frac{d\Gamma^1}{dE} \delta E = \frac{1}{\hbar\omega} \delta E, \quad \Omega(E) = \frac{1}{\hbar\omega} \quad (3.29)$$

・  $N$  個の場合：系のエネルギー  $\varepsilon$  は

$$H = E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i, \quad \varepsilon_i = \frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{m\omega^2}{2} q_i^2$$

微視的状態の数は (3.18) より (振動子は空間に固定されているとし Gibbs の補正因子  $N!$  で割っていないことに留意！)

$$\Gamma^N(N, V, E) = \frac{1}{h^N} \int_{0 \leq H \leq E} d^N q d^N p \quad (3.30)$$

$x_i = m\omega q_i$  と変数変換するとハミルトニアンと座標積分は

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} (x_i^2 + p_i^2), \quad \int d^N q = \left(\frac{1}{m\omega}\right)^N \int d^N x \quad (3.31)$$

となるので (3.30) は

$$\Gamma^N(N, V, E) = \frac{1}{h^N} \left(\frac{1}{m\omega}\right)^N \int_{0 \leq \sum_i (x_i^2 + p_i^2) \leq 2mE} d^N x d^N p \quad (3.32)$$

この積分は  $2N$  次元の半径  $\sqrt{2mE}$  の球の体積を表します。  $N$  次元空間の半径  $R$  の超球の体積  $V_N$  は

$$\text{公式： } V_N = \frac{\pi^{N/2}}{\Gamma\left(\frac{N}{2} + 1\right)} R^N \quad (3.33)$$

と表されるので、公式より

$$\int_{0 \leq \sum_{i=1}^N (x_i^2 + p_i^2) \leq 2mE} d^N x d^N p = \frac{(2\pi mE)^N}{N\Gamma(N)} = \frac{(2\pi mE)^N}{N!} \quad (3.34)$$

( $\because \Gamma(N+1) = N\Gamma(N) = N!$ )

となります。したがって、エネルギーが  $E$  以下の微視的状態数は (3.30) より

$$\Gamma^N(N, V, E) = \frac{1}{h^N} \left(\frac{1}{m\omega}\right)^N \frac{(2\pi mE)^N}{N!} = \frac{1}{N!} \left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^N \quad (3.35)$$

これから  $W(N, V, E, \delta E)$  と  $\Omega(N, V, E)$  は

$$W(N, V, E, \delta E) = \frac{d\Gamma^N}{dE} \delta E = \left(\frac{1}{\hbar\omega}\right)^N \frac{E^{N-1}}{(N-1)!} \delta E = \frac{1}{(N-1)!} \left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^{N-1} \frac{\delta E}{\hbar\omega} \quad (3.36)$$

$$\Omega(N, V, E) = \frac{d\Gamma^N}{dE} = \frac{1}{N!E} \left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^N$$

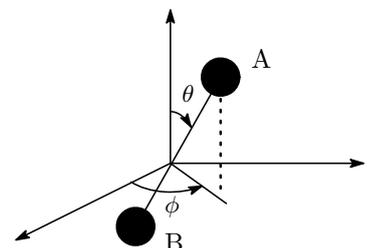
となります。

例 3: A, B 2 原子分子からなる回転子系の微視的状態の数を求めよ。並進運動はないとする。

Ans) 2 原子分子を結ぶ棒の方向は  $\theta, \phi$  の 2 つの角を指定すれば決まるので自由度は 2 となります。2 原子分子の重心に座標の原点をとると回転子のハミルトニアンは

$$H_{rot} = \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) \quad (3.37)$$

と表わされ、 $I$  は重心まわりの慣性モーメント、 $p_\theta, p_\phi$  は角変数  $\theta, \phi$  に共役な運動量です<sup>10</sup>。このような回転子が  $N$  個からなる系を考え、全エネルギー



<sup>10</sup> ハミルトニアンがこのように書けることは適当な力学のテキストを参照してください。

は  $E$  とします。自由度は  $2N$  なので、一般化座標と一般化運動量は

$$\begin{cases} \mathbf{q}_1 = (\theta_1, \phi_1) & \mathbf{p}_1 = (p_{\theta_1}, p_{\phi_1}) \\ \mathbf{q}_2 = (\theta_2, \phi_2) & \mathbf{p}_2 = (p_{\theta_2}, p_{\phi_2}) \\ \vdots & \\ \mathbf{q}_N = (\theta_N, \phi_N) & \mathbf{p}_N = (p_{\theta_N}, p_{\phi_N}) \end{cases} \quad (3.38)$$

で、 $\Gamma$  空間は  $4N$  次元空間となります。微小体積要素に含まれる微視的状態の数は (3.5) より

$$d^N \Gamma = \frac{1}{h^{2N}} d\mathbf{q} d\mathbf{p} = \frac{1}{h^{2N}} d\theta_1 \cdots d\theta_N d\phi_1 \cdots d\phi_N dp_{\theta_1} \cdots dp_{\theta_N} dp_{\phi_1} \cdots dp_{\phi_N} \quad (3.39)$$

これを積分して<sup>11</sup>

$$\int d^N \Gamma = \frac{1}{h^{2N}} \prod_{i=1}^N \int_0^\pi d\theta_i \int_0^{2\pi} d\phi_i \int dp_{\theta_i} \int dp_{\phi_i} \quad (3.40)$$

となります。ここで

$$\frac{p_{\phi_i}}{\sin \theta_i} = \xi_i \longrightarrow dp_{\phi_i} = \sin \theta_i d\xi_i$$

とおくと (3.40) の積分は

$$\int d^N \Gamma = \frac{1}{h^{2N}} \prod_{i=1}^N \int_0^\pi \sin \theta_i d\theta_i \int_0^{2\pi} d\phi_i \int dp_{\theta_i} \int d\xi_i \quad (3.41)$$

となり、 $\theta, \phi$  の角部分に関する積分は直ちにできて  $2^N \times (2\pi)^N = (4\pi)^N$  となります。結果として

$$\int d^N \Gamma = \frac{1}{h^{2N}} (4\pi)^N \prod_{i=1}^N \int dp_{\theta_i} \int d\xi_i \quad (3.42)$$

これから先の計算は方法 2. を使います。全エネルギーは  $E = H_{\text{rot}1} + H_{\text{rot}2} + \cdots + H_{\text{rot}N}$  で、 $E \sim E + \delta E$  の間にある微視的状態の数は (3.11) より

$$W(N, E, \delta E) = \int_{-\infty}^{\infty} d^N \Gamma \delta(E - H_{\text{rot}1} - H_{\text{rot}2} - \cdots - H_{\text{rot}N}) \cdot \delta E \quad (3.43)$$

$i$  番目の回転子のハミルトニアンは

$$H_{\text{rot}i} = \frac{1}{2I} (p_{\theta_i}^2 + \xi_i^2), \quad \therefore p_{\theta_i}^2 + \xi_i^2 = 2IH_{\text{rot}i} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.44)$$

なので  $\delta$  関数部は

$$\begin{aligned} & \delta \left[ \frac{1}{2I} (2IE - p_{\theta_1}^2 - \cdots - p_{\theta_N}^2 - \xi_1^2 - \xi_2^2 - \cdots - \xi_N^2) \right] \\ & = 2I \delta (2IE - p_{\theta_1}^2 - \cdots - p_{\theta_N}^2 - \xi_1^2 - \cdots - \xi_N^2) \end{aligned}$$

と表せます。(3.43) の積分は公式 (3.16)

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \cdots dx_N \delta(R^2 - x_1^2 - \cdots - x_N^2) = \pi^{N/2} R^{N-2} / \Gamma \left( \frac{N}{2} \right) \quad (3.45)$$

で  $N \rightarrow 2N, R^2 \rightarrow 2IE, x_1 \rightarrow p_{\theta_1}, \dots, x_N \rightarrow p_{\theta_N}, x_{N+1} \rightarrow \xi_1, \dots, x_{2N} \rightarrow \xi_N$  と置き換えると

$$\begin{aligned} W(N, E, \delta E) &= \left( \frac{4\pi^2}{h^2} \right)^N \frac{2I(2IE)^{N-1}}{\Gamma(N)} \delta E = \left\{ \left( \frac{2IE}{h^2} \right)^N / \Gamma(N) \right\} \frac{\delta E}{E} \\ \Omega(N, E) &= \left( \frac{2IE}{h^2} \right)^N / E \Gamma(N) \end{aligned} \quad (3.46)$$

と求められます。

<sup>11</sup>  $\prod_{k=1}^n a_k = a_1 \times a_2 \times \cdots \times a_n$  を総乗といい、統計力学ではよくでてきます。

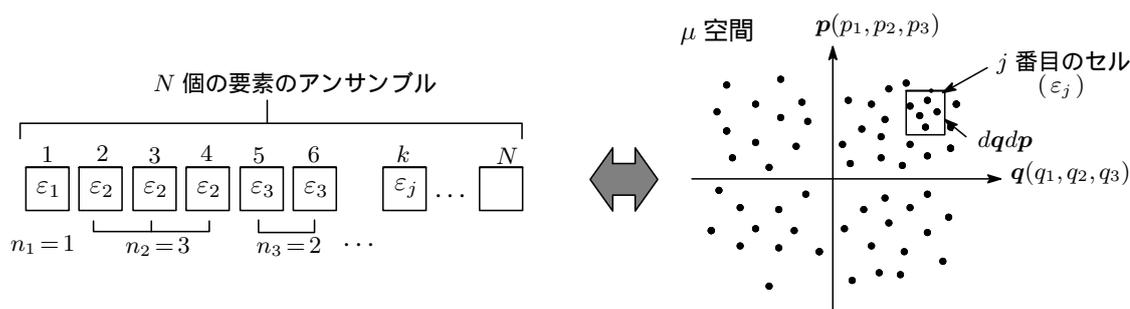
注：A, B 2つの原子が同じ原子の場合には、棒の中心まわりに  $180^\circ$  回転しても同じ状態になるので、重複勘定を避けるために (3.43) を  $2^N$  で割っておく必要があります。

### 3-2. 平衡分布 (Maxwell-Boltzmann 分布)

$N$  個の粒子からなる全エネルギー  $E$  (一定), 体積  $V$  の孤立系を考えます。粒子間の相互作用がなく (あっても無視できる程度), 全体のエネルギーは各粒子のエネルギーの総和で表せるとします<sup>12</sup>。同じエネルギー  $\varepsilon_j$  にある粒子の数を  $n_j$  個とすると

$$N = \sum_j n_j, \quad E = \sum_j n_j \varepsilon_j = \text{一定} \quad (3.47)$$

粒子間の相互作用がないか極めて弱いような系では, 各粒子は独立して運動するので 1 個の粒子の運動を表現する独立な  $\mu$  空間に分離して記述することができます。アンサンブル的には図に示すような



$N$  個の同等な系の統計集団を考えるわけです。あるいは, 各粒子の運動状態を表す位相空間内の点を一つの  $\mu$  空間にプロットしたものを考えたほうが直感的で分かりやすいかも知れません。6次元  $\mu$  空間を大きさ  $a$  の極微なセル ( $dqdp$ ) に分割して通し番号をつけ, 粗い近似ですが  $j$  番目のセルに含まれる点はすべて同じエネルギー  $\varepsilon_j$  に対応するとします。極微セル内の取りうる可能な微視的状态の数を  $g_j$  とすると, 定義によりその体積を  $h^3$  で割ったものですから

$$g_j = \frac{1}{h^3} dqdp = \frac{1}{h^3} dq_1 dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3 \quad (3.48)$$

