

統計力学 I

兵庫県立大学理学部物質科学科

坂井徹

sakai@spring8.or.jp

目次

1	はじめに	4
1.1	力学と確率	5
1.2	位相空間	6
1.2.1	滞在時間と確率の定義	7
1.3	統計力学の基本原則	7
2	マイクロカノニカルアンサンブル	9
2.1	マイクロカノニカルアンサンブルとマイクロカノニカル分布	9
2.2	Liouville の定理	9
2.3	Maxwell-Boltzmann の速度分布の導出	10
2.4	統計力学的な温度の定義	12
2.4.1	温度がもつべき性質	12
2.4.2	熱平衡状態とは	13
2.4.3	温度の定義	13
2.5	マイクロカノニカル分布の応用	15
2.5.1	単原子理想気体の系	16
2.5.2	調和振動子の集合	16
2.5.3	離散的な 2 準位系の集合	17
3	カノニカルアンサンブルとカノニカル分布	22
3.1	カノニカルアンサンブルとカノニカル分布	22
3.2	カノニカル分布の導出	23
3.2.1	実現確率とボルツマン因子	23
3.2.2	熱平均値の求め方	24
3.3	分配関数の導入	25
3.3.1	状態数と状態密度	25
3.3.2	Helmholtz の自由エネルギー	27
3.4	体積の変化する系	28
3.4.1	体積変化を許す場合の熱平衡条件	29
3.4.2	圧力と自由エネルギー	30
3.5	熱力学との対応	30
3.6	カノニカル分布の応用	32
3.6.1	量子補正	33
3.6.2	単原子の理想気体についての例	34
3.6.3	調和振動子の集合についての例	36
3.6.4	電気双極子や磁気双極子モーメントの系	37
3.6.5	分子の回転と振動	41
3.6.6	混合理想気体のエントロピーと Gibbs のパラドックス	43

4	粒子数の変化する系の統計力学	46
4.1	化学ポテンシャルの導入	46
4.2	グランドカノニカルアンサンブル	46
4.3	熱平均値の求め方	47
4.4	粒子数が自由に变化する系の化学ポテンシャル	48
4.5	グランドカノニカルアンサンブルの応用	49
4.5.1	理想気体	49
4.5.2	調和振動子の集合	51
4.5.3	Langmuir の等温吸着式	52
4.6	Gibbs の自由エネルギー	53
4.7	ルジャンドル変換	55
5	光についての統計力学	57
5.1	光子ガスの統計力学	58
5.2	波動の描像による統計力学	60
5.3	Planck の輻射公式と光量子仮説	61
5.4	古典から量子統計力学へ	62
A	統計力学でよく利用する数学	64
A.1	ガウス積分	64
A.2	n 次元空間における球の体積と面積	64

1 はじめに

統計力学は、いわゆるミクロな原子論の立場から巨視的な世界のふるまいを説明しようとするものである。したがって、原子、分子の世界を支配している量子力学をその基礎とすることで、初めて実的な意味をもつ場合が多い。ただ、初めて統計力学を教えようとする場合、量子力学の知識を前提として説明をすることができない場合がある。例えば、多くの大学の学部教育におけるカリキュラムでは、統計力学と量子力学が平行して同じ時期に開講され、統計力学の講義の際に量子力学の知識を前提にすることはできない。そこで、この講義でも量子力学の知識を特に前提とせず、できるだけ古典力学の枠内で統計力学について説明する。基本的な統計力学の考え方自身は、古典力学、量子力学に関わらず共通するものである。したがって、古典力学の描像を基礎において説明するにしても統計力学の基本的な考え方についての理解を深めることを特にこの講義の目標とする。

熱現象と呼ばれる現象がある。この熱現象を支配する法則を取り扱うための科学の 1 分野に熱力学がある。熱力学は、次の 3 つの法則をその基本法則としている。

1. 第 1 法則 熱エネルギーを考慮に入れることにより、熱現象に関してもエネルギーの保存則が成り立つ
2. 第 2 法則 孤立した系のエントロピーが増大すること
3. 第 3 法則 温度が絶対零度に近づくとき、エントロピーはゼロに近づく

これらの法則は、他の自然科学の法則同様に、我々の日常的な経験や、実験的な研究の積み重ねの結果を総合して帰納的に抽出された経験則である。また、これらの法則すべてが、対象となる系についてそれが何でできているかや、どのような形態にあるかなどに依らずに普遍的に成り立つことが知られていることも注目すべきことである。

科学に基づいて自然現象を理解しようとする場合のひとつの流れとして、分析的な方向がある。例えば、物質の性質を理解しようとする場合、物質を細かく分けていきその構成要素の最小単位である、原子、分子の力学的なふるまいから元の物質を理解しようとするものである。この背景には、それら原子、分子の運動を支配する力学をその基礎においた自然観がある。よく知られたエネルギーの保存則は、力学的な考えをもとに形成された物理学の中でも特に重要な概念である。この法則によれば、エネルギーはいろいろな形で存在することが可能であるが、常にその総量は一定の値に保たれているとするものである。

いくらエネルギーが一定に保たれていても、エネルギーがその形を変えるときにある決まった方向性があったり、一口にエネルギーといってもその質が問題となる場合がある。このことは、エネルギーに関連づけて言うと、エネルギーをいろいろな自由度に如何に割り当てるかという、エネルギーの配分のしかたに関しても何らかの法則性があることを示唆している。エネルギーとして総量が一定であるという条件があっても、その分割のしかたの自由度は依然残っているわけである。このことを明確な形で述べたのが、上の熱力学の第 2 法則であるといえる。第 2 法則もエネルギー保存の法則同様に、物理学の中では極めて重要な概念に関係しているといえることができる。統計力学は、このように経験により求められた熱力学の法則を、微視的な原子論の立場から力学を基礎に説明しようとするものである。

上に挙げた熱力学の法則の背景にあるより深い原子論的な意味は統計力学によって初めて明らかにされるものである。同時に統計力学は、熱力学で導入された様々な状態量や、熱力学関数を原子論的な立場より力学を用いて具体的に計算する手だても与えてくれる。つまり、系を構成する原

子、分子を出発点としてそれらの間の相互作用を考慮に入れながらこれらの値を計算することにより、微視的なミクロの世界を支配する力学の法則を用いて、巨視的なスケールで成り立つ熱力学的性質を演繹的に導くことを可能してくれる。

統計力学はそれが取り扱う対象によって大きく 2 つに分けて考えることができる。つまり、

- 熱平衡状態の統計力学 どのような初期状態から出発しても、最後に系が到達するような状態を熱平衡状態と呼ぶ。この平衡状態に到達後は、系はそれ以降もこの状態を保ち続け、時間的な変化は観測されなくなる。
- 非平衡状態の統計力学 平衡状態にない系のふるまいに関する統計力学をすべてこのように総称する。系に対し、外部から何らかの外力が作用しているような系で、それが時間に依存しない定常状態であってもそのような系は、本来の意味での平衡状態ではないことにも注意すべきである。

この講義の内容は、すべてこの前者の平衡状態の統計力学に関する説明に限られる。また、量子力学的効果を取り入れるかどうかによって、古典統計力学と量子統計力学という呼び方もあるが、本来なら量子力学に基づくべきであるが、これ以降の説明はすべて古典力学に限られる。理解を深める目的でいくつかの例題が示されるが、温度領域などに関するその適用範囲は当然上の制約により限られたものになることも初めに注意しておく。

1.1 力学と確率

本来なら、確率や統計という言葉は、さいころを振ったとき出る目の数のように不確かで、予測のつかない現象を記述する場合に使われる。統計力学という名前は、この名前からして本来は互いに相容れないと思われる「統計」という用語に、曖昧さの入り込む余地のない力学系の運動に関する「力学」という用語を一緒にして、ひとつの名前がつけられていること自体すこし奇妙な印象をもつかも知れない。そこでまず、本来決定論的な力学に確率を導入する可能性について考えてみよう。

Newton 力学のひとつの数学的な表現として、ハミルトンの運動方程式を用いて力学系の時間発展を記述する方法がある。3次元空間内にある N 個の質点から成る系を例にとると、この方法は各質点の座標と運動量をそれぞれ独立変数とみなし、それらの時間依存性が次の、時間に関する 1 階の微分方程式 Hamilton の運動方程式によって記述されると考える。

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H(q, p)}{\partial p_i}, \quad \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H(q, p)}{\partial q_i} \quad (1.1)$$

ただし、 $H(q, p)$ は系のハミルトニアンである。もともとの Newton 力学と異なり、独立な変数が 2 倍に増えたことと引き替えに、運動方程式の時間微分はすべて 1 階となるところに特徴がある。粒子を 1 個だけ含む系の場合で比較とすると次の表のようになる。

運動方程式	独立変数	方程式の数	時間微分の次数
ニュートンの場合	x, y, z	3	2
ハミルトンの場合	x, y, z, p_x, p_y, p_z	6	1

表 1: ニュートンとハミルトンの運動方程式の違い

ニュートン力学の場合の初期条件は、ある時刻にすべての粒子の座標 q_i と、その速度 \dot{q}_i の値を指定する。ハミルトン力学の場合は、系に含まれるすべての粒子の座標と運動量の値を指定する

ことになる。これらの座標の組により系の状態は完全に決まり、それ以降の系の時間発展は上の時間に関する微分方程式を解くことにより得られる。

1.2 位相空間

このハミルトンの運動方程式を利用する場合、通常空間座標系の代わりに位相空間 (phase space) を考えると便利である。位相空間は、いまの N 個の質点からなる系を例にとると、個々の質点のそれぞれの空間座標 (x_1, y_1, z_1, \dots) に関する $3N$ 個の空間座標に付け加え、これにさらに質点の運動量の値 $(p_{1x}, p_{1y}, p_{1z}, \dots)$ を表すための $3N$ 個の座標軸を追加した $6N$ 次元空間として定義される。この位相空間を利用することにより、力学系の運動を幾何学的、視覚的にとらえるこ

空間次元の自由度	粒子数	位相空間の次元
1 次元	1	2
2 次元	1	4
3 次元	1	6
3 次元	N	$6N$

表 2: 系を記述するために必要な位相空間の次元

とが可能となり、また力学系の状態は、この位相空間内のひとつの質点として表される。つまり次のような対応が成り立つ。

$$\boxed{\text{力学系の状態}} \Leftrightarrow \boxed{\text{位相空間内の点}}$$

力学系の時間発展を位相空間内の質点の動きでとらえると、特定の初期条件で出発した系は、運動方程式に従う時間発展により位相空間内に軌跡を描くことがわかる。簡単な例として 1 次元的な運動を行う 1 個の調和振動子を考えよう。フックの法則にしたがうバネのついた質量 m の粒子の運動と考えてよい。この力学エネルギー T と位置エネルギー (ポテンシャルエネルギー) V はそれぞれ次のように与えられる。

$$T = \frac{m}{2}\dot{x}^2, \quad V = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (1.2)$$

角周波数 ω は、バネ定数 K と $\omega = \sqrt{K/m}$ の関係がある。この系のハミルトニアン H を求めるには、まず次のように定義されるラグランジアン L から、運動量 p を定義する。

$$L = T - V = \frac{m}{2}\dot{x}^2 - \frac{1}{2}m\omega^2 x^2, \quad p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x} \quad (1.3)$$

ハミルトニアン H は L から次のように求められる。

$$H(x, p) = p\dot{x} - L(x, \dot{x}) = \frac{p^2}{m} - \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (1.4)$$

ハミルトニアンは必ず座標と運動量の関数として表し、速度 \dot{x} を含んではならないことに注意する必要がある。求まった H を利用して、(1.1) 式を利用してハミルトンの運動方程式として次の 2 つの式が得られる。

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m}, \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -m\omega^2 x \quad (1.5)$$

この解は次のように与えられる

$$x(t) = \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \cos(\omega t - \alpha), \quad p(t) = -\sqrt{2mE} \sin(\omega t - \alpha) \quad (1.6)$$

この運動の軌跡を 2 次元の位相空間内で表すと次の図のようになる。

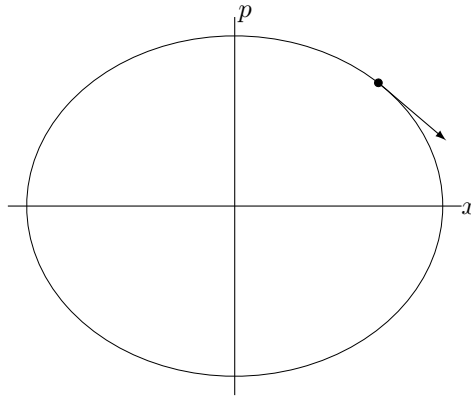


図 1: 位相空間における調和振動子の運動

1.2.1 滞在時間と確率の定義

熱平衡状態に関する統計力学で問題となることは、平衡状態にある系の性質に関することである。熱平衡状態とは、どんな初期条件から出発しても充分時間が経った後に、系が最終的に到達する状態である。この状態に到達後は、巨視的に見ると系のふるまいにはほとんど変化がないように見える。つまり、熱平衡状態に関係するのは力学系の短い時間内の変化に対応するような性質ではなく、充分長い時間かけて系のふるまいを観測したときに得られる性質であると考えられる。力学系に確率を導入するための準備として、いま、ここで力学系の運動に関係する位相空間の領域 Ω を適当な方法で部分領域 $\Omega_1, \Omega_2, \dots$ に分割してみよう。

$$\Omega = \Omega_1 + \Omega_2 + \dots + \Omega_i + \dots \quad (1.7)$$

また、充分長い時間 T をかけて系の時間変化を観測した場合を想定しよう。系の力学的な状態に対応する位相空間内の点は時間の経過とともにいろいろな領域を通過することになる。分割した各領域内を系が通過するに要した時間としてそれぞれ t_i ($i = 1, 2, \dots$) が定義できる。

$$T = t_1 + t_2 + \dots + t_i + \dots \quad (1.8)$$

この各領域における系の滞在時間 t_i を用いて、その値の全体の時間 T に占める比の値として、系を領域 Ω_i に見いだす確率 p_i を定義できる。つまり、

$$p_i = \frac{t_i}{T} : \text{系を領域 } \Omega_i \text{ に見いだす確率} \quad (1.9)$$

定義より、この比の値はすべて $0 \leq p_i \leq 1$ を満たす。系の運動が、ここで考えたすべての部分位相空間の和で覆われる空間内に限られるとすれば、すべての p_i の和は 1 となる。つまり、我々はこの比の値 p_i を確率であると考えることができる。このようにして定義される、いわば滞在確率が充分長い時間が経過したときある一定の値に収束し、また初期条件の取り方に依存しなければ、系の平衡状態の性質を調べる目的にこれを利用できる可能性がある。

1.3 統計力学の基本原則

力学系に確率や統計の考え方を導入できる可能性の根拠は、すでに述べたように位相空間の各領域に系が滞在する時間を確率に対応させることにある。位相空間の各領域における滞在時間を、

その領域の何らかの性質に対応させる簡単な規則性が見つければ、系の長時間平均の性質に関する平衡状態の性質を考える上で大いに役に立つ。このような考えを基に力学系の位相空間内の時間発展に関して、次のような予想が成り立つかどうか重要な問題と考えられた。つまり、充分長い時間が経過したとき、どのような初期条件から出発しても、時間発展によって系が描く軌跡は、位相空間のすべての点をくまなく埋め尽くすであろうという予想である。もしこの予想が成り立てば、系の各領域における滞在時間は長時間経過の極限において、その領域の体積に比例することが導かれる。その場合、領域に系が見いだされる確率は領域の体積に比例する。すなわち、

$$t_i \propto V_i, \quad p_i = \frac{\Omega_i}{\Omega} \quad (1.10)$$

が成り立つ。力学系に関するこの予想が成り立つかどうかは Ergod 問題として知られている。

Ergod (エルゴード) 性が成り立つかどうかを数学的に証明するための多くの試みがかつてなされた。その結果は、残念ながら Ergod 性は厳密な意味において一般に成り立たないことがすでに数学者の Birkoff により証明されている。しかしながら、もともと考えられた Ergod 性の条件をすこし緩めた準 Ergod 性なら成り立つことも Birkoff によって証明されている。実際上は、この準 Ergod 性が成り立つことで充分であると考えられている。そこで、これ以降の説明においては準 Ergod 性が成り立つことを仮定し、充分長い時間が経過すれば、位相空間内のある領域内に系が滞在する時間は、その領域の体積に比例するという (1.10) 式が成り立つことを今後の議論の出発点として仮定する。また、この基本的な仮定のことを、今後は次のように呼ぶことにする

先験的等確率 (Equal a priori probability) の仮定

2 マイクロカノニカルアンサンブル

第1節では、系の平衡状態を記述するための統計力学の基本的な考え方である、先験的等確率の仮定について説明した。この仮定の利用により、系の巨視的な性質の長時間の平均を、位相空間における空間平均に置き換えることができる。そこで、この節では先験的等確率の仮定に基づき、位相空間内における系の熱平衡状態における統計的な分布を表す、母集団を導入する。熱平衡状態に関する系の種々の性質は、この母集団に関する統計的な平均操作によって得られることになる。

2.1 マイクロカノニカルアンサンブルとマイクロカノニカル分布

大きな自由度を含む、孤立したエネルギーの保存する系について考えてみる。この系の力学的な運動を記述するハミルトニアンを、 $H(\{q_i\}, \{p_i\})$ とする。系に含まれるすべての座標と運動量変数を、 $\{q_i\}, \{p_i\}$ を用いて表した。エネルギー保存則に依れば、この系の時間発展は、位相空間における次の式で表される等エネルギー面上に軌跡を描く。

$$H(\{q_i\}, \{p_i\}) = E, \quad (2.1)$$

ただし、系のエネルギーの値を E を用いて表した。先験的等確率の仮定やエルゴード性は、系の長時間の運動による軌跡がこの面上を一様に埋め尽くすことを意味する。そこでこの等エネルギー面上における系の空間分布を表す関数 $\rho(q, p)$ を、次の式で定義する。

$$\rho(\{q_i\}, \{p_i\}) = \begin{cases} \rho_0, & E \leq H(\{q_i\}, \{p_i\}) \leq E + \delta E \text{ のとき} \\ 0, & \text{その他の場合} \end{cases} \quad (2.2)$$

この考えは、ある特定の1つの系についての位相空間内における時間発展を考える代わりに、初期条件が異なる多くの系の複製からなる統計的な母集団を考えることに対応している。上の(2.2)の分布関数は、この母集団に属する各サンプルである系が、位相空間内の等エネルギー面上に一様な密度 ρ_0 で分布することに対応する。この分布に従う統計母集団のことを マイクロカノニカルアンサンブル (Micro-canonical ensemble) と呼び、その分布のことを、マイクロカノニカル分布 (Micro-canonical distribution) と呼ぶ。定義より、この分布は孤立したエネルギーの保存する系に対して適用される。

2.2 Liouville の定理

統計力学においては、なぜハミルトンの力学を用い、座標と運動量の両方の自由度が含まれる位相空間に対し、統計的な母集団を導入する必要があるのか。結論から先に言うと、統計的な母集団を位相空間に対して定義する必要性には、はっきりとした理由がある。例えば、運動量の代わりに速度を座標軸とした空間を考えることはできない。

位相空間内に含まれる各点は、ハミルトンの運動方程式に従って運動し、時間と共に絶えず変化する。そこで、ある時刻において位相空間の領域 A_i に n_i 個の系を表す点が含まれていたとしてみる。それから時間 Δt が経過すれば、 n_i 個の内の δn_{out} 個の点は領域の外に流出し、また領域外からも δn_{in} 個の点が新たに流入すると考えられる。もし、 $\delta n_{\text{out}} = \delta n_{\text{in}}$ が成り立たないとすれば、時間の経過によって領域 A_i 内の粒子数が変化してしまう。そうだとすれば、先験的等確率のような分布のある時刻に仮定しても、時間の経過によってその分布が変化してしまうので全く意味がない。

先験的等確率の仮定が意味のあるものであることを保証するには、位相空間内の密度の時間変化について知る必要がある。このために利用できるのが、位相空間内で定義された確率分布関数 ρ の時間発展を表す、次の Liouville の方程式である。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\} = 0 \quad (2.3)$$

分布密度 ρ の変数依存性が、ハミルトニアン $H(\{q_i\}, \{p_i\})$ についてだけの関数、つまり $\rho(H)$ と表されるとすれば、その $\{q_i\}, \{p_i\}$ 依存性は、ハミルトニアンの変数依存性から生ずる。そのような場合、分布密度の変数 $\{q_i\}, \{p_i\}$ に関する偏微分は次の式で表される。

$$\frac{\partial \rho}{\partial q_i} = \frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \frac{\partial \rho}{\partial p_i} = \frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad (2.4)$$

この結果を (2.3) に代入することにより、 $\partial \rho / \partial t = 0$ が一般に成り立つことがわかる。つまり、最初に仮定した分布が、時間が経過に関わらずそのまま変化せずに保たれる。このひとつの例が、(2.2) で定義したマイクロカノニカルアンサンブルである。したがってその分布は時間に依らず、一定のまま保たれる。

2.3 Maxwell-Boltzmann の速度分布の導出

先験的等確率の仮定に基づくマイクロカノニカルアンサンブルや、マイクロカノニカル分布が、統計力学においてどのような意味を持ち、またどのように役立つを知るため、以下に1つの応用例を紹介する。つまり、理想気体の中に含まれる、気体粒子の速度分布を求めてみることにする。気体に含まれる原子、または分子はすべて同じ速度をもっているのではなく、いろいろな速度をもった粒子が含まれている。その分布が速度の関数としてどのように表されるかを問題にする。

気体の内部に N 個の粒子が含まれるとしたとき、粒子の速度が、 (v_x, v_y, v_z) から $(v_x + \delta v_x, v_y + \delta v_y, v_z + \delta v_z)$ の範囲にある粒子数を $\delta n(v_x, v_y, v_z)$ と定義し、次の式で表されるとする。

$$\delta n(v_x, v_y, v_z) = N f(\mathbf{v}) \delta v_x \delta v_y \delta v_z \quad (2.5)$$

上の式に現れる関数 $f(\mathbf{v})$ のことを、速度分布関数と呼ぶ。速度 \mathbf{v} の関数としてこの関数を具体的に求めてみよう。

カノニカルアンサンブルを適用するため、外部とエネルギーのやりとりがない、孤立した理想気体の場合について考える。したがって、気体の全エネルギー E は、含まれる全粒子の運動エネルギーの和として次の式で与えられる。

$$E = \sum_i \frac{1}{2m} p_i^2 \quad (2.6)$$

N 個の粒子が含まれ、粒子の質量を m 、運動量を \mathbf{p}_i とした。容器の壁と気体粒子との間の衝突の影響や、気体粒子間の衝突などの相互作用は無視できるものと仮定する。ただし、これらの相互作用が全く存在しないとすると、個々の気体粒子の速度に変化が起こることはない。したがって、時間が経過によらずに速度分布は変化せず、最初の分布がそのままいつまでも保たれる。実際には、わずかながらの相互作用が存在し、容器の壁や気体粒子の間に時々起こる衝突などの影響により、粒子間の運動量、または速度の再配分が起きている。つまり、ある1個の粒子の運動に着目すれば、その粒子の速度の値は時間と共に変化する。ここで問題とするのは、平衡状態における粒子の

速度分布であることにも注意が必要である。つまり、どのような初期状態の分布から出発しても、十分に時間が経過後に、最終的に到達する分布を求めようとする。

気体の中からある 1 個の粒子を取り出したとき、その粒子の速度が v であったとする。取り出した粒子の運動量の大きさ p_1 が p の値であったとする。この粒子を 1 番目の粒子と呼ぶことにする。このとき (2.6) 式のエネルギーの保存則は、次の式で表される。

$$E = \frac{p^2}{2m} + \sum_{i=2}^N \frac{1}{2m} p_i^2 \quad (2.7)$$

残りの $N - 1$ 個の粒子のエネルギーは、エネルギー保存則により $E - p^2/2m$ で与えられる。したがってこの値は、1 番目の粒子の運動量 p の値の大きさによって変化する。空間座標に関する自由度も位相空間には含まれるが、ここでは運動量の自由度だけに特に着目し、その部分空間の体積についてだけ考えることにする。座標空間についての分布は常に一様に保たれるとして、無視することにする。

$N - 1$ 個の粒子を含む系だけ着目すると、(2.7) を用いてこの系のエネルギーが求められる。この系が、 $3(N - 1)$ 次元の運動量空間において取り得る領域の体積は、したがって次の式で与えられる半径 r を用いて表される球の表面積に限られる。

$$r^2 = \sum_{i=1}^N (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2) = 2m(E - \frac{p^2}{2m}) \quad (2.8)$$

この半径は、エネルギー E と運動量 p についての関数である。一般に n 次元空間における球の体積 Ω_n と、その表面積 S_n は、半径 r の関数として次のように表される (Appendix A を参照)。

$$\Omega_n = C_n r^n, \quad S_n = n C_n r^{n-1} \quad (2.9)$$

上の (2.9) 式を利用すれば、運動量空間内に占めるこの系の面積は、変数 E と p についての関数として次のように求められる。

$$\begin{aligned} \Omega(E - p^2/2m)_{3(N-1)} &\propto [2m(E - p^2/2m)]^{3(N-1)/2-1} \simeq \exp\left[\frac{3N}{2} \ln(E - p^2/2m)\right] \\ &= \exp\left[\frac{3N}{2} \ln E - \frac{3N}{2E} \frac{p^2}{2m} + \dots\right] \end{aligned} \quad (2.10)$$

ここでは粒子数 N が非常に大きな値であると考え、 N に対して 1 程度の値は無視した。得られた運動量空間の面積は、粒子 1 の運動エネルギーが $p^2/2m$ の値を取るとしたとき、残ったエネルギーを他のすべての粒子に配分しようとするときの 場合の数 (体積)、つまり $N - 1$ 個のベクトル (p_2, \dots, p_N) が取り得る運動量空間における体積が、変数 E と p についての関数としてどのように表されるかを示している。