となります。

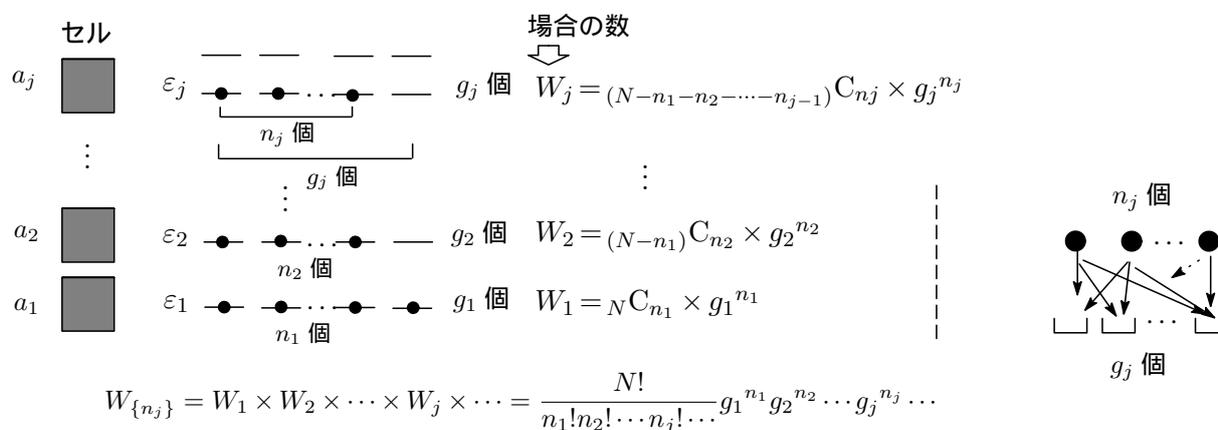


図 10: 各エネルギー  $\varepsilon_j$  に  $n_j$  個の要素を配置する場合の数

<sup>12</sup>相互作用があれば各粒子のエネルギーは一定ではなくなり時間的に変化する。

さて、エネルギー  $\varepsilon_j$  を持った粒子を  $a_1$  に  $n_1$  個、 $a_2$  に  $n_2$  個、 $\dots$  と分配していく場合の数は

$$\begin{aligned} & \frac{N C_{n_1} \times N - n_1 C_{n_2} \times \dots \times N - (n_1 + n_2 + \dots + n_{j-1}) C_{n_j} \times \dots}{N!} \\ &= \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots} \end{aligned} \quad (3.49)$$

そしてセル  $a_j$  に分配された  $n_j$  個の粒子をさらに  $g_j$  個の状態に分配する仕方の数は  $g_j^{n_j}$  通りあるので、可能な微視的状态の数を  $W_{\{n_j\}}$  とすれば

$$W_{\{n_j\}} = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots} g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_j^{n_j} \dots = N! \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \quad (3.50)$$

と表せます。 $n_j$  は (3.47) の条件を満たす数であればいいので、微視的状态数の総数  $W$  は条件 (3.47) を満たす  $\{n_j\}$  についての分布のすべてを足し合わせなければならず

$$W(N, V, E) = \sum_{\{n_j\}} W_{\{n_j\}} = N! \sum_{\{n_j\}} \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \quad (3.51)$$

となります。なお、理想気体のように 非局在系 の場合には、Gibbs の補正因子  $N!$  で割っておく必要があります<sup>13</sup>。

$$W(N, V, E) = \frac{1}{N!} \sum_{\{n_j\}} W_{\{n_j\}} = \sum_{\{n_j\}} \prod_j \frac{g_j^{n_j}}{n_j!} \quad (3.52)$$

#### < 状態数のカウント >

具体的に  $N = 4, E = 7$  の場合状態数をカウントします ( $g_j$  は省略)。エネルギーは離散的で  $\varepsilon$  の幅で等間隔とします。

$$N = \sum_j n_j = 4, \quad E = \sum_j n_j \varepsilon_j = 7 \quad (3.53)$$

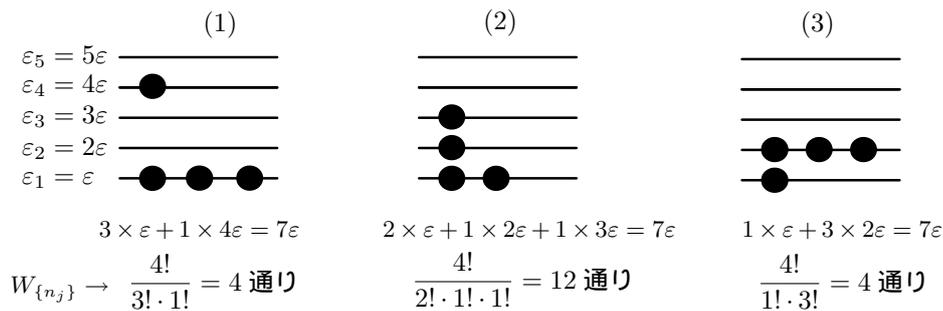


図 11: 微視的状态のカウント

図 11 に示すように、(3.53) の条件を満たす粒子の可能な配置は図 11 の (1), (2), (3) の 3 つのケースに限られます。各ケースの分布を実現する場合の数はそれぞれ 4, 12, 4 通りとなるので、全体の総状態数  $W$  はこれらを加え合わせた

$$W = \sum W_{\{n_j\}} = 4 + 12 + 4 = 20 \text{ 通り} \quad (3.54)$$

となります。総計 20 通りある (1), (2), (3) のパターンの中でどのパターンが特に実現しやすいという偏りはなく、どのパターンの実現確率もすべて同じと考えるのが等確率の原理です。さて 20 通りのパターンのなかで、パターン (1) は 4 通り、パターン (2) は 12 通り、パターン (3) は 4 通りなので、各パターンの出現確率はそれぞれ  $4/20 = 20\%$ ,  $12/20 = 60\%$ ,  $4/20 = 20\%$  となり、パターン (2) の出現確率が最も高くなることがわかります。いま、高々 4 個の粒子でパターンの出現確率の差が明確になりましたが、

<sup>13</sup>後ほどわかりますが、そうしないとエントロピー  $S = k_B \ln W$  が示量性とならないという事情があります。

Avogadro 数個の膨大なレベルになるとこの差は圧倒的なものとなり，それ故， $W(N, V, E)$  は最も確率の高いパターンで置き換えることができます。

・最大項の方法

(3.52) の和の計算は大変難しいのですが，上で見たように和の中の最大値を示す項だけをピックアップし，それ以外の項はバツサリ切り捨てても十分よい近似になると予想できます。つまり，熱平衡状態ではある特定の配置  $\{n_j^*\}$  の実現が圧倒的に多いと考え

$$W(N, V, E) = \sum_{\{n_j\}} W_{\{n_j\}} \simeq W_{\{n_j^*\}} \quad (3.55)$$

で近似しようというわけです<sup>14</sup>。  $\sum W_{\{n_j\}}$  の和をその中の最大項  $W_{\{n_j^*\}}$  で近似する方法を最大項の方法といい， $\{n_j^*\}$  を最も確からしい分布とか平衡分布，Maxwell-Boltzmann 分布と呼んでいます。先程の簡単な例ではパターン (2) が該当します。

それでは， $W_{\{n_j\}}$  を最大にする  $\{n_j^*\}$  を求めていきましょう。これは (3.47) の条件付き極値問題を解くことになるので Lagrange の未定乗数法を使います。 $W_{\{n_j\}}$  の最大（極大）は  $\ln W_{\{n_j\}}$  の最大（極大）であるので，計算の便宜上 (3.50) の自然対数を取り，Stirling の公式  $\ln N! \simeq N(\ln N - 1)$  を用いて展開すると

$$\begin{aligned} \ln W_{\{n_j\}} &= \ln \left[ \frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_j! \cdots} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \cdots g_j^{n_j} \cdots \right] \\ &= N(\ln N - 1) - \sum_j [n_j(\ln n_j - 1) + \cdots] + \ln [g_1^{n_1} g_2^{n_2} \cdots g_j^{n_j} \cdots] \\ &= \sum_j n_j (\ln N - \ln n_j + \ln g_j) = N \ln N + \sum_j n_j \ln \frac{g_j}{n_j} \end{aligned} \quad (3.56)$$

となります。 $\ln W_{\{n_j\}}$  が最大であればその変分は 0 となるので

$$\delta(\ln W) = \sum_j \left( \frac{\partial \ln W}{\partial n_j} \right) \delta n_j = \sum_j \left( \ln \frac{g_j}{n_j} - 1 \right) \delta n_j = 0 \quad (3.57)$$

また，(3.47) の制約条件は

$$\begin{cases} \delta N = \sum_j \delta n_j = 0 \\ \delta E = \sum_j \varepsilon_j \delta n_j = 0 \end{cases} \quad (3.58)$$

とおけます。 $\alpha, \beta$  を任意の定数として (3.58) の第 1 式に  $-\alpha + 1$  を，第 2 式に  $-\beta$  を掛けたものを (3.57) に加えると次式が得られます。

$$\sum_j \left( \ln \frac{g_j}{n_j} - \alpha - \beta \varepsilon_j \right) \delta n_j = 0 \quad (3.59)$$

すべての  $\delta n_j$  は独立変数と考えられるので，上式が成立する条件は  $\delta n_j$  のすべての係数がゼロということから

$$\ln \frac{g_j}{n_j^*} - \alpha - \beta \varepsilon_j = 0 \quad (3.60)$$

となります。なお，上式では  $n_j$  を極大値を示す  $n_j^*$  に書き換えています。これから

$$n_j^* = g_j e^{-\alpha - \beta \varepsilon_j} \quad (3.61)$$

<sup>14</sup> この辺の事情は数学的にキチンと証明されていて， $W_{\{n_j\}}$  はある特定の分布  $\{n_j^*\}$  のときに極めて鋭い極大値をもち，分布  $\{n_j^*\}$  から少し外れると急速に小さくなることが明らかにされています。興味があれば節末の参考も参照されたし。

これを (3.47) に入れると

$$\begin{cases} N = \sum_j n_j^* = e^{-\alpha} \sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j} \\ E^* = \sum_j \varepsilon_j n_j^* = e^{-\alpha} \sum_j \varepsilon_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j} \end{cases} \quad (3.62)$$

$E^*$  は平衡分布の全系のエネルギーで、熱力学の内部エネルギーに当たるものと考えられます。(3.62) の第1式より  $\alpha$  は

$$e^{-\alpha} = N / \sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (3.63)$$

これを (3.61) に入れて粒子がエネルギー  $\varepsilon_j$  の状態を占める確率  $p_j$  を求めると

$$p_j = \frac{n_j^*}{N} = \frac{g_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{\sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j}} = \frac{1}{Z_1} \sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (3.64)$$

$$Z_1 = \sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j}$$

となり、このような分布を Maxwell-Boltzmann 分布と呼び、 $e^{-\beta \varepsilon_j}$  を Boltzmann 因子と呼びます。また、 $Z_1$  は1粒子の分配関数とか分布の状態和と呼ばれます。

(3.62) を  $\mu$  空間での積分に書き換えて計算すると

$$\begin{aligned} N &= e^{-\alpha} \sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j} = e^{-\alpha} \frac{1}{h^3} \int \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{q} d\mathbf{p} e^{-\beta \mathbf{p}^2 / 2m} \\ &= e^{-\alpha} \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 dp_2 dp_3 e^{-\beta (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) / 2m} = e^{-\alpha} \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \\ E^* &= e^{-\alpha} \sum_j g_j \varepsilon_j e^{-\beta \varepsilon_j} = e^{-\alpha} \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} d\mathbf{p} \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2 e^{-\beta \mathbf{p}^2 / 2m} \\ &= e^{-\alpha} \frac{V}{h^3} \frac{1}{2m} \int_{-\infty}^{\infty} dp_1 dp_2 dp_3 (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) e^{-\beta \mathbf{p}^2 / 2m} \\ &= e^{-\alpha} \frac{V}{h^3} \frac{3}{2} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{1}{\beta} \end{aligned} \quad (3.65)$$

となり、この2式から

$$\beta = \frac{3}{2} \frac{N}{E^*} \quad \left( E^* = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} \right) \quad (3.66)$$

が得られます。理想気体の圧力を  $P$  とすれば、Bernoulli の関係式  $PV = 2E/3$  より

$$PV = \frac{2}{3} E^* = \frac{N}{\beta} \quad (3.67)$$

となるので、これから  $\beta$  は

$$PV = \nu RT = \frac{N}{\beta}, \quad \therefore \beta = \frac{N}{\nu RT} \quad (\nu: \text{mol 数}) \quad (3.68)$$

と求められます。 $\nu = 1 \text{ mol}$  とすれば  $N$  は Avogadro 数  $N_A$  となるので

$$\beta = \frac{N_A}{R T} = \frac{1}{k_B T} \quad (k_B = R/N_A: \text{Boltzmann 定数}) \quad (3.69)$$

と得られます。したがって、 $\alpha$  は (3.65) より

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left( \frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} = \frac{N}{V} \left( \frac{2\pi \hbar^2}{m k_B T} \right)^{3/2} \quad (\hbar = h/2\pi) \quad (3.70)$$

と得られます。

【補足】理想気体の速度分布式を導いておきます。1個の粒子が座標  $q$  から  $q + dq$ , 運動量  $p$  から  $p + dp$  にいる確率は (3.64) より

$$\begin{aligned} p(\mathbf{q}, \mathbf{p})d\mathbf{q}d\mathbf{p}/h^3 &= \frac{g_j e^{-\beta \mathbf{p}^2/2m}}{Z_1} = \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \frac{1}{V} \int d\mathbf{q} \int e^{-\beta \mathbf{p}^2/2m} d\mathbf{p} \\ &= \frac{1}{(2\pi mk_B T)^{3/2}} \int e^{-\beta \mathbf{p}^2/2m} d\mathbf{p} \end{aligned} \quad (3.71)$$