マイクロカノニカルアンサンブルの背景にある先験的等確率の仮定は、この微視的な運動量ベクトルの取り得る値のそれぞれが、同じ確率をもって出現することを意味する。つまり、着目した粒子 1 が運動量 p の値を取る確率は、残りの粒子が運動量空間において取り得る体積、つまり (2.10) に比例することを意味する。つまり運動量が p の値のこの粒子を見出す分布、または速度が $v = p/m$ である粒子を見出す分布関数 $f(v)$ が、この体積に比例すると考えられる。

$$f(v) \propto \exp\left(-\frac{3N}{2E} \frac{mv^2}{2} + \dots\right) \quad (2.11)$$

さらに、よく知られた理想気体についてのエネルギー等分配則、つまり内部エネルギー E についての、 $E/N = 3k_B T/2$ の関係が成り立つことを利用すれば、(2.11) 式に現れる v^2 の係数を書き換えることができる。結局、理想気体の速度分布式として最終的に次の結果が得られる。

$$f(\mathbf{v}) \propto \exp(-mv^2/2k_B T), \quad (2.12)$$

これが、Maxwell-Boltzmann の速度分布としてよく知られている式である。

この説明の最後に用いた温度の導入のしかたは、一般性や説得力に欠けるものである。そもそも温度がどのように定義されるかについても何も触れてはいない。また、等分配則が成り立つことを仮定しているが、常にこの式が成り立つのか、または成り立つための条件があるのかなどについて明確でない。したがって、一般の場合への適用についての可否については全く不明である。このように、上に述べた分布則の導出には、いろいろな問題が含まれている。この議論を、より首尾一貫したものにするためには、少なくとも上で用いた温度について、統計力学的にはっきりと定義する必要がある。

温度をどのように定義するかについては次の節で説明するが、速度分布の導出の際に導入した温度 T と、運動量空間における体積 $\Omega(E)$ との間に成り立つ関係についてだけこの節の最後に触れておく。まず、体積 $\Omega(E)$ の自然対数として、系のエネルギー E についての次の関数 $S(E)$ を定義する。

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \exp S(E)/k_B \propto E^{3N/2} \\ S(E) &= \frac{3N}{2} k_B \ln E + \dots \end{aligned} \quad (2.13)$$

後での説明からわかるように、 $S(E)$ は熱力学に現れるエントロピーに対応する。一般に用いられている定義に一致させるため、ここではあえてボルツマン定数 k_B を用いて定義した。したがって、 $S(E)$ はボルツマン定数と同じ単位をもつことがわかる。この関数 $S(E)$ を用い、温度の導入に用いたエネルギー等分配則の関係は次のように表すこともできる。

$$\frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{3Nk_B}{2E} = \frac{1}{T} \quad (2.14)$$

注目すべき点は、上の温度の定義には、エネルギー等分配則が用いられていないことである。もしこの定義を用いるとすれば、温度の定義にエントロピーが深く関与していることになる。

2.4 統計力学的な温度の定義

Maxwell-Boltzmann の速度分布関数の導出に、エネルギー等分配則を利用して温度を導入した。この点において速度分布の導出は、論理的に閉じたものにはなっていない。また、この等分配則についても、それが成り立つことについての根拠を、より明確にする必要がある。この節の目的は、マイクロカノニカルアンサンブルに対して、温度を統計力学的にどのように定義するかについて説明することにある。

2.4.1 温度がもつべき性質

まず温度を定義する前に、普段我々が何気なく使っている温度が、どのような状況で使われ、どのような性質をもつものであるかを明確にしておく必要がある。ここでは、以下の3つの性質を挙げる。

1. 2つの系が熱的な接触をしたとき、両方の系が同じ温度になったとき熱平衡状態が到達される。これは、熱力学の第0法則と呼ばれることもある。
2. 温度の高い系から低い系へエネルギーの移動が生じ、この移動によって熱平衡状態が達成される。
3. 温度は、物質の状態を表す普遍的な尺度である。この普遍的ということは、温度を定義する個々の対象の特徴に、全く無関係に定義されるものでなくてはならない。つまり、対象がどのような形態であるか、つまり、気体や液体、固体の状態にあるかに依らず、それらがどのような要素（構成する原子、分子などの種類）から構成されているかなどに無関係に定義できるものである必要がある。

これ以外に、温度を定義するにあたっては従来の温度の定義と矛盾するような定義であっては困るという要請もある。

2.4.2 熱平衡状態とは

我々が生活する巨視的な世界において観測される巨視的状态は、巨視的変数の値だけで指定される状態を指す。巨視的変数の値が同じでも、その1つの巨視的状态に、微視的な変数の値が異なる多くのミクロな状態が対応する。また、マイクロカノニカル分布の基礎にある先験的等確率の仮定に依れば、位相空間の個々のミクロな状態は同じ確率で出現する。つまり、マイクロカノニカルアンサンブルでは、より多くの微視的な状態を含む巨視的な性質、つまり位相空間の中でとりわけ大きな体積を占める巨視的な性質が、より大きな確率をもって出現することが導かれる。そこで、位相空間の中で最大で、他と比べて圧倒的に大きな体積を占める巨視的な状態は、最も確からしい状態として観測されると期待される。したがってその状態は、熱平衡状態と呼ぶにふさわしいと言えることができる。

熱平衡状態 \iff 位相空間で最大の体積を占める巨視的状态

特に、系に含まれる微視的な自由度の数が巨大になるほど、この平衡状態に対応する位相空間の体積は、それ以外の他の状態と比べて圧倒的に大きなものになることが知られている。

2.4.3 温度の定義

温度がもつべき性質 1 にあるように、同じ温度のときに、2つの系の間には熱平衡状態が達成される。上で述べた熱平衡状態についての定義によれば、同じ温度のときに、その状態の位相空間の体積が最大になる。この考えにしたがって温度を定義するために、2つの系 A と B が含まれるマイクロカノニカルアンサンブルを考えてみる。系間の微弱な熱的な接触により、互いの系の間にはエネルギーのやりとりができるような状況を考える。2つの系それぞれの系のエネルギーは、 E_A 、 E_B の値をもち、両方の系を合わせた全系は、エネルギー E_{tot} が一定の値で保存し、

$$E_{\text{tot}} = E_A + E_B \quad (2.15)$$

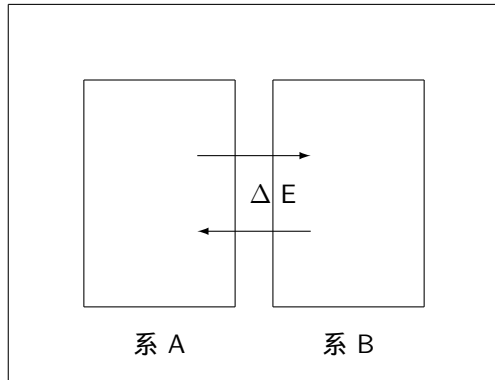


図 2: 熱平衡状態にある 2 つの系

したがって統計的にはマイクロカノニカル分布に従う。理想気体の場合、系の内部に含まれる粒子の運動エネルギーの和が、系のエネルギーである。その場合の状態数は、運動量空間における等エネルギー面の体積、 $\Omega(E) \propto E^{3N/2}$ 、で与えられることはすでに説明した。位相空間の体積の自然対数から、エネルギーの関数としてエントロピー $S(E)$ を定義した。以下の説明においても、このようなエネルギーの関数としての位相空間の体積 $\Omega(E)$ やエントロピー $S(E)$ が、任意の巨視的な系についても定義されると仮定する。一般にはそれらのエネルギー依存性は、理想気体のものとは異なる。

今ここで考える 2 つの系 A と B に対し、これらの関数が次のように与えられると仮定する。

$$\Omega_A(E_A) = \exp[S_A(E_A)/k_B], \quad \Omega_B(E_B) = \exp[S_B(E_B)/k_B] \quad (2.16)$$

熱的な接触により、2 つの系の間でエネルギーの移動が可能となる。全系のエネルギーは保存しても、それぞれ系のエネルギーはいろいろな値を取り得る。つまり、全系のエネルギー E_{tot} の値を、A と B の系にどのように配分するかについての自由度が残されている。したがって、一定の全エネルギーの値の配分比を、この系の巨視的な性質と見なせる。配分比の値に対し、それぞれの系の巨視的な変数 E_A, E_B の値に対して得られる微視的な状態数が決まる。

相互作用がほとんど無視できると考えるとき (2 つの系がほぼ互いに独立であると考え)、あるエネルギーの配分に対応する系全体の位相空間の状態数 (または、位相空間の体積) は、2 つの系それぞれについての状態数の積、つまり次の式で与えられる。

$$\Omega_{\text{tot}}(E_A) = \Omega_A(E_A) \times \Omega_B(E_B) = \exp[S_A(E_A)/k_B + S_B(E_B)/k_B] \quad (2.17)$$

全エネルギー一定の条件から独立変数は 1 個であり、上の積の値は系 A のエネルギー E_A のみの関数と見なすことができる。すでに述べたように、最大の位相空間の体積をもつ状態が平衡状態に対応する。したがって、熱平衡状態を求めるには、(2.17) の全系の状態数 Ω_{tot} を最大にするエネルギーの配分のしかたを探せばよい。そのためには、全エネルギーの値が一定の条件下で、(2.17) の状態を最大、つまり Ω_{tot} が極値となるエネルギー E_A を求めればよい。このように考えて、熱平衡状態のための次の条件が得られる。

$$\left. \frac{\partial S_A(E_A)}{\partial E_A} = \frac{\partial S_B(E_B)}{\partial E_B} \right|_{E_B = E_{\text{tot}} - E_A} \quad (2.18)$$

「温度」として要求される第 1 の性質に関連し、ここで得られた条件は、その定義にとって都合がよいことがわかる。それぞれの系 A と B に対し、例えば次の微係数の値を定義してみる。

$$\frac{\partial S_A(E_A)}{\partial E_A} = \beta_A, \quad \frac{\partial S_B(E_B)}{\partial E_B} = \beta_B \quad (2.19)$$

(2.18) の条件によれば、これら 2 つの値が同じ値となることが熱平衡状態の達成と等価になる。即ち、温度を β の値に関連付けて定義することには十分合理性があり、したがってこの値は温度の値によって決まる何らかの関数 $\beta(T)$ と見なせる。

一般に、それぞれの系で定義されるエントロピーには、その系を特徴付けるパラメータの値が含まれている。例えば (2.13) 式には系に含まれる粒子数 N が含まれている。一方で β の値については、特定の系に固有なパラメータを含むことは許されない。そうでないと、(2.19) の同じ微係数 β の値に対応する温度が、系によって異なる値になるからである。逆に、それぞれの系とは無関係な普遍的な関数 $\beta(T)$ を用いて温度を定義すれば、温度についての第 3 の性質を満たす普遍的な温度を定義することができる。つまり、その関数 $\beta(T)$ を用いてそれぞれの系の温度を次のように定義すれば、

$$\beta_A = \beta(T_A), \quad \beta_B = \beta(T_B) \quad (2.20)$$

熱平衡状態が、 $T_A = T_B$ の条件と等価であることがわかる。このようにして導入した温度 T は、温度として要求される第 1 と 第 3 の要請を満足することがわかる。

残された問題として、次に普遍的な関数 $\beta(T)$ の具体的な関数形について考えてみよう。まず初めに、2 つの系の温度が異なっている系の場合として、最初に 2 つの系のそれぞれの温度が $T_A < T_B$ である状況を考える。温度に関する第 2 の要請にしたがえば、温度の高い系 B から低い温度の系 A にエネルギーの移動が発生し、最終的には熱平衡状態が達成されるはずである。つまり、この場合の系 A のエネルギー変化 ΔE_A について、

$$T_A < T_B \text{ のとき、} \Delta E_A > 0$$

が成り立つことが求められる。

一方、系の状態数の変化の観点から、2 つの系の温度が等しくない場合に系 A のエネルギーを ΔE_A だけ増加させたとき、全系の状態数は次の式にしたがって変化する。

$$\Delta \Omega(E_A) = \frac{\Omega(E_A)}{k_B} \left[\frac{\partial S_A(E_A)}{\partial E_A} - \frac{\partial S_B(E_B)}{\partial E_B} \right] \Delta E_A = \frac{\Omega(E_A)}{k_B} [\beta(T_A) - \beta(T_B)] \Delta E_A \quad (2.21)$$

この式から次のことがわかる。つまり、 $\Delta E_A > 0$ が成り立つとすると、最大確率の熱平衡状態に向かって状態数が増大するためには、次の不等式が成り立つ必要がある。

$$\beta(T_A) > \beta(T_B), \quad (T_A < T_B \text{ の時}) \quad (2.22)$$

逆の $T_A > T_B$ の場合についても同様に、上と反対の不等号が成り立つこともわかる。つまり、温度についての第 2 の要請を満足するためには、関数 $\beta(T)$ が温度 T に関して単調減少関数である必要がある。

どのような単調減少関数を用いて温度を定義することは、原理的には可能である。ただし、すでによく知られた熱的な性質と矛盾しないことが望ましい。このような観点から、次式によって温度を定義すると、理想気体の系についてよく知られている状態方程式と矛盾がない。

$$\frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (2.23)$$

したがって、統計力学においては、マイクロカノニカルアンサンブルに対する温度の定義として、上の (2.23) が用いられている。今後はエントロピー $S(E)$ の導関数として定義される温度 T を、マイクロカノニカル系の温度として今後用いることにする。この温度の定義に従えば、系のエネルギーの値 E と温度との関係を与える式であると見なすこともできる。