となります。運動量分布関数  $\mathcal{F}(\mathbf{p})$  とすれば

$$\mathcal{F}(\mathbf{p})d\mathbf{p} = \left( \frac{1}{2\pi mk_B T} \right)^{3/2} e^{-\mathbf{p}^2/2mk_B T} d\mathbf{p} \quad \left( \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(\mathbf{p})d\mathbf{p} = 1 \right) \quad (3.72)$$

速度分布関数を  $f(\mathbf{v})$  とすれば,  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  より  $d\mathbf{p} = m^3 d\mathbf{v}$  ( $\because dp_1 dp_2 dp_3 = m^3 dv_1 dv_2 dv_3$ ) となるので

$$f(\mathbf{v})d\mathbf{v} = \left( \frac{m}{2k_B T} \right) e^{-m\mathbf{v}^2/2k_B T} d\mathbf{v} \quad \left( \int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{v})d\mathbf{v} = 1 \right) \quad (3.73)$$

### 3-3. 小正準集団の分配関数と熱力学的諸量の関係

(3.64) に登場した1粒子の分配関数  $Z_1$  は粒子が取りうるすべての状態について  $g_j$  で重み付けした Boltzmann 因子の総和でした。和を  $\mu$  空間での積分に置き換えると

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j} = \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m}\right) dp_x dp_y dp_z \\ &= \frac{V}{h^3} (2\pi mk_B T)^{3/2} \\ &= \frac{V}{\lambda_T^3}, \quad \lambda_T = \frac{h}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \end{aligned} \quad (3.74)$$

となります。 $\lambda_T$  は長さの次元<sup>15</sup>を持ち、熱的ドブロイ波長と呼ばれ、エネルギー  $\mathcal{E} = \pi k_B T = \frac{1}{2m} \mathbf{p}^2$  の粒子のドブロイ波長  $\lambda = h/p = h/\sqrt{2\pi mk_B T}$  に相当します。そのことは兎も角、分配関数が分かれば内部エネルギーや Hermholtz の自由エネルギー等の熱力学諸量を導くことができます。

・内部エネルギー：(3.62) と (3.64) より

$$E^* = N \frac{\sum_j \varepsilon_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{\sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j}} = \frac{N}{Z_1} \sum_j \varepsilon_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (3.75)$$

また,

$$\frac{\partial}{\partial \beta} Z_1 = - \sum_j \varepsilon_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (3.76)$$

であるので、分配関数と内部エネルギーの関係式として次式を得ます。

$$E^* = - \frac{N}{Z_1} \frac{\partial}{\partial \beta} Z_1 \quad (3.77)$$

・Hermholtz の自由エネルギー：内部エネルギー  $E^*$  と Hermholtz の自由エネルギー  $F$  を結びつけ

<sup>15</sup> $[h] = [J][s] = [kg][m]^2[s]^{-2}$ ,  $[k_B] = [J][K]^{-1}$ ,  $[T] = [K]$ ,  $[\lambda_T] = [m]$

る熱力学の Gibbs-Helmholtz の式

$$\frac{E^*}{T^2} = - \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \right]_V \longrightarrow d \left( \frac{F}{T} \right)_V = -E^* \frac{dT}{T^2} \quad (3.78)$$

を使います。分配関数の自然対数をとって

$$\ln Z_1 = \ln \left( \sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j} \right)$$

$\beta$  を僅かに変化させたときの  $\ln Z_1$  の変化を計算し, (3.78) を利用すれば

$$\begin{aligned} d \ln Z_1 &= \frac{dZ_1}{Z_1} = - \frac{\sum_j \varepsilon_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j}}{\sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j}} d\beta = - \frac{E^*}{N} d\beta \\ &= \frac{1}{Nk_B} E^* \frac{dT}{T^2} = - \frac{1}{Nk_B} d \left( \frac{F}{T} \right) \end{aligned}$$

これから積分定数を除いて次の関係式が得られます。

$$F(N, V, E) = -Nk_B T \ln Z_1 \quad (3.79)$$

参考<sup>16</sup>: ある関数  $f(x)$  が  $x = x^*$  において鋭い極大値をもつとした場合,  $f(x) = f(x^* + x - x^*)$  とおいて  $x^*$  の周りでテイラー展開し 2 次の項までとると

$$\begin{aligned} f(x) &\doteq f(x^* + (x - x^*)) \doteq f(x^*) + (x - x^*) f'(x^*) + \frac{1}{2} (x - x^*)^2 f''(x^*) \\ &= f(x^*) + \frac{1}{2} (x - x^*)^2 f''(x^*) \quad (\because f'(x^*) = 0) \end{aligned}$$

$f(x)$  は  $x = x^*$  で極大値をとるので 2 階微分  $f''(x^*) < 0$  となるので,  $f''(x^*) = -1/\sigma^2$  とおくと

$$f(x) = f(x^*) - \frac{(x - x^*)^2}{2\sigma^2} \quad (3.80)$$

と表せる。 $(x - x^*)/2\sigma^2 \ll 1$  とすれば

$$e^{-\frac{(x-x^*)^2}{2\sigma^2}} \doteq 1 - \frac{(x - x^*)^2}{2\sigma^2} \quad (3.81)$$

とおけるので,  $f(x)$  はガウス分布で近似できます。

$$f(x) = f(x^*) - \frac{(x - x^*)^2}{2\sigma^2} \simeq f(x^*) e^{-\frac{(x-x^*)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.82)$$

$f(x)$  を  $x$  を確率変数とする確率分布とみなすと確率変数  $x$  の平均値  $\langle x \rangle$  と分散  $V$  は

$$\langle x \rangle = x^*, \quad V = \sigma^2 \quad (3.83)$$

また, ガウス積分の公式より

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = f(x^*) \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-x^*)^2}{2\sigma^2}} = \sqrt{2\pi} \sigma f(x^*) \quad (3.84)$$

となるので,  $dx^* = \sqrt{2\pi} \sigma = \sqrt{2\pi/|f''(x^*)|}$  を定義すれば

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = f(x^*) dx^* \quad (3.85)$$

となり, 積分値は  $f(x)$  の極大値  $f(x^*)$  と  $x^*$  周りの微小幅  $dx^*$  の積で表せることになります。//

<sup>16</sup><http://www.nr.titech.ac.jp/chiba/en/notes.html>

### 3-4. Boltzmann の関係式

小正準集団の微視的状態の数  $W(N, V, E)$  と熱力学量のエントロピー  $S(N, V, E)$  との間には

$$S = k_B \ln W(N, V, E) \quad (k_B: \text{Boltzmann 定数}) \quad (3.86)$$

の関係が成立し, これを Boltzmann の関係式<sup>17</sup>と呼んでいます。エントロピーは Clausius<sup>18</sup>により熱力学第 2 法則の定式化 ( $dS = dQ/T$ ) から導入されましたが, (3.86) はエントロピーの統計力学的解釈で, いわばマクロな世界とミクロな世界を結びつける関係式といえます。

Boltzmann の関係式が成立する概要を以下に見ておきます。平衡分布における最大の状態数  $W(N, V, E)$  を与える分布は (3.64) で示したように

$$n_j^* = \frac{N}{Z_1} g_j e^{-\beta \varepsilon_j}, \quad Z_1 = \sum_j g_j e^{-\beta \varepsilon_j} \quad (3.87)$$

これを (3.56) に入れて整理し, (3.79) を用いれば

$$\begin{aligned} \ln W_{\{n_j^*\}} &= N \ln N + \sum_j n_j^* \ln \frac{g_j}{n_j^*} \\ &= N \ln N + \sum_j n_j^* \ln \frac{Z_1}{N e^{-\beta \varepsilon_j^*}} \\ &= N \ln N + \sum_j n_j^* (\ln Z_1 - \ln N + \beta \varepsilon_j^*) \\ &= N \ln N + N \ln Z_1 - N \ln N + \beta E^* \\ &= -\frac{1}{k_B T} (F - E^*) \end{aligned} \quad (3.88)$$

ここで熱力学の関係式  $F = E^* - TS$  を用いれば Boltzmann の関係式が得られます。

$$S = k_B \ln W_{\{n_j^*\}} = k_B \ln W(N, V, E) \quad \because W_{\{n_j^*\}} = W(N, E, V) \quad (3.89)$$

#### ・理想気体のエントロピー

Boltzmann の関係式を使って理想気体のエントロピーを求めてみましょう。(3.21) を (3.86) に入れて展開すると

$$\begin{aligned} \frac{S}{k_B} &= \ln W(N, V, E) = \ln \left[ \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{N! h^{3N} \Gamma\left(\frac{3}{2}N\right)} \frac{1}{E} \delta E \right] \\ &= N \ln \left[ \frac{V}{h^3} (2\pi m E)^{3/2} \right] - \ln N! - \ln \Gamma\left(\frac{3}{2}N\right) + \ln \frac{\delta E}{E} \\ &\doteq N \left\{ \ln \left[ \frac{V}{h^3} (2\pi m E)^{3/2} \right] - \ln N + 1 - \frac{3}{2} \ln \frac{3N}{2} + \frac{3}{2} \right\} \\ &= N \left[ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{4\pi m E}{3h^2} \frac{V}{N} \right) + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right] \\ &= N \ln \left[ \frac{V}{h^3} (2\pi m E)^{3/2} \frac{1}{N} \frac{1}{(3N/2)^{3/2}} e^{5/2} \right] \end{aligned} \quad (3.90)$$

<sup>17</sup>Ludwig Eduard Boltzmann : 1844-1906. オーストリアの物理学者。Boltzmann 関係式は 1872 年に公表。  $W = e^{S/k_B}$ 。

<sup>18</sup>Rudolf Julius Emmanuel Clausius : 1822-1888. ドイツの物理学者。1854 年に熱力学第二法則を確立。

となり、これを整理して

$$S(N, V, E) = Nk_B \left[ \frac{3}{2} \ln \left( \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right) + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right] \quad (3.91)$$

を得ます<sup>19</sup>。エントロピーは示量的な量でした。上式で  $N, V, E$  をすべて 2 倍にすれば確かに 2 倍になります<sup>20</sup>。また、熱力学によれば、粒子数  $N$ 、エネルギー  $E$ 、温度  $T$  を一定として体積  $V$  を 2 倍にしたときのエントロピーの変化  $\Delta S$  は

$$\begin{aligned} TdS &= dE + PdV = PdV = \frac{Nk_B T}{V} dV, \quad dS = Nk_B \frac{dV}{V} \\ \therefore \Delta S &= \int_V^{2V} dS = Nk_B \ln 2 \end{aligned} \quad (3.92)$$

となり、一方、(3.91) から計算すれば

$$\Delta S = S(N, 2V, E) - S(N, V, E) = Nk_B \ln 2 \quad (3.93)$$

となり、両者の結果は一致します<sup>21</sup>。

例 4：理想気体の状態方程式を導出せよ。また、内部エネルギー、比熱、化学ポテンシャルを求めよ。

Ans) 熱力学の Maxwell の関係式

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad \left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E} = \frac{P}{T} \\ \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{1}{T} \\ \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T} \end{array} \right. \quad (3.94)$$

を援用します ( $\mu$  は化学ポテンシャル)。(3.91) を  $N, E = \text{一定}$  のもと  $V$  で偏微分すると

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E} = \frac{Nk_B}{V} \quad (3.95)$$

となり、Maxwell の関係式 (3.94) を援用すると

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N,E} = \frac{P}{T} = \frac{Nk_B}{V}, \quad \therefore PV = Nk_B T \quad (3.96)$$

と表わせ、理想気体の状態方程式がでてきます。Avogadro 数を  $N_A$  とすると  $N$  は  $N/N_A = \nu$  モルで、よく見かける状態方程式  $PV = \nu N_A k_B T = \nu RT$  ( $R = N_A k_B$ : 気体定数) となります。内部エネルギーは

$$\left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{1}{T} = \frac{3}{2} Nk_B / E, \quad \therefore E = \frac{3}{2} Nk_B T = \frac{3}{2} \nu RT \quad (3.97)$$

と得られます。温度  $T$  はエネルギーと関係していて  $(3/2)k_B T$  が粒子 1 個あたりのエネルギーであることを示しています。定積比熱  $C_V$  は

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} \nu R \quad (3.98)$$

となり、定圧比熱  $C_P$  は理想気体で厳密に成立するマイヤーの関係式  $C_P = C_V + \nu R$  より

$$C_P = \frac{5}{2} \nu R \quad (3.99)$$

<sup>19</sup>  $\ln(\delta E/E)$  はたかだか  $\ln N$  の程度なので無視します。

<sup>20</sup> Gibbs の  $N!$  が効いています！

<sup>21</sup> 統計力学から導出されるエントロピーとマクロな熱力学で定義されるエントロピーは一致するということですね。

と得られます。化学ポテンシャルは

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T} = k_B \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] \quad (3.100)$$