2.5 マイクロカノニカル分布の応用

理想気体をマイクロカノニカルアンサンブルと考えた場合、温度の定義はエネルギー等分配則に相当する。以下の例からわかるように、系によってはこの関係は、いろいろな形で表される。前の

節の説明によれば、一般的には系の温度は統計力学に基づく温度の定義によって導入されるべきものである。マイクロカノニカルアンサンブルにおける温度は、系のエネルギーとの間に1対1の対応関係が成り立つ。

この節では、マイクロカノニカルアンサンブルにおける系の温度が、定義にしたがってどのように求められるかについて、簡単な例題を用いて説明する。温度についての具体的なイメージをつかんでもらうためである。

2.5.1 単原子理想気体の系

もう1度、理想気体の場合を例として、温度の定義について簡単に復習する。 N 個の粒子を含む理想気体の系の全エネルギーを E とすると、この系に含まれる状態数の対数（自然対数）から定義されるエントロピー $S(E)$ は、以下の式で表される。

$$S(E) = \frac{3}{2} N k_B \log E \quad (2.24)$$

(2.23)の温度の定義に依れば、系のエネルギー E と温度 T との関係として以下の式が導かれる。

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S(E)}{\partial E} = \frac{3Nk_B}{2E} \quad (2.25)$$

この結果は、理想気体の内部エネルギーについて成り立つ $E = 3Nk_B T/2$ と一致し、より一般的な温度の定義を用い、理想気体の場合についてのエネルギー等分配則が導かれる。

2.5.2 調和振動子の集合

次に、 N 個の独立な調和振動子が含まれる系の温度を定義してみよう。この系のハミルトニアンは、以下の式で表される。

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 q_i^2 \right) \quad (2.26)$$

系に含まれる i 番目の粒子の3次元の座標と運動量の変数を、それぞれ $\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i$ を用いて表した。まず、この系の全エネルギー E の閉曲面に囲まれる位相空間の体積 $\Omega(E)$ を求めてみよう。そのために、座標と運動量に対して次の変数変換を導入する。

$$\mathbf{u}_i = \sqrt{\frac{m\omega^2}{2}} \mathbf{q}_i, \quad \mathbf{u}_{i+N} = \sqrt{\frac{1}{2m}} \mathbf{p}_i \quad (2.27)$$

新たな変数 \mathbf{u}_i について考えると、エネルギー E が一定である閉曲面は、 $6N$ 次元空間において次の式を満たす部分空間として定義される。

$$E = \sum_{j=1}^{2N} u_j^2, \quad \mathbf{u}_j = (u_j^x, u_j^y, u_j^z) \quad (2.28)$$

つまり上の式は、 $6N$ 次元空間における球面の方程式を表す。球面の体積が $E^{3N-1/2}$ に比例することと、上の(2.27)の変数変換による座標と運動量に関する尺度変換を考慮すると、閉曲面の面積は以下のように表される。

$$\Omega(E) \propto \left(\frac{2E}{\omega} \right)^{3N} \quad (2.29)$$

この結果を用い、エントロピー $S(E)$ の E 依存性が次のように求まる。

$$S(E) = 3Nk_B \log E + \text{const.} \quad (2.30)$$

(2.23) 式の温度の定義から、この系の平均エネルギーと温度との関係として、次の結果が得られる。

$$\frac{1}{T} = \frac{3Nk_B}{E}, \text{ または } E = 3Nk_B T \quad (2.31)$$

理想気体の場合との違いは、座標の自由度（ばねの位置エネルギー）に関するポテンシャル（位置）エネルギーに対しても、運動エネルギーと同様に $k_B T/2$ で与えられる熱エネルギーが割り当てられたことである。これが、 E と $k_B T$ との比例係数が 2 倍だけ異なる理由である。

固体の内部に含まれる原子や分子は、それらの置かれた安定点の周りに振動運動を行っている。これを格子振動と呼んでいる。この節で取り上げた調和振動子の系は、格子振動のモデルと見なすことができる。高温領域における格子振動による比熱が、一定の値となることが知られている。式 (2.26) と同様に、同一の周波数 ω である場合の格子振動を、アインシュタインモデルと呼ぶ。

2.5.3 離散的な 2 準位系の集合

次に、一般的な定義 (2.23) を用いることにより、エネルギー等分配則が成り立たないような系についても温度が定義できる例を示す。微視的な、例えば原子や、分子と同程度の長さのスケールの世界では、系の取り得るエネルギーの値が連続的ではなくなり、不連続な飛び飛びの離散的な値（エネルギー準位と呼ぶ）となってしまうことが知られている。古典力学的な感覚では理解が難しいこのような現象も、量子力学によってその原因が明らかになっている。

この節では、このような離散的なエネルギー準位をもつ原子などが多数個集まった系を対象とする。簡単のために離散的な準位のうち、低いエネルギーの方から 2 つのエネルギー準位だけに着目する。我々の関心がある温度範囲に関係する準位が、これら 2 つだけに限られることに相当する。2 つの準位の内、低い方の準位を基底状態、高い方を励起状態と呼ぶことにする。このような 2 つのエネルギー準位だけに関係するような系は、よく 2 準位系 と呼ばれる。

まず最初に、以下の図 3 に示すような 2 つのエネルギー準位からなる原子などが 2 個だけ 含まれている系を考えてみる。理想気体の場合のように、これら 2 つの準位を持つ系の間の相互作用はほとんど無視できるものとする。また、基底状態と励起状態のそれぞれのエネルギーが、 ε と $\varepsilon + \Delta$ で与えられるものとする。系全体のエネルギーは、各 2 準位の系のエネルギーの和として次のよう表される。

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2, \quad (\varepsilon_i = \varepsilon, \varepsilon + \Delta) \quad (2.32)$$

2 つの 2 準位系のそれぞれのエネルギーが、基底状態か励起状態かによって 2 つの値を取り得るので、系全体としては 4 個 ($= 2^2$) の異なる微視的な状態が可能である。系全体のエネルギーの値と、対応する微視的な状態数との関係を下の表に示す。図 3 では、 $E = 2\varepsilon + \Delta$ の場合が示されている。この系をマイクロカノニカルアンサンブルと見なすということは、微視的に異なる状態に対応する上の 2 つの状態が 同じ実現確率 をもつと仮定することに相当する。微視的な 2 準位系の間にならずかに存在する相互作用のために、図 3 に示すように、適当な時間の経過に伴って 2 つの状態間に移り変りが生ずる。

次に図 4 に示すように、このような 2 準位の系が N 個含まれる巨視的な系を考え、この系がマイクロカノニカルアンサンブルに従うとして、系の統計力学的な温度を定義する。基底状態と励起

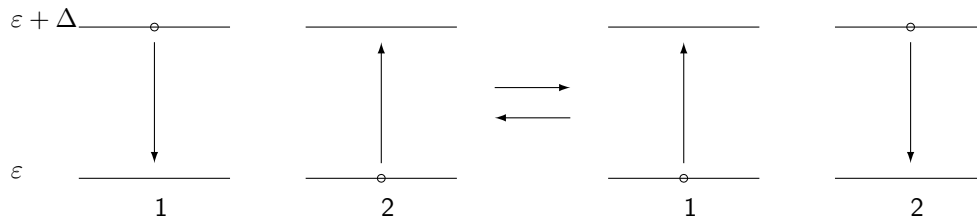


図 3: 2 準位だけを取りうる系が 2 個含まれる系

系全体のエネルギー E	含まれる状態の数
$2\varepsilon + 2\Delta$	1
$2\varepsilon + \Delta$	2
2ε	1

状態にある 2 準位の数をそれぞれ、 N_0, N_1 とおく。これらを用いて系の全エネルギー E は、以下のように表される。

$$\begin{aligned}
 N &= N_0 + N_1 \\
 E &= N_0\varepsilon + N_1(\varepsilon + \Delta) = N\varepsilon + N_1\Delta
 \end{aligned}
 \tag{2.33}$$

エネルギー E が一定の場合について考えているため、 N_0, N_1 の値も一定である。ここで記述を容易にするために、基底状態にある準位の数と励起状態にある準位の数の差を表す新たな変数 x を、以下のように導入する。

$$Nx = (N_0 - N_1)/2, \quad (-1/2 \leq x \leq 1/2) \tag{2.34}$$

このとき、 N_0, N_1, E の値は、 x の関数として次のように表すことができる。

$$N_0 = N(1/2 + x), \quad N_1 = N(1/2 - x), \quad E/N = \varepsilon + (1/2 - x)\Delta \tag{2.35}$$

この系の全エネルギー E は、これが離散的なエネルギーの値の総和であることから、離散的な値をとる。ただ、きわめて多数の 2 準位の系が含まれていることから、上の変数 x の値で考えた場合、 x の値の変化は $1/N$ であり、ほとんど連続的に変化するとみなすことができる。系の全エネルギー E は、離散的なエネルギーの値の総和であることから、これも離散的な値をとる。ただ、きわめて多数の 2 準位の系が含まれていることを考えると、 x の値や、準位 1 個当たりのエネルギー E/N の値はほとんど連続的に変化するとみなすことができる。

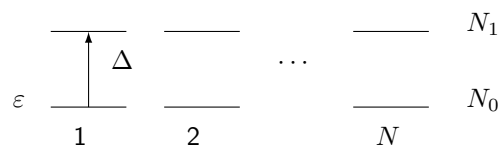


図 4: N 個の 2 準位からなる系

あるエネルギー E の値に対応する、微視的に可能なこの系の状態の総数は次のように求められる。最初に考えた 2 個の 2 準位の系を含む場合と同様に、個々の 2 準位の系は 2 つのエネルギー準位を取り得る。したがって、この系には全体として 2^N 個の微視的な状態が含まれている。先験的等確率の仮定は、これらの状態がすべて同じ出現確率をもつことを意味する。この総数は、異なるエネルギー E の値に対応する状態数の和として表すこともできる。例えば (2.33) に従って N_1 の関数として系のエネルギーを E_{N_1} として表し、この場合に対応する微視的状态数 $\Omega(E_{N_1})$ を定義すれば、次の関係式が成り立つ。

$$2^N = \sum_{N_1=0}^N \Omega(E_{N_1})$$

また、微視的状态の総数 $\Omega(E_{N_1})$ は、 N 個の 2 準位の中から、高い状態にある N_1 個の 2 準位系を選び出す「場合の数」に等しい。したがって、 $\Omega(E_{N_1})$ は次の 2 項係数によって与えられる。

$$\Omega(E_{N_1}) = \frac{N!}{N_0!N_1!} \quad (2.36)$$

準位の数を表す N や N_0, N_1 が、大きな値を取る場合、スターリングの公式を利用することができる。その場合、2 準位系 1 個当たりのエントロピーを k_B の単位で表した値を $\sigma(x)$ と定義すれば、変数 x についてのその関数形は次のように求められる。

$$\begin{aligned} \sigma(x) &\equiv \frac{S(E)}{k_B N} = \frac{1}{N} \log \Omega(E) = \log N - \frac{1}{N} (N_0 \log N_0 + N_1 \log N_1) \\ &= (N_0/N) \ln(N/N_0) + (N_1/N) \ln(N/N_1) \\ &= -(1/2 + x) \ln(1/2 + x) - (1/2 - x) \ln(1/2 - x) \end{aligned} \quad (2.37)$$

スターリングの公式 大きな N の値に対して、次の関係が漸近的に成り立つことが知られている。

$$\log N! \sim N \log N - N + \dots \quad (2.38)$$

温度の定義 (2.23) を利用すれば、エネルギー E と温度 T の関係は次のように求められる。

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \log \Omega(E)}{\partial E} = \frac{\partial \sigma(x)}{\partial x} \frac{N}{dE/dx} = \frac{1}{\Delta} \log \left(\frac{1/2 + x}{1/2 - x} \right) \quad (2.39)$$

ただし (2.35) より、 $dE/dx = -N\Delta$ が成り立つことを用いた。これより x, N_0, N_1 の値が、温度の関数として次のように求められる。

$$x = \frac{1}{2} \frac{e^{\Delta/k_B T} - 1}{e^{\Delta/k_B T} + 1}, \quad N_0 = \frac{N e^{\Delta/k_B T}}{1 + e^{\Delta/k_B T}}, \quad N_1 = \frac{N}{1 + e^{\Delta/k_B T}} \quad (2.40)$$

N_0, N_1 と N との比から、系を基底状態と励起状態に見出す確率 P_i ($i = 1, 2$) を次のように定義することができる。

$$P_0 = \frac{N_0}{N} = \frac{e^{\Delta/k_B T}}{1 + e^{\Delta/k_B T}}, \quad P_1 = \frac{N_1}{N} = \frac{1}{1 + e^{\Delta/k_B T}} \quad (2.41)$$

最終的に、系のエネルギー E と温度 T との関係は次の式で与えられる。

$$\frac{E}{N} = \varepsilon + \frac{\Delta}{1 + e^{\Delta/k_B T}} = \varepsilon P_0 + (\varepsilon + \Delta) P_1 \quad (2.42)$$