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

この式の右辺は示量変数  $V$  を含むので一見すると  $\mu$  は示量的に見えますが、 $V/N$  と示量変数を示量変数で割った形になっているので、示量変数の関数にはなっていません。 $\mu$  は示強変数です。

例5：1次元調和振動子系のエントロピー、内部エネルギー、化学ポテンシャルを求めよ。

Ans) (3.36) より

$$W(N, V, E) = \frac{1}{(N-1)!} \left( \frac{E}{\hbar\omega} \right)^{N-1} \frac{\delta E}{\hbar\omega} = \left( \frac{1}{\hbar\omega} \right)^N \frac{E^N}{\Gamma(N)} \frac{\delta E}{E} \quad (3.101)$$

エントロピーは

$$\begin{aligned} S(N, V, E) &= k_B \ln W(N, V, E) = k_B \ln \left[ \left( \frac{1}{\hbar\omega} \right)^N \frac{E^N}{\Gamma(N)} \frac{\delta E}{E} \right] \\ &= k_B \left[ \ln \left( \frac{E}{\hbar\omega} \right)^N - \ln \Gamma(N) \right] = k_B \left[ \ln \left( \frac{E}{\hbar\omega} \right)^N - (N \ln N - N) \right] \\ &= N k_B \left[ 1 + \ln \left( \frac{E}{N \hbar\omega} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.102)$$

内部エネルギーと化学ポテンシャルは Maxwell の関係式を使って

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{N,V} &= \frac{N k_B}{E} = \frac{1}{T}, \quad \therefore E = N k_B T (\dots \text{調和振動子系のエネルギー}) \\ \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,E} &= k_B \ln \left( \frac{E}{N \hbar\omega} \right) = -\frac{\mu}{T}, \quad \therefore \mu = -k_B T \ln \left( \frac{E}{N \hbar\omega} \right) \end{aligned} \quad (3.103)$$

例6．例3の異なる2原子分子からなる回転子系のエントロピーと定積比熱を求めよ。

Ans) (3.46) より

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W = k_B \left[ \ln \left\{ \left( \frac{2IE}{\hbar^2} \right)^N / \Gamma(N) \right\} + \ln \frac{\delta E}{E} \right] \\ &\doteq k_B \left[ N \ln \frac{2IE}{\hbar^2} - N \ln N + N \right] \quad (\leftarrow \ln(\delta E/E) \text{は無視}) \\ &= k_B N \left[ \ln \frac{2IE}{\hbar^2 N} + 1 \right] \end{aligned} \quad (3.104)$$

ただし、 $N+1 \sim N$  であるので、 $\Gamma(N+1) \doteq \Gamma(N) \doteq N \ln N - N$  としました。熱力学の温度とエネルギーの関係式  $\partial S / \partial E = 1/T$  より、

$$\frac{\partial S}{\partial E} = k_B \frac{N}{E} = \frac{1}{T} \quad (3.105)$$

したがって、この系の定積比熱  $C_V$  は

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = k_B N \quad (3.106)$$

となって温度依存性はありません。

### 3-5. 2 準位系

レーザーの理論では 2 準位系の光の吸収・放出がしばしば議論されますが、ここでは量子論的側面に触れずにミクロカノニカルアンサンブルの例として取り上げます。

2 つの状態しかとらない系の  $N$  個の集団を考えます。個々の系の状態のエネルギーは  $\varepsilon$  または  $-\varepsilon$  とし、要素  $N$  個からなる系の取りうる状態の数を求めてみます。エネルギー  $\varepsilon$  (励起状態) をとる要素の数を  $N_+$  個、エネルギー  $-\varepsilon$  (基底状態) をとる要素数を  $N_-$ 、全エネルギーを  $E$  とすると

$$\begin{aligned} N &= N_+ + N_- \\ E &= (N_+ - N_-)\varepsilon \end{aligned} \quad (3.107)$$

が成り立ち、これから

$$N_+ = (N + E/\varepsilon)/2, \quad N_- = (N - E/\varepsilon)/2 \quad (3.108)$$

系がとり得る全状態の数  $W$  は  $N$  個の中から  $N_+$  個取りだす取りだし方に等しいので

$$W(N, E) = \frac{N!}{N_+!(N - N_+)!} = \frac{N!}{N_+!N_-!} \quad (3.109)$$

となります。この系のエントロピーは Stirling の公式  $\ln N! \simeq N(\ln N - 1)$  より

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W(N, E) \\ &= k_B (\ln N! - \ln N_+! - \ln N_-!) \\ &= k_B (N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-) \end{aligned} \quad (3.110)$$

と表せます。これを  $E$  で偏微分し、熱力学の関係式  $(\partial S / \partial E)_V = 1/T$  を援用すれば

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial E} &= -k_B \frac{\partial}{\partial E} (N_+ \ln N_+ + N_- \ln N_-) \\ &= \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln \frac{N\varepsilon - E}{N\varepsilon + E} = \frac{1}{T} \end{aligned} \quad (3.111)$$

$$\therefore \frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\varepsilon} \ln \frac{N\varepsilon - E}{N\varepsilon + E} \rightarrow \exp\left(2 \frac{\varepsilon}{k_B T}\right) = \frac{N\varepsilon - E}{N\varepsilon + E}$$

が得られます。これを  $E$  について解けば、系のエネルギー  $E$  と温度  $T$  の関係式が得られます。

$$\begin{aligned} E &= -N\varepsilon \frac{e^{2\varepsilon/k_B T} - 1}{e^{2\varepsilon/k_B T} + 1} = -N\varepsilon \tanh(\varepsilon/k_B T) \\ \therefore E/N &= -\varepsilon \tanh(\varepsilon/k_B T) \end{aligned} \quad (3.112)$$

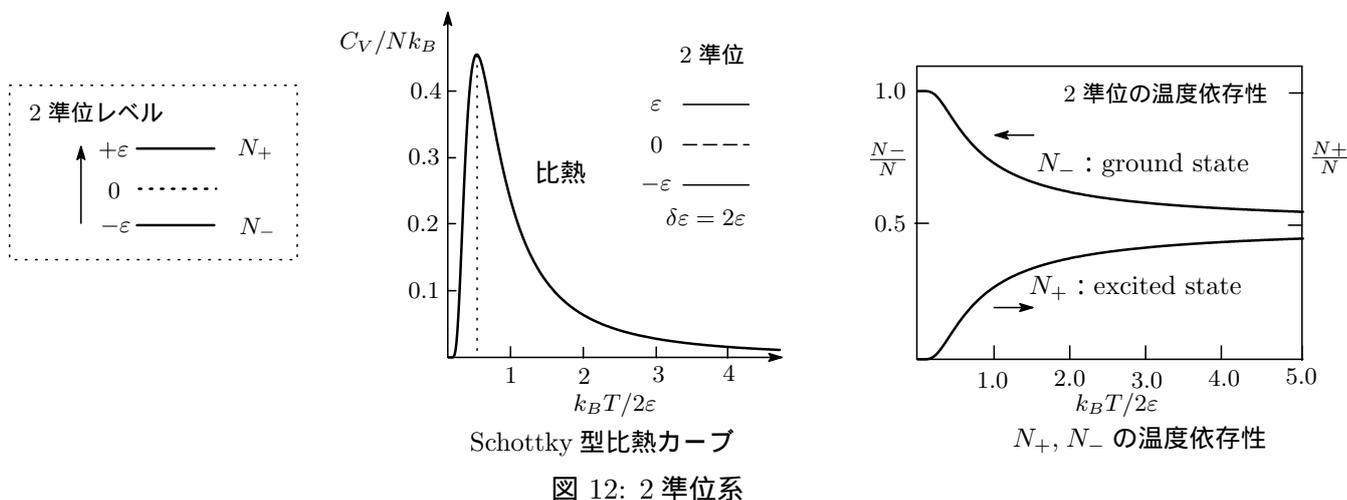
(3.108) より、 $N_+$ 、 $N_-$  は温度の関数として次のように求められます。

$$\begin{aligned} N_+ &= \frac{N}{2} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon} \frac{E}{N}\right) = N \frac{1}{1 + e^{2\varepsilon/k_B T}} \\ N_- &= \frac{N}{2} \left(1 + \frac{1}{\varepsilon} \frac{E}{N}\right) = N \frac{e^{2\varepsilon/k_B T}}{1 + e^{2\varepsilon/k_B T}} \end{aligned} \quad (3.113)$$

系の定積比熱は

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V, N} = \frac{N\varepsilon^2}{k_B T^2} \cdot \frac{1}{\cosh^2(\varepsilon/k_B T)} \\ &= Nk_B \left(\frac{2\varepsilon}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{2\varepsilon/k_B T}}{(1 + e^{2\varepsilon/k_B T})^2} \end{aligned} \quad (3.114)$$

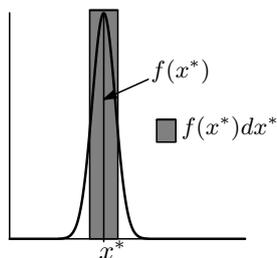
となり、2 準位系の比熱は図 12 に示すように  $k_B T / \Delta\varepsilon = 0.5$  あたりに鋭いピークをもつ特長な温度依存性を示します。このように、ある温度においてピーク値をとる比熱を Schottky 型比熱といいま



す。温度の高いところでの比熱はほとんど 0 になるので、少しのエネルギー変化で温度は急激に変わることになります。

### 3-6. 熱的に接触する 2 つの系

いま、2 つの系  $a, b$  を考え、互いにエネルギーのやり取りがあるが、強い相互作用はなく互いに独立して、2 つの系を合わせた全系は外界から孤立しているとします。したがって、全系に対してはミクロカノニカルアンサンブルの議論が適用できます。



系  $a, b$  は互いに独立しているので、系  $a$  がエネルギー  $E_a$ 、系  $b$  がエネルギー  $E_b$  をもつような微視的状態の総数  $W(E)$  は各系の微視的状態の総数  $W_a(E_a), W_b(E_b)$  の積で表せるので

$$W(E) = W_a(E_a) \cdot W_b(E_b) \tag{3.115}$$

$$E = E_a + E_b$$

全系は孤立系なので全エネルギー  $E = E_a + E_b$  は一定です。孤立系で成立する Boltzmann の関係式 (3.86) より、全系のエントロピー  $S$  は系  $a, b$  のエントロピー  $S_a(E_a), S_b(E_b)$  の和で表せるので

$$S(E) = S_a(E_a) + S_b(E_b) \tag{3.116}$$

と書けます。熱平衡状態では全系のエントロピー  $S(E)$  は最大になります。その時、系  $a$  に配分されるエネルギー  $E_a$  は  $\partial S(E)/\partial E_a = 0$  を満たすので

$$\frac{\partial S(E)}{\partial E_a} = \frac{\partial S_a(E_a)}{\partial E_a} + \frac{\partial S_b(E_b)}{\partial E_b} \frac{\partial E_b}{\partial E_a} = \frac{\partial S_a(E_a)}{\partial E_a} - \frac{\partial S_b(E_b)}{\partial E_b} = 0 \tag{3.117}$$

$$\therefore \frac{\partial S_a(E_a)}{\partial E_a} = \frac{\partial S_b(E_b)}{\partial E_b}$$

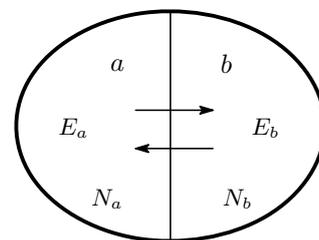


図 13: 熱的に接触する 2 つの系 (全系は孤立系)

の関係式が成立します。ここで熱力学の関係式  $\partial S/\partial E = 1/T$  を適用すれば

$$\frac{1}{T_a} = \frac{1}{T_b} \quad \therefore T_a = T_b \quad (3.118)$$

となり、熱平衡状態では2つの系の温度は等しいという結果が得られ、これは熱力学の主張と一致します ( Boltzmann のエントロピーは熱力学のエントロピーであることの証左の一つ )

【補足】ガンマ関数と Stirling の公式 - - - - -

$x \gg 1$  の場合、ガンマ関数の漸近形は次式で与えられます。

$$\Gamma(x) \sim \sqrt{\frac{2\pi}{x}} \left(\frac{x}{e}\right)^x \quad (3.119)$$