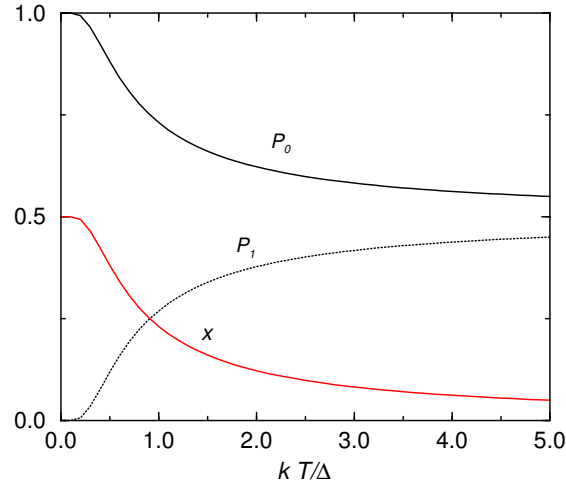


図 5: 2 準位系の P_0 , P_1 , x の温度依存性

$\Delta E = E - N\varepsilon$ を定義すると、 $\Delta E/N\Delta$ は P_1 に比例することがわかる。式 (2.42) のエネルギーと温度の関係を見ればわかるように、理想気体のようなエネルギー等分配則が成り立つような場合に限らず、どのような系についても統計力学的な温度の定義 (2.23) を適用できる。参考に、 P_0 , P_1 , x の値の温度依存性を図 5 に示す。

この系の熱力学的なふるまいは、熱エネルギー $k_B T$ のエネルギー差 Δ に対する比、 $t \equiv k_B T/\Delta$ の値の大小だけで決まる。この比の値が十分小さい低温の極限 ($t \ll 1$) では $P_0 \simeq 1$ と $P_1 \simeq 0$ が成り立つので、2 準位系の大部分は基底状態にあり、したがって $N_0 \sim N$ が成り立つ。逆の高温極限 $1 \ll t$ が成り立つ場合、 $P_0 \simeq P_1 \simeq 1/2$ が成り立ち、したがって $N_0 \sim N_1 \sim N/2$ が導かれる。つまり、これら両極限でのエネルギー E の温度依存性は、次のようにまとめられる。

$$\frac{E}{N} \simeq \begin{cases} \varepsilon + \Delta/2, & t \gg 1 \text{ のとき} \\ \varepsilon + \Delta e^{-\Delta/k_B T}, & t \ll 1 \text{ のとき} \end{cases} \quad (2.43)$$

結果だけを見ると、理想気体の場合の等分配則と 2 準位系の場合の (2.42) 式とでは、温度とエネルギーとの関係が全く異なるように見える。しかしながら次のように考えれば、これら 2 つの関係が同じような考え方に基づくものであることがわかる。式 (2.42) は、2 準位系に含まれる各エネルギー準位 ε_i について、それらの系のエネルギー E/N に対する寄与が次のように表されることを意味する。

$$\frac{E}{N} \sim \sum_{\varepsilon_i < k_B T} \varepsilon_i P_i, \quad (P_i = 1/n) \quad (2.44)$$

温度との関係がただし、 n は $\varepsilon_i < k_B T$ を満たすエネルギー準位の数とする。つまり、熱エネルギー $k_B T$ より低いエネルギーにある準位が、ほぼ平等に平均エネルギーに寄与すると考えられる。

理想気体に含まれる各粒子の運動エネルギーは、運動量についての連続な値 p に対し、その取り得る値に上限がない。これらの点で、2 準位系とは大きく異なる。しかしながら、この場合についても同じような考えを適用し、運動エネルギーの平均値を次のように求めることができる。

$$\left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle = \sum_{p^2/2m < k_B T} \frac{p^2}{2m} P(p) \simeq k_B T \sum_{p^2/2m < k_B T} P(p) \simeq k_B T \quad (2.45)$$

つまり、 $p^2/2m < k_B T$ の条件が成り立つ運動量 p だけが平均エネルギーに寄与すると考えることによって等分配則、つまり平均エネルギーが $k_B T$ に比例する結果が導かれる。大まかにば、 $P(p)$ は、条件を満たす p の値に対してほぼ一定の値となり、それより高いエネルギーについては $P(p) \ll 1$ が成り立つと考えることができる。

3 カノニカルアンサンブルとカノニカル分布

マイクロカノニカルアンサンブルは、統計力学の概念的な基礎を与えるという点において、重要な母集団である。しかしながら、統計力学を現実の系に適用しようとするとき、このアンサンブルが仮定する、エネルギーが一定であるという制約はきわめてきびしい。外界との相互作用がない、ほとんど孤立した系などのように、極めて特殊な状況にのみ、その適用範囲が限られてしまう。きわめて多数の自由度を含むという条件も、場合によっては不都合な場合もある。日常的によく問題となる状況では、対象となる系がその周囲と熱的な接触を持つことによって平衡状態にある場合である。この節で説明しようとするのは、より現実的な状況に対しても、十分に適用可能なアンサンブルについてである。つまり、マイクロカノニカルアンサンブルの考え方にに基づき、より広範な適用範囲を有する統計力学的な母集団や、統計分布を導入することが目的である。

すでに我々は、これから説明しようとする状況に極めて類似した例題を学んでいる。理想気体についての Maxwell-Boltzmann の速度分布の導出が、これに当たる。その場合には、気体中に含まれる、ある 1 個の粒子に着目した。その粒子と残りの $N - 1$ 個の粒子との間で起こるエネルギーのやりとりのため、両者の間に平衡状態が保たれていると考えられた。

3.1 カノニカルアンサンブルとカノニカル分布

これから定義しようとするカノニカルアンサンブルは、温度が T である、きわめて大きな自由度をもつ系 R との間に相互作用があり、熱的に平衡状態にある統計的な母集団である (図 6 を参照)。したがって、対象となる系 S のエネルギーの値は一定ではなく、その周囲 (系 R) との相互作用によるエネルギーのやり取りによって変化する。このような系の記述に必要なことは、系の統計的な出現確率が、その系のエネルギーの関数としてどのように決まるかである。

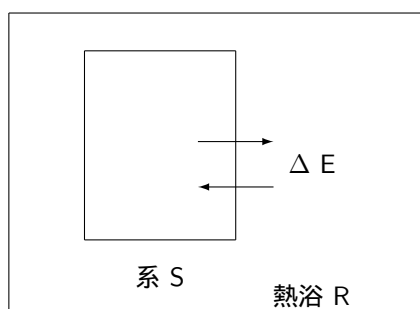


図 6: 熱浴と熱平衡状態にある系

着目する系との間でエネルギーを交換する、大きな自由度をもつ系 R のことを、今後は 熱浴 (Heat Reservoir) と呼ぶことにする。一方で、系 S の自由度に関しては、特に制約は設けない。つまり、少数の自由度であっても構わない。大きな自由度が含まれてもよいが、熱浴の自由度の方がそれに比べて圧倒的に巨大であると考えられる。系 S との接触の影響は、熱浴についてはほとんど無視できると考える。したがって、両方合わせた系全体の温度は、熱浴自身の温度 (マイクロカノニカルアンサンブルと考えたときの温度) で決まると見なせる。

熱浴と相互作用のある系は、もはやエネルギーが保存するとは見なされない。熱浴との相互作用によって生ずるエネルギーのやり取りのため、系 S のエネルギー E の値は時間経過に伴って変化する。したがって、位相空間内にお

ける系の運動は、もはや等エネルギー面上だけには限られない。位相空間内のいろいろなエネルギー E の値に対応する各領域に対し、その領域内に系を見出す確率を、 E の関数として定義できる。このようにして、位相空間に対して確率を定義し、統計的な母集団を定義することができる。

この母集団のことを、カノニカルアンサンブルと呼び、それが従う統計分布をカノニカル分布と呼ぶ。

3.2 カノニカル分布の導出

次に、カノニカル分布の関数形が、具体的にどのように表されるかについて説明する。図 6 に示す熱浴と系 S とを合わせた系全体を閉じた系であると考えれば、これがマイクロカノニカルアンサンブルに従うと考えても、一般性は失われない。系 S と熱浴のエネルギーをそれぞれ E 、 E_R とすれば、仮定より全エネルギー、

$$E_{tot} = E + E_R, \quad (3.1)$$

の値が保存される。熱浴について、そのエネルギー E_R の値に対応する位相空間の体積、またはそこに含まれる微視的な状態数 $\Omega_R(E_R)$ 、及びその対数 $S_R(E_R)$ が次のように与えられていると考えることにする。

$$\Omega_R(E_R) = \exp[S_R(E_R)/k_B] \quad (3.2)$$

マイクロカノニカルアンサンブルの性質によれば、系のエネルギーの値がそれぞれ E 、または E' にあるとき、その状態に系を見いだす確率は、それらに対応する位相空間の体積に比例する。したがって、系 S のエネルギーの値が決まると、その場合の位相空間の体積が、熱浴の体積だけで決まる。系 S のそれぞれのエネルギーに対応し、エネルギー保存則によって熱浴のエネルギーが、 $E_{tot} - E$ と $E_{tot} - E'$ になるため、そのそれぞれの位相空間の状態数は、 $\exp S_R(E_{tot} - E)$ と $\exp S_R(E_{tot} - E')$ に比例する。つまり、エネルギーの値が E 、または E' にある系 S を見いだす確率の比はこれらの状態数の比に等しく、したがって次の関係が成り立つ。

$$p(E)/p(E') = \exp[S_R(E_{tot} - E)/k_B - S_R(E_{tot} - E')/k_B] \quad (3.3)$$

3.2.1 実現確率とボルツマン因子

熱浴と平衡状態にある系が、エネルギーの値 E の状態に見いだされる相対確率 $p(E)$ は、一般に熱浴の状態数 $\exp S_R(E_{tot} - E)$ に比例する。したがって、次の比例関係が成り立つ。

$$p(E) \propto \exp[S_R(E_{tot} - E)/k_B] \quad (3.4)$$

系 S の 2 つの状態が、たまたま同じエネルギーであるとすれば、それらは同じ実現確率をもつこと。確率 $p(E)$ のエネルギー E についての具体的な関数形を求めるために、以下のように状態数の対数 $S_R(E_{tot} - E)$ を、 E について展開してみる。

$$\begin{aligned} S_R(E_{tot} - E) &= S_R(E_{tot}) - E \left. \frac{\partial S_R}{\partial E} \right|_{E=E_R} + \dots \\ &= S_R(E_{tot}) - \frac{E}{T} + \dots \end{aligned}$$

上の式の分母に現れた温度 T は、マイクロカノニカルアンサンブルの温度の定義によれば、熱浴の温度を表すことがわかる。つまり、熱浴の温度が次のように定義されていることに対応する。

$$\frac{\partial S_R(E_R)}{\partial E_R} = \frac{1}{T} \quad (3.5)$$

系のエネルギー E が、 E_R に比べて十分無視できる (つまり、 $|E/E_R| \ll 1$ が成り立つ) と考えているので、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 への影響はほとんど無視できる。そこで、(3.5) を (3.4) に代入すれば、系がエネルギー E の状態に見いだされる確率が、熱浴の温度を用いて次のように求まる。

$$p(E) \propto \exp(-\beta E), \quad (\beta = 1/k_B T) \quad (3.6)$$

上の式に現れる指数関数の因子、つまり $\exp(-\beta E)$ の値のことを、統計力学ではボルツマン因子と呼んでいる。したがって、位相空間におけるカノニカルアンサンブルの分布密度は、ボルツマン因子に比例するという言い方もできる。同様に、ボルツマン因子に現れる値 $1/k_B T$ は、よく β という記号を用いて表される。このように定義された分布密度は、ハミルトニアン関数として表され、したがって Liouville の定理によれば、時間経過に関わらず分布の形に変化は生じない。

系のとりえるエネルギーの値が離散的となる場合、エネルギーが E_i である状態 i に系を見出す確率は、次式によって与えられる。

$$p(E_i) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_i) \quad (3.7)$$

系のすべての状態についての確率の和が 1 であるための条件を用いると、(3.7) 式の比例係数に現れる Z の値が次のように求められる。

$$Z = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad (3.8)$$

この和は、可能なエネルギーの値に関するものではなく、すべての状態 i についての和であることに注意が必要である。同じエネルギーの状態が複数存在する場合でも、それらの状態すべてを上和に含めなければならない。

ハミルトニアン H が連続的な値を取る変数の関数として表されるような場合、例えば、ハミルトニアンが座標 q と運動量 p についての関数 $H(q, p)$ を用いて表される力学系の場合には、それぞれの変数の値に対応する状態の実現確率は、次式で与えられる。

$$p(q, p) \propto \exp[-\beta H(q, p)] \quad (3.9)$$

また、(3.8) の Z の値を求めるための離散的な和も、連続的な変数に関する積分の形で表される。

3.2.2 熱平均値の求め方

カノニカルアンサンブルを用いて記述される系においては、系の取り得るそれぞれの状態 i に対し、その実現確率 p_i が (3.7) によって定義されている。この系に対する巨視的な変数 A についての平均値は、通常確率や統計的な取扱いと全く同様に、以下の式によって定義される。

$$\langle A \rangle = \sum_i p(E_i) A_i = \frac{\sum_i A_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{1}{Z} \sum_i A_i e^{-\beta E_i} \quad (3.10)$$

ただし、 A_i は状態 i における変数の値を表す。すでに (3.8) の Z の定義に関して触れたように、ここでの和が、すべての状態に関するものであることに注意して欲しい。熱浴との間でエネルギーのやり取りが可能のため、系はいろいろなエネルギーに対応する状態になり得ることができ、その状態を見出す確率がエネルギーの関数として与えられる。したがって、エネルギーの値に依存するような物理量の熱平衡状態の値は、統計的な平均値だけが意味をもつ。平均値の例として、熱力