これから  $\ln \Gamma(x)$  の近似式を求めると

$$\ln \Gamma(x) \sim x \ln x - x + \frac{1}{2} \ln \frac{2\pi}{x} \doteq x \ln x - x \quad (3.120)$$

(3.119) と  $\Gamma$  関数の性質  $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$  より

$$\Gamma(x+1) \sim \sqrt{2\pi x} \left(\frac{x}{e}\right)^x \quad (3.121)$$

(3.121) にガンマ関数と階乗の関係式 ( $N$  : 任意の正の整数)

$$\Gamma(N+1) = N\Gamma(N) = N(N-1)\Gamma(N-1) = \dots = N(N-1)\dots 2 \cdot 1 \cdot \Gamma(1) = N! \quad (\because \Gamma(1) = 1)$$

を利用すれば<sup>22</sup>は Stirling の公式が得られます。

$$\begin{aligned} \ln \Gamma(N+1) &= \ln N! \simeq \ln \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N = N(\ln N - 1) + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) \\ &\simeq N(\ln N - 1) \end{aligned} \quad (3.122)$$

Stirling の公式の近似精度は以下の通りで、 $N$  の増加とともに近似精度が上がっています。

$N$	$\ln N!$	$N(\ln N - 1) + \frac{\ln(2\pi N)}{2}$	$N(\ln N - 1)$
10	15.104	15.096	13.026
50	148.478	148.476	145.601
100	363.739	363.739	360.517
200	863.232	863.232	859.663
1000	5912.13	5912.13	5907.76

<sup>22</sup> $n$  が大きいとき右辺の  $\frac{1}{2} \ln(2\pi n)$  は他の項に比べ negligible small. (ex)  $n = 10^{23} \rightarrow n \ln n = 5.3 \times 10^{24}$ ,  $\ln(2\pi n)/2 = 27.4$

温度  $T$  の熱源に接触する粒子数  $N$  , 体積  $V$  の体系に対応する統計集団が正準集団 (カノニカル・アンサンブル) です。小正準集団では  $N, V, E$  を指定して, その体系がどのような微視的状态からなっているのかを議論しました。エネルギー  $E$  が一定であるという制約条件は厳しく, そのため適用範囲は狭く外界から孤立した孤立系に限られました。一方, 正準集団は粒子数  $N$  と体積  $V$  , 温度  $T$  で指定された統計集団が対象となり, エネルギー一定という制約条件から開放された一般的な系といえます。

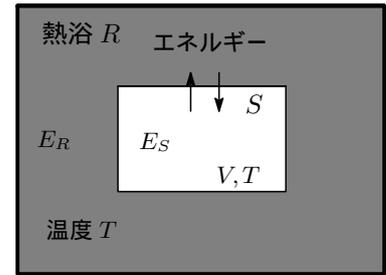


図 14: 熱浴に囲まれた系

さて, 温度  $T$  が一定の大きな熱浴 ( $R$ : thermal reservoir) に囲まれた系 ( $S$ ) を考え, 熱浴  $R$  と系  $S$  はエネルギーだけが交換できるとします。系と熱浴を合わせた全体系は, 外界から孤立した孤立系とし, 外界とのエネルギーのやり取りは一切ありません。また, 熱浴は対象としている系  $S$  より遥かに大きく, 系  $S$  との相互作用によって熱浴のエネルギーが変化しても熱浴の温度  $T$  への影響は無視できるとします。したがって, 系全体で見れば小正準集団ということになります。

全系のエネルギーは熱浴系のエネルギー  $E_R$  と対象としている系  $S$  のエネルギー  $E_S$  と両系との間の相互作用エネルギー  $\varepsilon$  の和で表されますが, いまその相互作用は非常に小さいとしているので

$$E = E_R + E_S + \varepsilon \doteq E_R + E_S = \text{一定} \quad (4.1)$$

と表せます。熱平衡状態で全体の系のエネルギーが一定でも, その部分系である系  $S$  のエネルギーは熱浴と接触して絶えず変化しています。小正準集団では系のエネルギーは一定という制約があり, エネルギー一定条件を満たす多数のコピー集団を考えました。これらの代表点は  $\Gamma$  空間内の等エネルギー面上に分布しました。一方, 正準集団では熱浴とエネルギー交換できる (いろいろなエネルギーを有する) 多数のコピー集団を考えます。  $\Gamma$  空間内のいろいろなエネルギー  $E_i$  の値に対応する各領域  $i$  に代表点が分布しています。系  $S$  の  $\Gamma$  空間を微小体積要素に分割し,  $i$  番目のセル  $i$  (エネルギーを  $E_i$  とする) に含まれる微視的状态数 (代表点の数) を  $G_i$  とすると<sup>23</sup>,  $R+S$  全系の微視的状态の総数  $W_T(E)$  は, 可能なすべての組み合わせの数となるので

$$W_T(E) = \sum_i G_i \times W_R(E - E_i) = G_1 \cdot W_R(E - E_1) + G_2 \cdot W_R(E - E_2) + \dots \quad (4.2)$$

と表せます。ここで  $W_R(E - E_i)$  は系  $R$  のエネルギーが  $(E - E_i)$  の微視的状态の数。全系はミクロカノニカル分布なので, 等確率の原理より  $\Gamma$  空間内のセル  $i$  の状態が実現される確率は

$$p_i = \frac{G_i \cdot W_R(E - E_i)}{W_T(E)} \quad (4.3)$$

となります。具体的に  $p_i$  を求めていきます。熱平衡状態にある系  $R$  のエントロピーを  $S_R$  とすると, Boltzmann の関係式を用いれば次式が成立します。

$$W_R(E - E_i) = \exp[S_R(E - E_i)/k_B] \quad (4.4)$$

$E_i \ll E$  であるので  $S_R(E - E_i)$  をテイラー展開すると

$$S_R(E - E_i) = S_R(E) - E_i \frac{\partial S_R}{\partial E} + \frac{1}{2} E_i^2 \frac{\partial^2 S_R}{\partial E^2} + \dots \quad (4.5)$$

<sup>23</sup>  $\mu$  空間と微小体積要素と区別するために大文字の  $G$  を使いました。

ここで熱力学の関係式

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V &= \frac{1}{T} \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_V &= \left(\frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T}\right)_V = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V = -\frac{1}{T^2} \cdot \frac{1}{C_V} \end{aligned} \quad (4.6)$$

を援用すれば

$$\begin{aligned} S_R(E - E_i) &= S_R(E) - \frac{E_i}{T} \left(1 + \frac{E_i}{2T} \cdot \frac{1}{C_V} + \dots\right) \\ &\doteq S_R(E) - \frac{E_i}{T} \end{aligned} \quad (4.7)$$

となります。なお、熱浴の定積比熱  $C_V^R$  は十分大きいので  $1/C_V^R$  の項は無視しています。この結果、(4.4) は

$$\begin{aligned} W_R(E - E_i) &= \exp[S_R/k_B - E_i/k_B T] \\ &= C \exp(-E_i/k_B T) \quad (C = e^{S_R/k_B}) \end{aligned}$$

となり、これから

$$p_i(E_i) = \frac{C}{W_T} G_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) = \frac{1}{Z} G_i \exp(-E_i/k_B T) \quad (4.8)$$

を得ます。(4.8) で与えられる分布を正準分布 (カノニカル分布) といい、これにしたがって分布する集団を正準集団 (カノニカル・アンサンブル) と呼んでいます<sup>24</sup>。

#### 4-1. 正準集団の分配関数

カノニカル・アンサンブルは、どの微視的状態も同じ確率で実現するミクロカノニカル・アンサンブルとは異なり、エネルギーに依存するボルツマン因子の統計的重みがかかっています。温度  $T$  が一定の場合、エネルギーの高い状態ほど出現確率は減少し、逆に、温度が高くなっていけばエネルギーの高い状態にその分布が広がってゆくことがわかります。 $p_i$  の規格化条件より

$$\begin{aligned} \sum_i p_i &= \frac{1}{Z} \sum_i G_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) = 1 \\ \therefore Z &= \sum_i G_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (4.9)$$

$Z$  は正準集団の分配関数 (状態和) です。 $G_i$  は  $\Gamma$  空間の微小体積要素素片に含まれる状態数で

$$G_i = \frac{1}{h^{3N}} d^{3N}q d^{3N}p \quad (4.10)$$

正準集団の分配関数は  $G_i$  に Boltzmann 因子の重みを付けて足し上げたものになります。(4.9) の  $i$  に関する和を  $\Gamma$  空間内での積分の形に書くと、ハミルトニアンが連続的な値を取る変数の関数  $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  として表される場合には

$$\begin{aligned} Z(N, V, T) &= \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int \exp[-H(\mathbf{q}, \mathbf{p})/k_B T] d^{3N}q d^{3N}p \\ Z(N, V, T) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int \dots \int \exp[-H(\mathbf{q}, \mathbf{p})/k_B T] d^{3N}q d^{3N}p \end{aligned} \quad (4.11)$$

となります。なお、2 列目の式は非局在な場合です。 $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  には一般に相互作用を含んでいても構いません。

<sup>24</sup>(4.8) は Maxwell-Boltzmann 分布と似ていますが、M-B 分布は 1 粒子のエネルギー  $\varepsilon_i$  についての分布であったのに対し、 $E_i$  は系  $i$  のエネルギーであることに注意。

系のエネルギーが  $E \sim E + dE$  である微視的状態数を  $\Omega(E)dE$  と書くと<sup>25</sup>

$$\Omega(E)dE = \sum_{E \leq E_i \leq E+dE} G_i \quad (4.12)$$

このとき、エネルギーが  $E \sim E + dE$  となる確率  $p(E)dE$  と分配関数は

$$\begin{aligned} p(E)dE &= \frac{1}{Z} \Omega(E) e^{-\beta E} dE \\ Z &= \int_0^\infty \Omega(E) e^{-\beta E} dE \end{aligned} \quad (4.13)$$

となります。分配関数が求められれば、以下に示すように熱力学的諸量を容易に計算できます。

#### ・内部エネルギー

(4.8) で確率分布  $p_i$  がわかったので、カノニカル分布のエネルギー平均値  $\langle E \rangle$  は

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \sum_i p_i E_i = \frac{1}{Z} \sum_i G_i E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \\ &= k_B T^2 \frac{\partial \ln Z(N, V, T)}{\partial T} \quad (\beta = 1/k_B T) \end{aligned} \quad (4.14)$$

となります<sup>26</sup>。統計力学での  $\langle E \rangle$  はマクロな熱力学の内部エネルギーに当たります。

#### ・Hermholtz の自由エネルギー

(4.14) より

$$k_B \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{\langle E \rangle}{T^2} \quad (4.15)$$

一方、Hermholtz の自由エネルギー  $F = U - TS$  より

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \right]_V = -\frac{F}{T^2} + \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial F}{\partial T} \right]_V = -\frac{1}{T^2} (F + TS) = -\frac{U}{T^2}$$

ここで  $\langle E \rangle \equiv U$  とおくと

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) = -k_B \frac{\partial}{\partial T} \ln Z(N, V, T) \quad (4.16)$$

$$\therefore F(N, V, T) = -k_B T \ln Z(N, V, T)$$

#### ・化学ポテンシャル

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} = -k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial N} \quad (4.17)$$

#### ・エントロピー、圧力 $P$

$$\begin{aligned} S &= -\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k_B \ln Z + k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = k_B \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T} \\ P &= -\left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \end{aligned} \quad (4.18)$$

<sup>25</sup>  $\Omega(E)$  は状態密度。

<sup>26</sup>  $\langle E \rangle = \mathcal{P}(E)EdE$  としても OK.