学に現れる内部エネルギーは、系のエネルギーの平均値のことを指す。上の定義 (3.10) によれば、カノニカル分布に従う系の内部エネルギーの値は、次の式で与えられる。

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \quad (3.11)$$

3.3 分配関数の導入

ボルツマン因子の値から確率を定義するため、前節の (3.8) 式で規格化因子 Z の値を導入した。統計力学ではこの値のことを、分配関数 (Partition Function) と呼んでいる。すべての状態についてのボルツマン因子の和であることから、この値を状態和 (Sum over States) と呼ぶこともある。この値が、カノニカル分布においてきわめて重要な意味をもつことを、この節で説明する。離散的な状態についての和として表される (3.8) 式の定義とは異なり、座標や運動量などの連続変数についての関数として表されるハミルトニアン $H(q, p)$ を用いて記述される系の場合、 Z の値は次式の多重積分を用いて定義される。

$$Z \propto \int \cdots \int \prod_i dq_i dp_i e^{-\beta H(q, p)} \quad (3.12)$$

つまり、ボルツマン因子 $e^{-\beta H(q, p)}$ を、全位相空間について積分して得られる値である。上の式の比例係数の値については後で説明する。(3.8) 式の定義によれば、分配関数を用いることによって、内部エネルギーの値が次式のように計算できる。

$$\langle E \rangle = -\frac{1}{Z} \sum_i \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \quad (3.13)$$

参考 (3.12) 式に現れる乗積 (product) の記号 \prod (ローマ字の大文字 P に対応するギリシャ文字) は、次の意味をもつ。

$$\prod_{i=1}^n a_i = a_1 \times a_2 \times \cdots \times a_n \quad (3.14)$$

和の記号 Σ と同じような意味をもつが、和の記号 $+$ が積 \times に変わったものと思ったらよい。

3.3.1 状態数と状態密度

これまでの説明からもわかるように、統計力学の多くの場合において、系の取り得るすべての状態についての和を求める必要がある。その中で、系の取り得るエネルギー E_i についての関数と見なせる変数についての状態和を求める場合、以下に定義する状態密度を導入するのが便利である。エネルギーの関数としての状態密度 $\rho(E)$ の定義を、次式に示す。

$$\rho(E) = \sum_i \delta(E - E_i) \quad (3.15)$$

上の i は、すべての状態を表す。この定義によれば、関数 $A(E)$ のすべての状態に関する和は、以下に示す積分として表すことができる。

$$\sum_i A(E_i) = \int dE \delta(E - E_i) A(E) = \int d\rho(E) A(E) \quad (3.16)$$

式 (3.15) の定義に従って、 E_0 から E_1 までの範囲で密度 $\rho(E)$ をエネルギーについて積分すると、この範囲に含まれるエネルギー順位の数 (状態数) Δn が求まる。

$$\Delta n = \int_{E_0}^{E_1} dE \rho(E) \quad (3.17)$$

ここで、 $E_0 = E$ 、 $E_1 = E + \Delta E$ と置き、この範囲での密度 $\rho(E)$ の変化が無視できるとすれば、この ΔE の範囲に含まれる状態数が、 $\Delta n = \rho(E)\Delta E$ で与えられる。あるエネルギー E 以下にある状態数の総和 $\Omega(E)$ も、状態密度のエネルギーに関する積分として次のように表される。

$$\Omega(E) = \int^E dE' \rho(E'), \quad \rho(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} \quad (3.18)$$

微分と積分との関係によれば、上の第 2 式に示すように密度 $\rho(E)$ は、状態数 $\Omega(E)$ のエネルギーに関する導関数に相当する。

例として、理想気体の状態数の場合を取り上げる。この系の状態数が、 $\Omega(E) \propto E^{3N/2}$ で与えられることについてはすでに示した。大きな N の値をもつ系については、以下に示すことからわかるように、状態密度 $\rho(E)$ と $\Omega(E)$ との違いはほとんど無視することができる。

$$\rho(E) \propto \frac{\partial E^{3N/2}}{\partial E} = \frac{3N}{2} E^{3N/2-1} \simeq E^{3N/2} \simeq \Omega(E) \quad (3.19)$$

状態数の自然対数として定義されるエントロピー $S(E)$ と $\rho(E)$ との関係についても、次の関係が成り立つと考えてよい。

$$\rho(E) \simeq \Omega(E) = \exp[S(E)/k_B] \quad (3.20)$$

参考 (デルタ関数について) $x = a$ 以外の関数の値はゼロでありながら、 $x = a$ の値に鋭いピークをもち、この値を含む領域で積分を行うと次のような結果を与えるような特異性をもつ関数のことをデルタ関数と呼んでいる。

$$\int dx \delta(x - a) f(x) = f(a) \quad (3.21)$$

(3.15) の状態密度の定義は、上の式で $f(x) = 1$ と置いた場合のデルタ関数の和と見なせる。デルタ関数のこの定義から、あるエネルギー範囲 E_0 から E_1 の範囲で状態密度を積分すると、この領域に含まれるエネルギー E_i の数がその値として得られる。

3.3.2 Helmholtz の自由エネルギー

分配関数が重要な意味を持つ理由は、この関数が熱力学における Helmholtz の自由エネルギーと密接な関係があることによる。これについては、後で説明する。これから自由エネルギーを定義するために、まず分配関数 Z を、(3.8) 式で導入した状態密度関数を用いてエネルギーに関する次の積分形で表して見る。

$$\begin{aligned} Z &\equiv \sum_i e^{-\beta E_i} = \int dE e^{-\beta E} \sum_i \delta(E - E_i) = \int dE e^{-\beta E} \rho(E) \\ &= \int dE e^{S(E)/k_B - \beta E} = \int dE e^{-\beta F(E)} \end{aligned} \quad (3.22)$$

また、この積分の値は次のように、被積分関数として現れる指数関数の指数部を極小値の周りで展開して評価することができる。

$$F(E) = F(T) + \frac{a_2}{2}(E - E^*)^2 + \dots \quad (3.23)$$

ただし、関数 $F(T)$ は、極小値を与える条件から得られるエネルギー E^* を用いて次のように定義した。

$$F(T) = E^* - TS(E^*), \quad \left. \frac{\partial S(E)}{\partial E} \right|_{E=E^*} = \frac{1}{T} \quad (3.24)$$

E^* は温度の関数となる。上の積分値は、(3.22) に被積分関数に関する極値の周りの展開形を代入し、次のように求めることができる。

$$\begin{aligned} Z &= \exp[-\beta F(T)] \int dE e^{-\beta[a_2(E-E^*)^2/2+\dots]} \\ &= \exp[-\beta F(T) - (1/2) \cdot \log(\beta a_2/2\pi) + \dots] \simeq \exp[-\beta F(T)] \end{aligned} \quad (3.25)$$

状態密度に関して (3.19) が成り立つ理想気体の場合には、(3.22) 式の被積分関数の指数に現れる関数 $F(E)$ のエネルギー依存性は、次のように表される。

$$\begin{aligned} F(E) &= E - \frac{3}{2} N k_B T \log E = N k_B T \left[\frac{E}{N k_B T} - \frac{3}{2} \log E \right] = N k_B T [f(\varepsilon) - \log N k_B T] \\ f(\varepsilon) &= \varepsilon - \frac{3}{2} \log \varepsilon, \quad \varepsilon \equiv \frac{E}{N k_B T} \end{aligned} \quad (3.26)$$

参考まで、上の式に現れる関数 $f(\varepsilon)$ の ε 依存性を、図 7 に示す。この図を見れば分かるように、

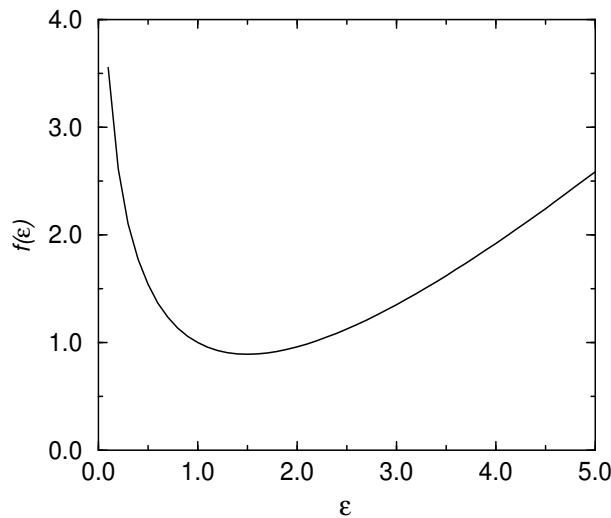


図 7: 理想気体の場合の $f(\varepsilon)$

この関数は変数 ε に関して凹型であり、関数の極小値に対応するエネルギー $\varepsilon_0 = 3/2$ の値がエネルギー等分配則に相当する。式 (3.24) で定義した温度についての関数 $F(T)$ は、式 (3.26) の E を、極小値を与える $N k_B T \varepsilon_0 = 3 N k_B T / 2$ の値で置き換えたものとして次のように与えられる。

$$F(T) = \frac{3}{2} N k_B T - \frac{3}{2} N k_B T \log(3 N k_B T / 2) \quad (3.27)$$

前節のマイクロカノニカルアンサンブルについての説明において、系の温度を (2.23) 式によって定義した。この節で得られた極値の条件 (3.24) は、前の場合の定義と全く同じ形をしていることがわかる。ただし、カノニカル分布におけるその意味は、前とは全く異なることに注意する必要がある。カノニカル分布においては、まず最初に熱浴の温度 T が与えられている。その一方で、対象となる系は熱浴と平衡状態にあり、内部エネルギーの値は変化する。その平均値を求める式が (3.24) である。マイクロカノニカルアンサンブルはその逆で、系のエネルギーの値に対応する温度を定義する。

後で温度の関数である $F(T)$ が、自由エネルギーであることを説明するが、(3.25) 式によれば、 $F(T)$ は分配関数と次の関係で結ばれている。

$$F(T) = -\frac{1}{\beta} \log Z, \quad Z = e^{-\beta F(T)} \quad (3.28)$$

この式は、分配関数を求めることから自由エネルギーが計算できることを示し、統計力学においては極めて重要な関係式であると言える。また、(3.24) 式によれば、自由エネルギーの温度微分を次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial T} &= \frac{\partial E^*(T)}{\partial T} \left[1 - T \frac{\partial S(E^*)}{\partial E^*(T)} \right] - S = -S, \\ S(T) &= -\frac{\partial F(T)}{\partial T} \end{aligned} \quad (3.29)$$

つまりこの結果を利用して、エントロピー $S(T)$ を温度 T の関数として求めることができる。

3.4 体積の変化する系

位相空間において、調和振動子の場合を除けば、座標の自由度をこれまで全く無視してきた。これは、系の体積依存性を無視することにも関係する。しかしながら、次の簡単な例から分かるように、空間座標も系の状態数に対して重要な寄与がある。例として図 8 に示すように、最初に体積 V_0 の中に N 個の粒子が含まれていた、理想気体の系について考えて見る。容器の体積が V_0 が

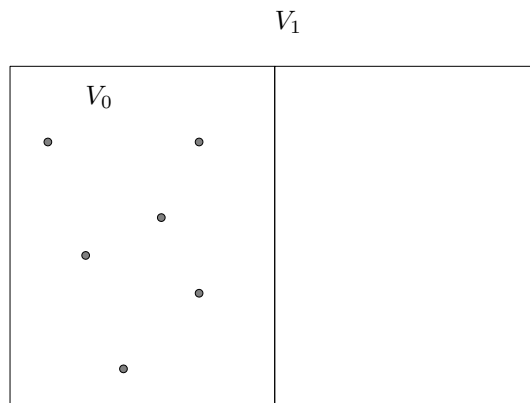


図 8: 体積 V_0 の内部に含まれる N 個の粒子

ら V_1 に変化すると、個々の粒子に関して空間の体積が V_1/V_0 倍の大きさに増大する。 N 個の粒

子を含む系全体を考えた場合、それぞれの粒子の運動が互いに独立であるとした場合には、位相空間における空間座標に関する体積が、 $(V_1/V_0)^N$ 倍にも増大する。つまり、 V^N に比例する体積依存性が、系の状態数に含まれていると考えられる。したがって、体積変化を伴う系の統計力学的な取扱いにおいては、系の状態数が体積にも依存することを考慮に入れる必要がある。より具体的には、状態数の自然対数として定義されるエントロピー $S(E, V)$ に、体積依存性を考慮に入れることになる。そこで次の節では、体積が変化する系の熱平衡の条件がどのように与えられるかについて調べる。

3.4.1 体積変化を許す場合の熱平衡条件

図 9 に示すように、容器に入れられた気体からなる 2 つの系 A と B が、自由に移動できるピストンによって仕切られている系を考えてみる。2 つの系を合わせた全系は、体積とエネルギーの両方が保存する。したがって、マイクロカノニカルアンサンブルの統計に従うと考えることができる。それぞれの系のエネルギーを E_A, E_B とし、体積を V_A, V_B とすれば、系全体のエネルギー E_{tot} 、体積 V_{tot} はそれぞれの和として次の式で表される。

$$E_{\text{tot}} = E_A + E_B, \quad V_{\text{tot}} = V_A + V_B \quad (3.30)$$

すでに第 2.4 節の温度の定義で説明したように、この系の平衡状態は、系の微視的な状態数（場合の数）を最大とするエネルギーと体積の配分の仕方に対応する。そこで、それぞれの系 A と B に