## 4-2. エネルギー等分配の法則

これは系のハミルトニアン of の構造と関係します。系のハミルトニアンの中に一つの運動量  $p_j$  が

$$\frac{1}{2}a_j p_j^2 \quad (a_j > 0) \quad (4.19)$$

という形で含まれ、他の部分には現れてこないとします。このとき、分配関数の積分の中で  $p_j$  に関する積分は

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{1}{2}a_j p_j^2/k_B T\right) dp_j = \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{a_j}} \quad (4.20)$$

となるので、分配関数に因数  $\sqrt{k_B T}$  を与えます ( $Z(N, V, T) = \sqrt{k_B T} Z'(N, V, T)$ )。したがって、内部エネルギーには

$$E = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{1}{2} k_B T + \ln Z' \right) = \frac{1}{2} k_B T + \Phi \quad (4.21)$$

より  $k_B T/2$  の寄与をすることが分かります。また、一つの座標  $q_i$  がハミルトニアンの中に

$$\frac{1}{2}b_i q_i^2 \quad (b_i > 0) \quad (4.22)$$

の形だけで含まれる場合も、全く同様にして分配関数に因数  $\sqrt{k_B T}$  を与え、内部エネルギーには  $k_B T/2$  の寄与をします。ハミルトニアンの中にある (4.19) や (4.22) の形の項は、その一つ一つが内部エネルギーに  $k_B T/2$  の寄与を与えることになり、これをエネルギー等分配の法則と呼んでいます。なお、後ほど例 9. で示すように、調和振動子のようにポテンシャルが座標の 2 乗に比例する場合にはポテンシャルエネルギーからも 1 自由度当たり  $k_B T/2$  のエネルギーの寄与があり、ポテンシャルエネルギーに対しても等分配則が成り立ちます。

例 7. 粒子数  $N$ 、体積  $V$ 、温度  $T$  の理想気体の熱力学的諸量を求めよ。

Ans) 理想気体は非局在ですから  $N!$  で割った分配関数を使います。

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int \cdots \int \exp[-H(\mathbf{q}, \mathbf{p})/k_B T] d^{3N}q d^{3N}p \quad (4.23)$$

この系のハミルトニアンは位置座標  $\mathbf{q}$  を含まず  $\mathbf{p}$  だけの関数で  $H(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} p_i^2$  なので、(4.23) の座標積分はすぐに積分できて  $V^N$  となるので、分配関数は

$$\begin{aligned} Z(N, V, T) &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \int \cdots \int \exp\left(-\frac{p_i^2}{2mk_B T}\right) dp_1 \cdots dp_{3N} \\ &= \frac{V^N}{N! h^{3N}} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{p^2}{2mk_B T}\right) dp \right]^{3N} \\ &= \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3N/2} = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{mk_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3N/2} \end{aligned} \quad (4.24)$$

分配関数の自然対数をとると、Stirling の公式  $\ln N! = N \ln N - N$  を使えば

$$\begin{aligned} \ln Z(N, V, T) &= N \ln V - \ln N! + N \ln \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \\ &= N \left\{ 1 + \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.25)$$

となります。したがって、Helmholtz の自由エネルギーは (4.16) より

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \left\{ 1 + \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \right\} \quad (4.26)$$

これから熱力学的諸量は

$$\begin{aligned} F(N, V, T) &= -k_B T \ln Z = -Nk_B T \left\{ 1 + \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \right\} \\ \langle E \rangle &= k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{3}{2} Nk_B T, \quad C_V = \left( \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} Nk_B \\ S(N, V, T) &= k_B \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T} = Nk_B \left\{ \frac{5}{2} + \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \right\} \\ P(N, V, T) &= k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial V} = \frac{Nk_B T}{V} \\ \mu(N, V, T) &= \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} = -k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial N} = -k_B T \ln \left\{ \frac{V}{N} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right\} \end{aligned} \quad (4.27)$$

と求められます。

補足) 1 粒子の理想気体の分配関数は (3.74) より

$$Z_1 = V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

で与えられました。これと  $N$  粒子の理想気体の分配関数を見比べると

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad (4.28)$$

の関係にあることがわかります (指数関数部の積分を見れば明らかですが)。

$N$  個の調和振動子の分配関数は、系のハミルトニアンを

$$H = \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^2 \right)$$

として

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^N} \int \cdots \int \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^N \left( \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^2 \right) \right] d^N x d^N p \\ &= Z_1^N \end{aligned} \quad (4.29)$$

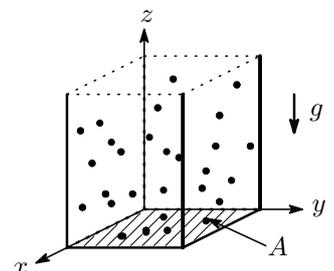
と表されます。ここで、 $Z_1$  は 1 個の調和振動子の分配関数で

$$Z_1 = \frac{1}{h} \iint_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ -\frac{1}{k_B T} \left( \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right) \right] dx dp = \frac{k_B T}{\hbar \omega} \quad (4.30)$$

例 8. 一様重力場中に置かれた質量  $m$  の  $N$  個の粒子からなる理想気体が、断面積  $S$  の無限に長い鉛直に立てた筒状の容器に入れられて熱平衡状態にあるとする。系の分配関数と Helmholtz の自由エネルギー、内部エネルギー、定積比熱を求めよ。

Ans) 1 粒子のハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + mgz \quad (4.31)$$



であるので, 1 粒子の分配関数は

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_j g_j e^{-\beta H} \\ &= \frac{1}{h^3} \int \int \exp \left[ -\frac{1}{2mk_B T} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) - \frac{mgz}{k_B T} \right] dx dy dz dp_x dp_y dp_z \end{aligned} \quad (4.32)$$

となります。運動量部分の積分は既にやっているのので  $Z_1$  は

$$Z_1 = \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} A \int_0^\infty \exp \left( -\frac{mgz}{k_B T} \right) dz = \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3/2} A \frac{k_B T}{mg} \quad (4.33)$$

したがって全系の分配関数は

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \left( \frac{k_B T}{mg} A \right)^N \quad (4.34)$$

これから Hermholtz の自由エネルギーと内部エネルギーは

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z = -Nk_B T \left[ 1 + \frac{3}{2} \ln \left( \frac{2\pi mk_B T}{h^2} \right) + \ln \left( \frac{Ak_B T}{Nmg} \right) \right] \\ E &= k_B T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} = \frac{3}{2} Nk_B T + Nk_B T = \frac{5}{2} Nk_B T \\ C_V &= \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right) = \frac{5}{2} Nk_B \end{aligned} \quad (4.35)$$

定積比熱は通常の理想気体の比熱  $3Nk_B/2$  より大きくなりますが, これは温度を上げると個々の粒子の運動エネルギーの増加に加え重力による位置エネルギーも増加するからと考えられます。

例 9 . 1 次元調和振動子の位置座標の平均位置からのズレの自乗の期待値と運動量の平均値からのズレの自乗を求めよ。

Ans) 1 個の調和振動子のハミルトニアンと分配関数は (4.30) より

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2, \quad Z_1 = \frac{k_B T}{\hbar\omega} \quad (4.36)$$

でした。位置座標, 運動量の平均値と自乗平均値は

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\beta H} dx dp \Big/ Z_1 = 0, \quad \langle x^2 \rangle = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\beta H} dx dp \Big/ Z_1 = \frac{1}{\beta m\omega^2} \\ \langle p \rangle &= \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} p e^{-\beta H} dx dp \Big/ Z_1 = 0, \quad \langle p^2 \rangle = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} p^2 e^{-\beta H} dx dp \Big/ Z_1 = \frac{m}{\beta} \end{aligned} \quad (4.37)$$

各力学変数の平均値からのズレの自乗の期待値は

$$\begin{aligned} \Delta x &= \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2} = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{\frac{k_B T}{m\omega^2}} \\ \Delta p &= \sqrt{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2} = \sqrt{mk_B T} \end{aligned} \quad (4.38)$$

となります。また, 運動エネルギーの平均やポテンシャルエネルギーの平均は

$$\frac{1}{2m} \langle p^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad \frac{1}{2} m\omega^2 \langle x^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T \quad (4.39)$$

となり, ポテンシャルエネルギーに対する等分配則に一例を示しています。

例 10. 電気双極子モーメント  $\mu$  の A, B の 2 原子分子  $N$  個からなる気体の分配関数と電気分極  $P$  を求めよ。なお, 分子間の相互作用 (双極子 - 双極子相互作用) は無視できるものとする。

Ans) 電気双極子モーメント  $\mu$  の極性分子が電場  $E$  の中に置かれると、電場となす角を  $\theta$  とすれば次のポテンシャルエネルギーをもちます。

$$v = \boldsymbol{\mu} \cdot \boldsymbol{E} = -\mu\mathcal{E} \cos \theta_j \quad (|\boldsymbol{\mu}| = \mu, |\boldsymbol{E}| = \mathcal{E}) \quad (4.40)$$

2原子分子の重心を原点とした極座標表示を考えると、1個の分子のハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{2m_A} \boldsymbol{p}_A^2 + \frac{1}{2m_B} \boldsymbol{p}_B^2 - \mu\mathcal{E} \cos \theta \\ &= \frac{1}{2M} (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) - \mu\mathcal{E} \cos \theta \end{aligned} \quad (4.41)$$

ここで  $P_x, P_y, P_z$  は重心の並進運動量、 $p_\theta, p_\phi$  は角変数  $\theta, \phi$  に共役な運動量、 $M = m_A + m_B$  は全質量、 $I$  は重心まわりの慣性モーメント。

まず、1分子の分配関数  $Z_1$  を求めます。並進運動部を  $Z_1^{trans}$ 、回転運動部を  $Z_1^{rot}$  と書けばハミルトニアンは2つの部分に分けられるので

$$Z_1 = Z_1^{trans} \cdot Z_1^{rot} \quad (4.42)$$

と表せます。 $Z_1^{trans}$  は

$$\begin{aligned} Z_1^{trans} &= \frac{1}{h^3} \int \cdots \int \exp \left( -\frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2Mk_B T} \right) dx dy dz dP_x dP_y dP_z \\ &= \frac{V}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left( -\frac{P_x^2 + P_y^2 + P_z^2}{2Mk_B T} \right) dP_x dP_y dP_z \\ &= V \left( \frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (4.43)$$

次に  $Z_1^{rot}$  は

$$Z_1^{rot} = \frac{1}{h^2} \int \cdots \int \exp \left\{ -\frac{1}{k_B T} \left[ \frac{1}{2I} \left( p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) - \mu\mathcal{E} \cos \theta \right] \right\} d\theta d\phi dp_\theta dp_\phi \quad (4.44)$$

運動量  $p_\theta, p_\phi$  について先に積分をしたあとで角変数についての積分を行うと

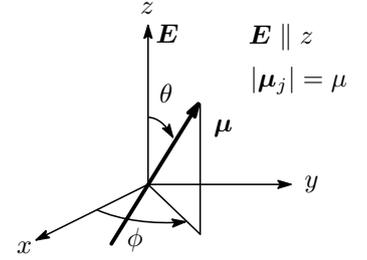
$$\begin{aligned} Z_1^{rot} &= \frac{2\pi I k_B T}{h^2} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi d\theta \exp \left( \frac{\mu\mathcal{E} \cos \theta}{k_B T} \right) \sin \theta \\ &= \frac{(2\pi k_B T)^2 I}{h^2} \left[ \exp \left( \frac{\mu\mathcal{E}}{k_B T} \right) - \exp \left( -\frac{\mu\mathcal{E}}{k_B T} \right) \right] / \mu\mathcal{E} \end{aligned} \quad (4.45)$$

となります。全系の分配関数  $Z$  は  $Z_1$  の  $N$  乗を  $N!$  で割ったものになるので

$$Z(N, V, T) = \frac{1}{N!} Z_1^N \quad (4.46)$$

これから、Helmholtz の自由エネルギーは

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \left[ \ln \left( \frac{Z_1^{trans}}{N} \right) + \ln Z_1^{rot} + 1 \right] \quad (4.47)$$



系の単位体積あたりの電気分極の大きさ  $P$  は

$$\begin{aligned} P &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial F}{\partial \mathcal{E}} \right)_{N,V,T} = \frac{Nk_B T}{V} \frac{\partial \ln Z_1^{rot}}{\partial \mathcal{E}} \\ &= \frac{N\mu}{V} \left[ \coth \left( \frac{\mu \mathcal{E}}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{\mu \mathcal{E}} \right] \\ &= \frac{N\mu}{V} \mathcal{L} \left( \frac{\mu \mathcal{E}}{k_B T} \right) \end{aligned} \quad (4.48)$$

となります。  $\mathcal{L}(x)$  は Langevin 関数と呼ばれ次式で定義されます。

$$\mathcal{L}(x) = \coth x - \frac{1}{x}$$

$x$  が小さい時, すなわち  $\mu \mathcal{E} \ll k_B T$  のときは

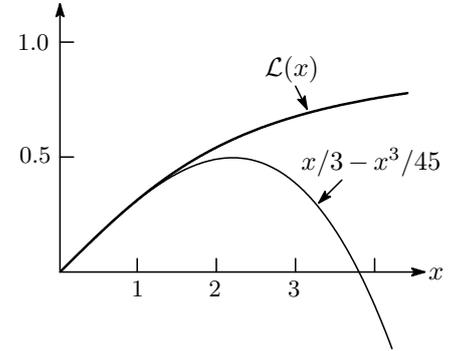
$$\mathcal{L}(x) \simeq \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$$

と展開できるので

$$P \doteq \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{3k_B T} \mathcal{E} \quad (4.49)$$