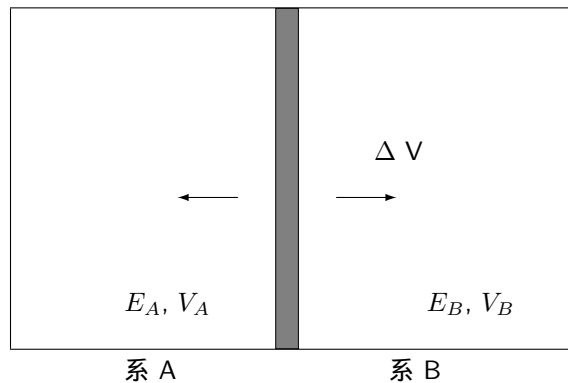


図 9: 体積変化のある 2 つの系の熱平衡

ついでの状態数 Ω_A と Ω_B （位相空間の体積）が、エネルギーと体積の関数として次のように与えられると仮定する。

$$\begin{aligned} \Omega_A(E_A, V_A) &= \exp[S_A(E_A, V_A)/k_B], \\ \Omega_B(E_B, V_B) &= \exp[S_B(E_B, V_B)/k_B] \end{aligned} \quad (3.31)$$

これまでと同様に、系全体の状態数は 2 つの系の状態数の積、 $\Omega_A \times \Omega_B$ の値で与えられ、したがって系全体のエントロピーも次の和として表される。

$$S_A(E_A, V_A) + S_B(E_B, V_B) \quad (3.32)$$

平衡条件は、上のエントロピーを極大にする条件によって決まる。つまり、エネルギーと体積のそれぞれについて、次の2つの条件が得られる。

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial S_A(E_A, V_A)}{\partial E_A} = \frac{\partial S_B(E_B, V_B)}{\partial E_B} \right|_{E_B = E_{\text{tot}} - E_A} \\ \left. \frac{\partial S_A(E_A, V_A)}{\partial V_A} = \frac{\partial S_B(E_B, V_B)}{\partial V_B} \right|_{V_B = V_{\text{tot}} - V_A} \end{aligned} \quad (3.33)$$

上の式の最初の条件は、両方の系の温度が等しいという条件に対応する。新たに得られた2番目の条件が、何を表すかについては、以下でさらに詳しく検討する。

3.4.2 圧力と自由エネルギー

図9の片方の系、例えば系Bが自由度の小さい力学系である場合を考えて見る。例えば図10に示すように、系Aの仕切りの壁がバネによって支えられているような場合である。この系が平衡状態にあるときに、系Aの体積が δV_A だけ増加すると、そのエネルギーは系Bに対して行った仕事 W の分だけ減少する。つまり、系Aのエネルギー変化は、次の式で与えられる。ただし、 p は気体の圧力である。

$$\delta E_A = -W = -p\delta V_A, \quad \therefore \frac{\partial E_A}{\partial V_A} = -p \quad (3.34)$$

この式からわかるように、系Aのエネルギー E_A は、体積 V_A にも依存する。

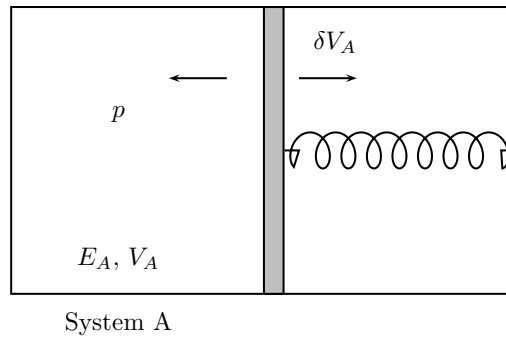


図10: 体積変化のある系の熱平衡

体積変化に対し、系のエントロピーが極大となるための条件として、この系の平衡状態を求めるための次の式が得られる。

$$dS_A(E_A, V_A) = \frac{\partial S_A(E_A, V_A)}{\partial E_A} (-p\delta V_A) + \frac{\partial S_A(E_A, V_A)}{\partial V_A} \delta V_A = 0 \quad (3.35)$$

系Aの自由度に比べ、力学系としたバネの自由度が十分小さく無視できると考えた。さらに、 E_A に関するエントロピー S_A の微係数が $1/T$ であることを用いれば、次の結果が導かれる。

$$\frac{\partial S_A(E_A, V_A)}{\partial V_A} = \frac{p}{T} \quad (3.36)$$

最初の温度が等しい条件と合わせると、この 2 番目の条件は両方の系の圧力が等しい場合に熱平衡が到達されることを意味している。これは、直感的にも合理的である。これを用い、関数 F の体積依存性として次の関係、

$$\frac{\partial F}{\partial V} = (1 - T \frac{\partial S}{\partial E}) \frac{\partial E}{\partial V} - T \frac{\partial S}{\partial V} = -p \quad (3.37)$$

が得られる。

3.5 熱力学との対応

すでに得られた (3.29) と (3.37) を用い、関数 $F(T, V)$ の温度と体積に関する微係数とその全微分が、次式を用いて表される。

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(T, V)}{\partial T} &= -S(T, V), & \frac{\partial F(T, V)}{\partial V} &= -p \\ dF(T, V) &= -S(T, V)dT - pdV \end{aligned} \quad (3.38)$$

マイクロカノニカルアンサンブルについては、エントロピー S を系の状態数の自然対数として定義した。カノニカルアンサンブルの場合のエントロピー $S(T, V)$ は、自由エネルギーの温度微分によって求められる。これまで得られた関係を用いれば、その全微分について次の式が成り立つ。

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{T}dV, \quad \text{または、} \quad TdS = dE + pdV \quad (3.39)$$

関数 $F(T, V)$ と、エントロピー S と内部エネルギー E との間に (3.24) の関係も成り立つ。

$$F = E - TS \quad (3.40)$$

上に得られた関係式のすべてを総合的に判断すると、実際にこれまで用いてきた関数 S が、熱力学におけるエントロピーに相当し、 F は Helmholtz の自由エネルギーに対応するものであることがわかる。定義からエントロピーはボルツマン定数と同じ単位をもち、自由エネルギーはエネルギーの単位をもち、

参考のため、カノニカル分布のエントロピーを、系の状態 i を見出す確率 $p_i = e^{-\beta E_i} / Z$ を用いて表すことができることを以下に示す。

$$\begin{aligned} S &= (E - F)/T = \frac{1}{TZ} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} + \frac{1}{T} k_B T \log Z \\ &= -k_B \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \log(e^{-\beta E_i}) + k_B \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \log Z \\ &= -k_B \sum_i (e^{-\beta E_i} / Z) \log(e^{-\beta E_i} / Z) = -k_B \sum_i p_i \log p_i \end{aligned} \quad (3.41)$$

上の第 1 行目では、自由エネルギーに関する (3.24) の関係式、内部エネルギー E に関する (3.11) 式、分配関数と自由エネルギーとの関係式 (3.28) を用い、第 2 行目では分配関数の定義 (3.8) を用いて書き換えた。

3.6 カノニカル分布の応用

カノニカルアンサンブルについての理解を深めるため、この分布に従う具体的な系を取り上げ、それらの熱力学的な性質がどのようにして導かれるかについて説明する。

3.6.1 熱平衡状態にある 2 準位系

最も簡単な例として、マイクロカノニカルアンサンブルに関する例題として用いた 2 準位系をまず取り上げる。つまり、この系の取り得るエネルギーの値は、2 つの値、 $E_0 = \varepsilon$, $E_1 = \varepsilon + \Delta$ 、だけに限られている。この系が、温度 T の熱浴と平衡状態にあるとしたときの熱力学的性質の求め方を以下に説明する。

分配関数 Z と自由エネルギー F は、定義より次のように求められる。

$$\begin{aligned} Z &= e^{-\beta\varepsilon} + e^{-\beta(\varepsilon+\Delta)} = e^{-\beta\varepsilon}(1 + e^{-\beta\Delta}) \\ F &= -k_B T \log Z = -k_B T \log[e^{-\beta\varepsilon}(1 + e^{-\beta\Delta})] \\ &= \varepsilon - k_B T \log(1 + e^{-\beta\Delta}) \end{aligned} \quad (3.42)$$

(3.29) を用い、自由エネルギーの温度微分からエントロピーが次のように求められる。

$$\begin{aligned} S(T) &= -\frac{\partial F(T)}{\partial T} = k_B \log(1 + e^{-\beta\Delta}) + k_B T \frac{e^{-\beta\Delta}}{1 + e^{-\beta\Delta}} \frac{\Delta}{k_B T^2} \\ &= k_B \left[\log(1 + e^{-\beta\Delta}) + \frac{\Delta}{k_B T} \frac{1}{1 + e^{\beta\Delta}} \right] \end{aligned} \quad (3.43)$$

上で得られたエントロピーの温度依存性は、 $\Delta/k_B T$ の比の値の大小により 2 つの領域、つまり高温と低温の領域に分けて考えることができる。これら 2 つの温度領域を分ける目安となる温度は、 $T_0 = \Delta/k_B$ で与えられると考えられる。

低温極限では、(3.43) 式に表れるボルツマン因子について、次の関係が成り立つ。

$$e^{-\beta\Delta} = e^{-T/T_0} \ll 1, \quad (T \ll T_0) \quad (3.44)$$

したがって温度の低下とともに、エントロピーは次式の温度変化にしたがってゼロの値に近づく。

$$S(T) = k_B \frac{T_0}{T} e^{-T/T_0} + \dots \rightarrow 0, \quad (T/T_0 \rightarrow 0) \quad (3.45)$$

一方、 $T_0 \ll T$ が成り立つ高温では、ボルツマン因子についての次の展開が成り立つ。

$$e^{-\beta\Delta} = 1 - \frac{T_0}{T} + \dots, \quad (T \gg T_0) \quad (3.46)$$

この場合は以下に示すように、温度の上昇とともにエントロピーはある一定の値に近づく。

$$\begin{aligned} S(T) &= k_B \left[\log(2 - T_0/T + \dots) + \frac{T_0/T}{2 + T_0/T + \dots} \right] \\ &= k_B \left[\log 2 - \frac{T_0}{2T} + \frac{T_0}{2T} + O((T_0/T)^2) \right] \end{aligned} \quad (3.47)$$

参考のため、図 11 にエントロピーの温度依存性についての計算結果を示す。この図に示されているように、低温でエントロピーが絶対零度に向かってゼロに近づく。この性質は熱力学の第 3 法則として知られ、一般的に成り立つことが知られている。高温極限で、エントロピーが $\log 2$ の値に近づく理由は、 $k_B T$ の値が Δ の値と同程度以上の大きさになると、2 準位の状態を見出す確率がほぼ等しくなり、これらの状態がエントロピーに対して同程度の寄与をするためである。これも、エントロピーについてのよく知られた性質である。(3.41) 式を用いても、同じ結果を導くことができる。つまり、2 つの状態 $i = 1, 2$ だけが含まれる系において、 $p_1 \simeq p_2$ が成り立つ場合、どちらの状態もほぼ同じ $1/2$ の確率で見出されることになり、(3.47) と同じ結果が得られる。

この例からわかるように、まず分配関数を求めることが、カノニカルアンサンブルの取り扱いには特に重要である。他の例についての説明を続ける前に、古典的な統計力学においても、量子力学的な補正を考慮に入れる必要があることを次に説明する。

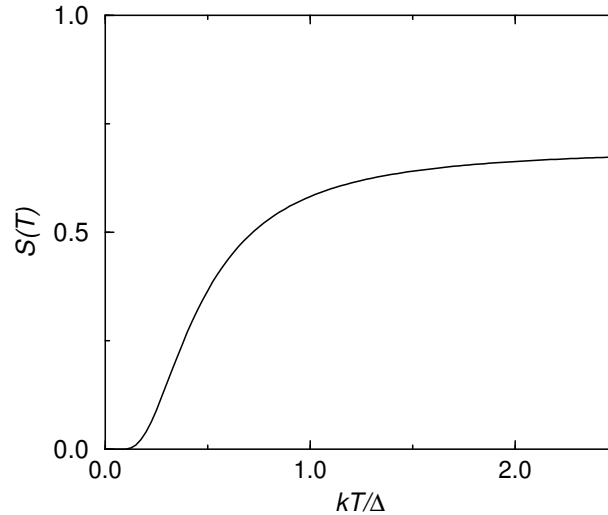


図 11: 2 準位系のエントロピーの温度依存性

3.6.2 量子補正

量子力学的な考え方を無視して純粋に古典的な取り扱いをしたとき、我々の巨視的な世界における経験と矛盾する結果が導かれることがある。その困難を避けるには、これまで説明した古典的な取り扱いに対し、量子力学的な補正を考慮に入れる必要がある。もちろん、最初から量子力学に基づく取扱いを行えば、全く必要のないことである。また、これらの補正は近似であり、補正によって矛盾が完全に取り除かれるわけではない。そうであっても、どのような補正が必要かについて知っておくことは、量子力学の理解に役に立つことが期待させる。以下に 2 つの異なる量子力学的な効果について、それらに対する補正が必要となる理由と、対処のしかたについて簡単に述べる。