となります。電気変位  $D$  と分極  $P$  の関係は  $D = \mathcal{E} + 4\pi P$ , 誘電率  $\varepsilon$  は  $\varepsilon = D/\mathcal{E}$  で定義されるので, この系の誘電率は

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi N}{3} \frac{\mu^2}{V k_B T} \quad (4.50)$$



### 4-3. 不完全気体

分子間に相互作用のある不完全気体を考えます。理想気体からのズレはどのようになるでしょうか。

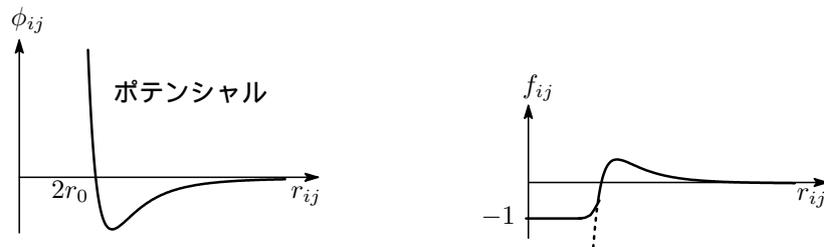


図 15: ポテンシャル

すべての分子に距離  $r$  のみに依存するポテンシャル  $\phi(r_{ij})$  が働いているとすると, この系のハミルトニアンは次式で与えられます。

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j} \phi_{ij} \quad (\text{ただし } \phi_{ij} \equiv \phi(r_{ij})) \quad (4.51)$$

$r_{ij}$  は分子  $i, j$  間の距離, ポテンシャル  $\phi(r_{ij})$  は  $\phi_{ij}$  と略記しました。分配関数は (4.11) より次式で与えられます。

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int e^{-H/k_B T} dx_1 dy_1 dz_1 \dots dx_N dy_N dz_N dp_{x1} dp_{y1} dp_{z1} \dots dp_{xN} dp_{yN} dp_{zN} \quad (4.52)$$

運動量についての積分を先に済ませば分配関数は

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \int \cdots \int \exp \left( -\sum_{i < j} \phi_{ij}/k_B T \right) dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N \\ &= \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} Q_N \end{aligned} \quad (4.53)$$

となります。ここで

$$\exp(-\phi_{ij}/k_B T) = 1 + f_{ij} \quad (4.54)$$

とおくと,  $f_{ij}$  はポテンシャル  $\phi$  が 0 でないような距離  $r_{ij}$  でだけで値を持ちます (理想気体では  $f_{ij} = 0$ )。ポテンシャルが図 15 に示すような分子間距離の増加に伴い急速に 0 に近づくようなものである<sup>27</sup> ときには,  $f_{ij}$  は図 15 の右のような形を示し, 分子サイズ程度の領域だけに値をもちます (短距離相互作用)。 (4.54) を  $Q_N$  に入れ,  $f_{ij}$  は小さいとして最低次の項だけを残すと

$$\begin{aligned} Q_N &= \int \cdots \int \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N \\ &= \int \cdots \int \left( 1 + \sum f_{ij} + \sum f_{ij} f_{kl} + \cdots \right) dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N \\ &\doteq \int \cdots \int \left( 1 + \sum f_{ij} \right) dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N \\ &= V^N + \int \cdots \int \sum f_{ij} dx_1 dy_1 dz_1 \cdots dx_N dy_N dz_N \end{aligned} \quad (4.55)$$

となります。  $i, j$  の組み合わせは  $N$  個の中から 1 組の分子対を組み合わせる数  ${}_N C_2 = N(N-1)/2$  だけあり, それを考慮すると

$$Q_N = V^N + \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int \int f_{12} dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \quad (4.56)$$

となります。ここで分子 1, 2 の座標  $x_1, x_2$  と重心座標, 相対座標  $x_0, x$  の座標変換を考えると

$$\text{重心座標: } x_0 = \frac{1}{2}(x_1 + x_2), y_0 = \frac{1}{2}(y_1 + y_2), z_0 = \frac{1}{2}(z_1 + z_2)$$

$$\text{相対座標: } x = x_2 - x_1, y = y_2 - y_1, z = z_2 - z_1$$

座標変換の Jacobian は 1 となるので次式が成立します。

$$dx_0 dx = |J| dx_1 dx_2 = dx_1 dx_2, \text{ etc., } \cdots \quad (\because |J| = 1) \quad (4.57)$$

$\int dx_0 dy_0 dz_0 = V$  であるので, 相対座標で表せば

$$\begin{aligned} Q_N &= V^N \left[ 1 + \frac{N(N-1)}{2V} \int f_{12} dx dy dz \right] \\ &\simeq V^N \left[ 1 + \frac{N^2}{2V} \int \left( e^{-\phi(r)/k_B T} - 1 \right) dx dy dz \right] \\ &= V^N \left[ 1 - \frac{N^2}{V} \int_0^\infty 2\pi r^2 \left( 1 - e^{-\phi(r)/k_B T} \right) dr \right] \\ &= V^N \left[ 1 - \frac{N^2}{V} B(T) \right] \\ B(T) &= 2\pi \int_0^\infty r^2 \left( 1 - e^{-\phi(r)/k_B T} \right) dr \end{aligned} \quad (4.58)$$

<sup>27</sup>Lennard-Jones ポテンシャルが代表的。

となります。したがって、系の分配関数は

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3N/2} \times \left[ 1 - \frac{N^2}{V} B(T) \right] = Z^{(\text{id})} \times \left[ 1 - \frac{N^2}{V} B(T) \right] \quad (4.59)$$

と表されます。 $Z^{(\text{id})}$  は理想気体の分配関数。Helmholtz の自由エネルギーは

$$F = -k_B T \ln Z = F^{(\text{id})} - k_B T \ln \left[ 1 - \frac{N^2}{V} B(T) \right] \quad (4.60)$$

と得られます。

#### ・ Van der Waals の状態方程式

ポテンシャル・エネルギー  $\phi$  は図 15 に示すように、 $r_0$  を原子半径として距離  $2r_0$  より小さな  $r$  で  $k_B T$  に比べて非常に大きな値をとり、またその立ち上がりは鋭く、一方、 $2r_0$  より大きな  $r$  では  $k_B T$  に比べて小さいと仮定します。そうすると (4.58) の  $B(T)$  の被積分関数は

$$1 - e^{-\phi(r)/k_B T} \simeq \begin{cases} 1 & : r \leq r_0 \\ \phi(r)/k_B T & : r > r_0 \end{cases} \quad (4.61)$$

と近似できます。そこで  $B(T)$  の積分範囲をこの 2 つの領域に分けて実行すると

$$\begin{aligned} B(T) &= 2\pi \int_0^\infty r^2 \left( 1 - e^{-\phi(r)/k_B T} \right) dr = 2\pi \int_0^{2r_0} r^2 dr + 2\pi \int_{2r_0}^\infty r^2 \phi(r)/k_B T dr \\ &= \frac{16}{3} \pi r_0^3 + \frac{2\pi}{k_B T} \int_{2r_0}^\infty r^2 \phi(r) dr \\ &= b - \frac{a}{k_B T} \end{aligned} \quad (4.62)$$

となります。ただし、定数  $a, b$  は

$$a = -2\pi \int_{2r_0}^\infty r^2 \phi(r) dr > 0 \quad (\because \phi(r) < 0), \quad b = \frac{16}{3} \pi r_0^3 \quad (4.63)$$

$a$  はポテンシャルに関係し、 $b$  は分子を球とみなしたときの大体 1 個の分子の体積に相当します。この結果を (4.60) に入れると

$$\begin{aligned} F &= F^{(\text{id})} - k_B T \ln \left[ 1 - \frac{N^2}{V} \left( b - \frac{a}{k_B T} \right) \right] \\ &= F^{(\text{id})} - k_B T \ln \left[ 1 - N \frac{Nb}{V} + N^2 \frac{a/V}{k_B T} \right] \end{aligned} \quad (4.64)$$

$a/V$  は平均相互作用ポテンシャル<sup>28</sup>、 $Nb/V$  は気体の粒子密度<sup>29</sup>を表すと考えられます。

いま気体はある程度希薄で、相互作用は遠距離では  $k_B T$  に比べて十分小さいとして

$$\frac{Nb}{V} \ll \frac{1}{N} \ll 1, \quad \frac{a/V}{k_B T} \ll \frac{1}{N^2} \ll 1 \quad (4.65)$$

と仮定すると、 $\ln(1-x) = -x - x^2/2 + \dots$  にしたがって (4.64) の対数部の最低次の項だけをとれば Helmholtz の自由エネルギーは

$$F \simeq F^{(\text{id})} + N k_B T \frac{Nb}{V} - N^2 \frac{a}{V} = F^{(\text{id})} + \frac{k_B T N^2}{V} B(T) \quad (4.66)$$

<sup>28</sup> 体積  $V$  に反比例。希薄になると原子間相互作用の働く機会が減る。

<sup>29</sup> 単位体積中の粒子の数。

となり、内部エネルギーは

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right)_V = E^{(\text{id})} - N^2 \frac{a}{V} = \frac{3}{2} N k_B T - N^2 \frac{a}{V}, \quad \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{aN^2}{V^2} \quad (4.67)$$

となります。理想気体の場合、 $E$  は温度  $T$  だけで決まりましたが、不完全気体では平均相互作用ポテンシャル  $a/V$  の項が寄与してきます。 $V \rightarrow \infty$ 、すなわち気体が希薄になるにつれ  $a/V$  は 0 に近づくので理想気体の性質に近くなります。定積比熱は

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B \quad (4.68)$$

で、体積には依存しません。エントロピーは  $S^{(\text{id})}$  を理想気体のエントロピーとすると

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = S^{(\text{id})} + k_B \frac{N^2 b}{V} \quad (4.69)$$

圧力  $P$  は

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{N k_B T}{V} \left[ 1 + \left( b - \frac{a}{k_B T} \right) \frac{N}{V} \right] = \frac{N k_B T}{V} \left[ 1 + B(T) \frac{N}{V} \right] \quad (4.70)$$

この内、[ ] 内の第 2 項は理想気体の状態方程式からのズレで、 $N/V$  の 1 次補正項です。この補正項は  $f_{ij}$  の高次の項を取り込むと一般に  $N/V$  のべき級数で表されます。これをビリアル展開<sup>30</sup>と呼んでいて、 $B(T)$  は第 2 ビリアル係数と呼ばれます。(4.70) を変形して

$$\left( P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) = \frac{N k_B T}{V} \left( 1 + \frac{N b}{V} \right) \quad (4.71)$$

とし、さらに  $N b/V \ll 1$  なので

$$\left( 1 + \frac{N b}{V} \right) \simeq \left( 1 - \frac{N b}{V} \right)^{-1}$$

と近似できるので、これを (4.71) に入れると Van der Waals の状態方程式が得られます。

$$\begin{aligned} \left( P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) &= \frac{N k_B T}{V} \left( 1 - \frac{N b}{V} \right)^{-1} = \frac{N k_B T}{V - N b} \\ \therefore \left( P + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - N b) &= N k_B T \end{aligned} \quad (4.72)$$

#### 4-4. エネルギーの揺らぎ：小正準集団と正準集団の関係

エネルギーの揺らぎは

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle \quad (4.73)$$

の平方根で定義されます<sup>31</sup>。エネルギーの平均値（期待値）は (4.14) を再掲すると

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i G_i E_i e^{-\beta E_i} = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}, \quad Z = \sum_i G_i e^{-\beta E_i} \quad (4.74)$$

<sup>30</sup>  $\frac{P}{k_B T} = \frac{N}{V} + B(T) \left( \frac{N}{V} \right)^2 + C(T) \left( \frac{N}{V} \right)^3 \dots$ 。  $C(T)$  は第 3 ビリアル係数。

<sup>31</sup> 統計学での標準偏差。

$\langle E \rangle$  を温度  $T$  で偏微分して定積比熱を求めると

$$\begin{aligned}
 C_V &= \frac{\partial}{\partial T} \langle E \rangle = -\frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle \\
 &= -\frac{1}{k_B T^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{1}{Z} \right) \cdot \sum_i G_i E_i e^{-\beta E_i} - \frac{1}{Z} \sum_i G_i E_i^2 e^{-\beta E_i} \right\} \\
 &= -\frac{1}{k_B T^2} \left\{ -\frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \sum_i G_i E_i e^{-\beta E_i} - \frac{1}{Z} \sum_i G_i E_i^2 e^{-\beta E_i} \right\} \quad (4.75) \\
 &= -\frac{1}{k_B T^2} \left( \frac{1}{Z} \sum_i G_i E_i e^{-\beta E_i} \right)^2 - \frac{1}{k_B T^2} \left( \frac{1}{Z} \sum_i G_i E_i^2 e^{-\beta E_i} \right) \\
 &= \frac{1}{k_B T^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)
 \end{aligned}$$

となり, (4.73) より

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B T^2 C_V \quad (4.76)$$

が得られ, エネルギーの揺らぎは系の定積比熱で表されることがわかります。  $N$  個の粒子からなる理想気体の場合,

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} N k_B T, \quad C_V = \frac{3}{2} N k_B \quad (4.77)$$

であるので,  $N$  を Avogadro 数レベルとすると

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \frac{k_B T \sqrt{3N/2}}{3N k_B T/2} = \frac{1}{\sqrt{3N/2}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \sim 10^{-12} \quad (4.78)$$

となり, 温度  $T$  一定のカノニカル分布に従う系でのエネルギーの揺らぎほとんど無視できる程度のものであることがわかります。このことから, エネルギー  $E$  が一定のミクロカノニカル分布に従う系を考える場合, 揺らぎを問題にしない限り, 小正準集合を用いても, 正準集合を用いて計算してもどちらでも構わない! (小正準集団と正準集団は実際上は同等) ということになります。これまでの計算例からもわかるように正準集合の分配関数を用いた計算のほうがうんと楽であることが実感できますね。実際, 小正準集団の問題であっても正準集合を用いて解かれることが通例です。

## § 5.

## 大正準集団 (グランドカノニカル・アンサンブル)

正準集団ではエネルギーが互いに交換できるような体系の集団を考えました。ここではエネルギーと粒子が外部から出入りできるような開放系を無数に集めた  $T, V, \mu$  で指定された統計集団が対象となります。正準集団では図 14 に示すように系と熱浴をあわせた全体を小正準集団として取り扱いました。大正準集団では熱浴, 粒子浴を含めた全体を小正準集団として扱うわけです。系全体のエネルギーを  $E$ , 粒子数を  $N$  とすれば

$$E = E_1 + E_2 = \text{一定}, \quad N = N_1 + N_2 = \text{一定} \quad (5.1)$$

ここで系 2 は系 1 より十分に大きく

$$E_1 \ll E_2, E, \quad N_1 \ll N_2, N \quad (5.2)$$

とします。粒子は系 1 と系 2 の間で移動可能ですが, 温度  $T$  で熱平衡状態にある場合, 各系の粒子数はそれぞれ一定の値を中心に揺らいではいるものの, その中心となる値は変わらないとします。系全体の微視的状態数を  $W(E, N)$  とすると正準集団での議論を踏襲して (4.2) に相当する

$$W(N, E) = \sum_{i,s} G_i \times W_2(E - E_i, N - N_s) \quad (5.3)$$

を得ます。  $G_i$  は系 1 の粒子数  $N_s$  を指定し, エネルギー  $E_1 = E_i$  をもつ  $i$  番目のセルに含まれる微視的状態の数です。系 1 の微視的状態  $i$  が実現される確率を  $p(E_i, N_s)$  とすると<sup>32</sup>

$$p(E_i, N_s) = \frac{G_i W_2(E - E_i, N - N_s)}{W(E, N)} \quad (5.4)$$

系 2 のエントロピーを  $S_2$  として Boltzmann の関係式を用いると

$$\begin{aligned} S_2(E - E_i, N - N_s) &= k_B \ln W_2(E - E_i, N - N_s) \\ \therefore W_2(E - E_i, N - N_s) &= \exp\{S_2(E - E_i, N - N_s)/k_B\} \end{aligned} \quad (5.5)$$

ここでエントロピーを  $E_i, N_s$  について展開すると

$$\begin{aligned} S_2(E - E_i, N - N_s) &\simeq S_2(E, N) - E_i \frac{\partial S_2}{\partial E} - N_s \frac{\partial S_2}{\partial N} \\ &= S_2(E, N) - \frac{E_i}{T} + \frac{\mu N_s}{T} \end{aligned} \quad (5.6)$$

を得ます。右辺第 3 項については,  $\mu$  は粒子 1 個あたりの Gibbs の自由エネルギーなので  $N$  個の粒子では  $G = \mu N$ 。したがって,  $G$  の微小変化は

$$dG = Nd\mu + \mu dN$$

ここで  $Nd\mu$  は  $N$  が一定のときの  $G$  の変化で,  $P, T$  一定のもとでは

$$Nd\mu = dE + PdV - TdS$$

となるので, 結局  $G$  の微小変化は

$$dG = dE + PdV - TdS + \mu dN \quad (5.7)$$

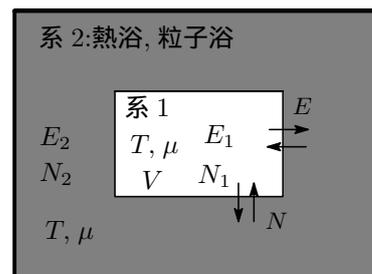


図 16: 熱浴, 粒子浴に囲まれた系

<sup>32</sup>大正準集団から任意に選ばれた 1 つの体系が粒子数  $N_s$  を持ち, かつその体系の状態が  $N_s$  個の粒子系に対する  $i$  番目の微視的状態である確率。

と表せます。熱平衡状態では  $dG = 0$  なので

$$dE = TdS - PdV + \mu dN$$

$$\therefore \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T}$$

### 5-1. 大正準集団の分配関数

(5.6) を (5.4) に入れて系 1 に関する部分だけを取りだすと

$$p_i(E_i, N) = \frac{1}{\Xi} G_i \exp\left(-\frac{E_i - \mu N}{k_B T}\right) \quad (5.8)$$

となります。ここで  $N$  の添字  $s$  を省略し  $N$  としました。  $\Xi$  は規格化条件  $\sum_N \sum_i p_i(E_i, N) = 1$  より

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i G_i e^{-(E_i - \mu N)/k_B T} \quad (5.9)$$

これを大分配関数とか大きな状態和と呼んでいます。この式の和のうち、 $i$  についての和をとると (4.9) の  $Z$  がでてくるので

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} Z(N, V, T) e^{\mu N/k_B T} = \sum_{N=0}^{\infty} \left[ \exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \right]^N Z(N, V, T) \quad (5.10)$$

となり、大分配関数は正準集団の分配関数に  $e^{\beta\mu}$  の重みを付けて足し上げたものであるといえます。

粒子数が  $N$  でエネルギーが  $E$  と  $E + dE$  との間にある微視的状态数を  $\Omega(N, E)dE$  とすると

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \Omega(N, E) e^{-(E - \mu N)/k_B T} dE \quad (5.11)$$

#### ・理想気体の大分配関数

大分配関数は (5.10) と (4.24) より

$$\begin{aligned} \Xi(\mu, T, V) &= \sum_{N=0}^{\infty} Z(N, V, T) e^{\mu N/k_B T} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{V^N}{N!} \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} e^{\mu N/k_B T} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[ V \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right]^N \\ &= \exp \left[ V \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/k_B T} \right] \quad \left( \because e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \right) \end{aligned}$$

これから

$$\ln \Xi(\mu, V, T) = V \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} e^{\mu/k_B T} \quad (5.12)$$

を得ます。化学ポテンシャルは (4.27) より

$$\begin{aligned} \mu(N, V, T) &= -k_B T \ln \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] = -k_B T \ln \left[ \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P} \right] \\ \therefore e^{\mu/k_B T} &= \left[ \left( \frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{P} \right]^{-1} \quad (P: \text{理想気体の圧力}) \end{aligned} \quad (5.13)$$

これを (5.12) に入れると

$$\ln \Xi = \frac{PV}{k_B T} \quad (5.14)$$

を得ます。なお，証明は略しますが，この関係式は理想気体だけに限らず一般に成立します。

## 5-2. 粒子数の揺らぎ

平均の粒子数を  $\langle N \rangle$  とすると

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_{i,N} N p_i(E_i, N) = \frac{1}{\Xi(\mu, V, T)} \sum_N \sum_i N G_i \exp\left(-\frac{E_i - \mu N}{k_B T}\right) \\ &= \frac{1}{\Xi(\mu, V, T)} \sum_N N Z(N, V, T) e^{\mu N / k_B T} \end{aligned} \quad (5.15)$$

と表されます。一方，大分配関数  $\Xi(\mu, T, V)$  の自然対数を取り， $\mu$  で微分すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi(\mu, V, T) &= \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left[ \sum_{N=0}^{\infty} Z(N, V, T) e^{\mu N / k_B T} \right] \\ &= \frac{\sum_{N=0}^{\infty} \frac{N}{k_B T} Z(N, V, T) e^{\mu N / k_B T}}{\sum_{N=0}^{\infty} Z(N, V, T) e^{\mu N / k_B T}} \\ &= \frac{1}{\Xi(\mu, V, T)} \frac{1}{k_B T} \sum_{N=0}^{\infty} N Z(N, V, T) e^{\mu N / k_B T} \end{aligned} \quad (5.16)$$

この両式から平均粒子数を表す式として

$$\langle N \rangle = k_B T \left( \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi(\mu, V, T) \right)_{V, T} \quad (5.17)$$

を得ます。さて，大分配関数を  $\mu$  で微分したものは

$$\frac{\partial \Xi}{\partial \mu} = \frac{\partial}{\partial \mu} \sum_{N=0}^{\infty} Z(N, V, T) e^{\mu N / k_B T} = \frac{1}{k_B T} \sum_{N=0}^{\infty} N Z(N, V, T) e^{\mu N / k_B T} \quad (5.18)$$

となることを頭において，(5.17) を  $\mu$  で微分し  $k_B T$  を掛けると

$$\begin{aligned} k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} &= (k_B T)^2 \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln \Xi(\mu, V, T) = (k_B T)^2 \frac{\partial}{\partial \mu} \left( \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right) \\ &= (k_B T)^2 \left\{ \frac{1}{k_B T} \left( -\frac{\partial \Xi / \partial \mu}{\Xi^2} \right) \sum_{N=0}^{\infty} N Z e^{\mu N / k_B T} + \frac{1}{\Xi} \frac{1}{(k_B T)^2} \sum_{N=0}^{\infty} N^2 Z e^{\mu N / k_B T} \right\} \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N^2 Z e^{\mu N / k_B T} - \frac{1}{\Xi^2} \left( \sum_{N=0}^{\infty} N Z e^{\mu N / k_B T} \right)^2 \\ &= \langle N^2 \rangle - (\langle N \rangle)^2 \equiv \langle (\Delta N)^2 \rangle \quad \therefore \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \frac{1}{k_B T} \langle (\Delta N)^2 \rangle \end{aligned} \quad (5.19)$$

となります。系の体積を  $V$ ，平均の粒子数密度を  $\rho$  とすると  $\langle N \rangle = \rho V$  となるので (5.19) より

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \langle N \rangle k_B T \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial \mu} \right)_T = \langle N \rangle k_B T \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right) \left( \frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_T \quad (5.20)$$

$v = V/N$ ， $s = S/N$  とすると熱力学の Gibbs-Duhem の式より

$$d\mu = v dP - s dT, \quad \therefore \left( \frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_T = \frac{1}{v} = \frac{N}{\langle N \rangle} \rho \equiv \rho \quad (5.21)$$

となるので (5.20) は

$$\langle(\Delta N)^2\rangle = \langle N\rangle k_B T \rho \kappa_T, \quad \kappa_T \equiv \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T : \text{等温圧縮率} \quad (5.22)$$

となり, 等温圧縮率  $\kappa_T$ , 圧力  $P$  はそれぞれ  $\kappa_T \sim 1/P$ ,  $P \sim \rho k_B T$  のオーダーなので  $\kappa_T \sim 1/\rho k_B T$  と見積もれます。その結果, 粒子数の揺らぎの幅は  $\sqrt{\langle N \rangle}$  のオーダーであることがわかります<sup>33</sup>。

$$\langle(\Delta N)^2\rangle \simeq \langle N \rangle, \quad \therefore \frac{\sqrt{\langle(\Delta N)^2\rangle}}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}} \quad (5.23)$$

$\langle N \rangle$  を  $10^{23}$  程度とすると (5.23) は  $10^{-12}$  の程度となり, 正準集団のエネルギーの揺らぎと同様, 粒子数の平均値からの揺らぎは極めて小さく事実上粒子数は一定と見做すことができます。

<sup>33</sup>ただし, 臨界点近傍では圧縮率は発散するので揺らぎは大きくなります。

## 参考文献

- (1) 広池和夫「統計力学」サイエンス社，昭和 60 年
- (2) 市村浩「統計力学」裳華房，昭和 46 年
- (3) 市村浩「熱学演習 - 統計力学」裳華房，1995
- (4) 高橋康「統計力学入門」講談社，2000 年
- (5) 富田博之『統計物理学』講義ノート，2005 年(京都大学 OCW)