1. ハイゼンベルグの不確定性原理に関わる補正

古典力学では、物質粒子の座標と運動量の値がいくらでも正確に観測できると仮定している。物質粒子も波動性を示すと考える量子力学では、粒子と波動の 2 重性により、不確定性原理が成り立つことが知られている。つまり、座標の値 q とその共役な運動量 p の値は、以下に示すある誤差の範囲内で決定できるにすぎない。

$$\Delta q \Delta p \geq \hbar/2 \quad (3.48)$$

この不確定性は、位相空間内の各点を、互いに異なる系の状態であると見なすことができないことを意味する。例えば、あるひとつの自由度に関する位相空間内の部分空間として、2 次元の $q-p$ 平面を考えてみる。もし、(3.48) 式の最小誤差の範囲でしか系の状態を区別できないのであれば、この平面上での微小な面積 $\Delta q \Delta p \simeq \hbar$ 当たりに 1 個の互い異なる量子力学的な状態が定義できるにすぎない。 N 粒子を含む 3 次元系に対しては、位相空間の微少な体積 \hbar^{3N} 当たりに 1 個の独立な状態が定義できることになる。したがって、位相空間内のある領域内に含まれる独立な状態数は、次の式で与えられる。

$$\text{状態数} = \frac{1}{\hbar^{3N}} \int \prod_i dr_i \prod_j dp_j \quad (3.49)$$

位相空間の体積要素 $dqdp$ は、作用 (Action) と呼ばれる 単位 (次元) をもつ。プランク定数 h も同じ単位である。この補正によって、上の右辺の値は単位をもたない (無次元の) 値となり、これを状態数と考え上でも都合がよい。

2. 同種粒子の同等性に関する補正 – 第 2 量子化の効果

上に述べた以外の量子効果として、同じ種類の粒子についての同等性が知られている。同種の粒子の間に本質的違いがないことが何を意味するかについて、理想気体の場合を例にとって以下に説明する。

分配関数を計算しようとする場合、例えば 2 粒子系の場合の位相空間の空間積分に関し、次のような積分が現れる。

$$\int dr_1 \int dr_2 = V^2 \quad (3.50)$$

簡単のために長さ L の辺をもつ立方体に気体が含まれているとしたとき、粒子の x 座標だけを考えた場合の積分領域は、図 12 に示すようになる。図中の小さな丸がそれぞれの粒子の位置を表すものとする。2 個の粒子の座標に関して独立に積分を実行すると、積分の値は面積に等しく、 L^2 で与えられる。もし粒子が互いに区別できないとすると、次の理由でこの値は、状態を余分に数えすぎたことになる。図 12 の 2 つの粒子の配置は、粒子の位置を互いに入れ換えた関係にある。上の積分値は、これらが互いに区別できると考えたときに得られる値であり、区別できない場合は同じ配置と考えなくてはならない。つまり、粒子が互い

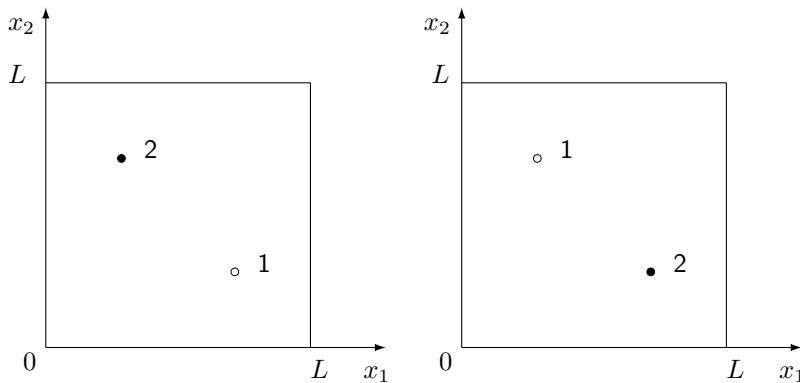


図 12: 2 個の粒子の同等な配置

に区別できないとする影響から、空間座標に関する積分値を 2 で割る必要があることが導かれる。同様な議論を N 個の同種粒子の場合に拡張すれば、分配関数の値を $N!$ の値で割る必要のあることがわかる。

3.6.3 単原子の理想気体についての例

これまで説明した方法にしたがって、温度 T の熱浴と平衡状態にある理想気体の系について、その熱力学的性質がどのように導かれるかについて説明する。量子補正による影響も考慮に入れることにする。これまで理想気体については何度も取り上げたが、最も簡単な系として再度取り上げる。

まず、 N 個の粒子を含むこの系のハミルトニアンは、次の式で表される。

$$H = \sum_i \frac{1}{2m} p_i^2 \quad (3.51)$$

この系の分配関数 Z は、次の多重積分として求められる。

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \prod_{i=1}^N d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i \exp \left[-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m} \right] = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \quad (3.52)$$

空間座標に関する積分から V^N が得られ、運動量に関する積分については付録 A のガウス積分に関する公式 (A.1) を利用して得られる。この結果を用い、すでに説明した方法にしたがって、自由エネルギー F 、エントロピー S 、比熱 C の温度、体積依存性が次のように求まる。

$$\begin{aligned} F(T, V) &= -\frac{1}{\beta} \log Z = -\frac{N}{\beta} \left[\frac{3}{2} \log \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) + \log \left(\frac{V}{h^3} \right) - \log N + 1 \right] \\ S(T, V) &= -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_B \left[\frac{3}{2} \log \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right) + \log \left(\frac{V}{Nh^3} \right) + 1 \right] + \frac{3}{2} Nk_B \\ &= Nk_B \log \left[\left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{V e^{5/2}}{Nh^3} \right] \\ C(T, V) &= T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{3}{2} Nk_B \end{aligned} \quad (3.53)$$

上のエントロピーの表式は Sackur-Tetrode の式と呼ばれることもある。

ここで、量子効果による $N!$ の因子を考慮に入れないで計算したとしてみよう。その場合に得られる自由エネルギーやエントロピーには、次のような不都合が生ずる。そもそも自由エネルギーやエントロピーは、系のサイズに比例する量であると考えられる。例えば、系の粒子密度を変えずに体積と粒子数をそれぞれ 2 倍にすると、これらの値も 2 倍になるはずと考えられる。このような性質を持つ変数のことを示量変数 (Extensive Variable) と呼ぶ。一方で密度や圧力など、系のサイズによらない変数は、示強変数 (Intensive Variable) と呼ばれる。上の 3.53 式として得られた結果は、示量変数の性質と矛盾しない。もし $N!$ の因子を無視して計算すると、自由エネルギーやエントロピーの表式に、 $\log(V/N)$ ではなく単に $\log V$ に比例する項が現れる。したがって、示量変数の性質と矛盾する結果となる。例えば体積を 2 倍にすると、 $N \log 2$ に比例する余分な項が現れる。この例のように、量子補正の効果は無視した場合、巨視的性質にも矛盾が生ずることがある。

次に、エントロピーの温度依存性について考えて見る。ド・ブロイによれば、物質波の波長 λ と運動量 p の間には、 $p = h/\lambda$ の関係がある (h はプランク定数)。とくに等分配則による熱エネルギー $k_B T/2$ の運動エネルギーをもつ粒子の波長 λ_T のことを、熱ド・ブロイ波長と呼び、次の式で定義される。

$$\frac{h^2}{2m\lambda_T^2} = \frac{1}{2} k_B T \quad (3.54)$$

この熱ド・ブロイ波長を用い、エントロピーを次の式に書き換えることができる。

$$S = Nk_B \log \left[(2\pi)^{3/2} e^{5/2} \frac{v}{\lambda_T^3} \right] = \frac{3}{2} Nk_B \log \left[2\pi e^{5/3} \frac{T}{T_0} \right], \quad (3.55)$$

ただし、 $v = V/N$ は原子 1 個当たりの体積であり、 $v^{1/3}$ の値は、ほぼ原子間の平均距離を表す。また、上の式に現れるパラメータ T_0 は次式を用いて定義し、原子間の平均距離に対応する波長をもつ粒子の、運動エネルギーに相当する温度である。

$$\frac{h^2}{2mv^{2/3}} = \frac{1}{2} k_B T_0, \quad \therefore \frac{v^{2/3}}{\lambda_T^2} = \frac{T}{T_0} \quad (3.56)$$

上の (3.55) の結果は、温度が低下して熱ド・ブロイ波長が原子間の平均距離にほぼ等しくなる温度まで増大すると、エントロピーに表れる対数の引数の値が 1 程度の値となることを示す。つまり、これよりさらに温度が低下すると、エントロピーが負になってしまう。熱力学の法則に矛盾するような結果が導かれる理由は、古典的な取り扱いの限界に関係がある。つまり、古典的な取扱いが成り立つのは、この程度の温度までに限られる。エントロピー S/Nk_B についての数値計算の結果を、図 13 に示す。

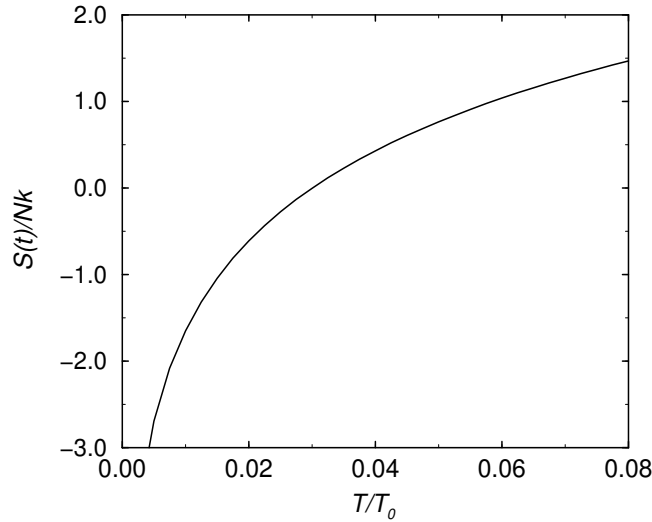


図 13: Sackur-Tetrode のエントロピーの温度変化

3.6.4 調和振動子の集合の例

N 個の互いに異なる角周波数 ω_i , ($i = 1 \sim N$) で振動する調和振動子が含まれる系が、カノニカル分布にしたがうと考え、その熱力学的な性質について調べてみる。この系は、固体内部で発生する格子振動によって生ずる熱的な性質と、密接な関係がある。この系のハミルトニアンは以下の式で与えられる。

$$H(\{q_i\}, \{p_j\}) = \sum_i \left(\frac{1}{2m} p_i^2 + \frac{1}{2} m \omega_i^2 q_i^2 \right) \quad (3.57)$$

分配関数は次のように計算することができる。

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^N} \int \prod_i dq_i dp_i \exp[-\beta H(q, p)] = \prod_i \left[\frac{1}{h} \int dq_i e^{-\beta p_i^2/2m} \int dp_i e^{-\beta m \omega_i^2 q_i^2/2} \right] \\ &= \prod_i \left[\frac{1}{h} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{1/2} \left(\frac{2\pi}{\beta m \omega_i^2} \right)^{1/2} \right] = \prod_i \left(\frac{1}{\beta \hbar \omega_i} \right) \end{aligned} \quad (3.58)$$

理想気体の場合に必要とした $N!$ の因子は、調和振動子の場合の場合には必要ないことに注意が必要である。(3.58) の分配関数を用い、すでに説明した方法にしたがって自由エネルギー $F(T)$ やエントロピー $S(T)$ を求めることができる。熱力学の関係を利用し、比熱 $C(T)$ もエントロピーの温

度微分によって求められる。

$$\begin{aligned}
 F(T) &= -\frac{1}{\beta} \log Z = k_B T \sum_i \log(\beta \hbar \omega_i) \\
 S(T) &= -\frac{\partial F}{\partial T} = -k_B \sum_i \log(\beta \hbar \omega_i) + N k_B \\
 C(T) &= T \frac{\partial S}{\partial T} = N k_B
 \end{aligned}
 \tag{3.59}$$

調和振動子の場合の分配関数を計算で $N!$ の因子を無視したが、得られた自由エネルギーやエントロピーの式は、これらが示量 (Extensive) 変数であることと矛盾しない。もしこの因子を入れて計算したとすると、逆に不都合が生じてしまう。

3.6.5 外場の影響を受けた電気双極子や磁気双極子モーメントの系

電気双極子モーメントや磁気双極子モーメントが集まってできた系に対し、外部から一様な電場や磁場を印加すると、双極子モーメントの向きが電場や磁場の方向に揃う傾向を示す。それぞれのモーメントと電場や磁場との間に、次のハミルトニアン h で表される相互作用が働くためである。

$$h = -\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{E}, \text{ または } h = -\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{B} \tag{3.60}$$

ここで $\boldsymbol{\mu}_i$ は、系に含まれる i 番目のモーメントを表すベクトルである。モーメントの大きさは一定であり、またモーメントの間の相互作用も無視できるものとする。その場合の系のエネルギーは、外場とモーメントとの成す角度だけに依存する。つまりこの系では、回転の自由度だけが問題となる。この系をカノニカルアンサンブルと考え、その熱的な性質の求め方について説明する。外場の方向を z 軸にとり、直交座標の代わりに極座標を用いれば、モーメント 1 個当たりの (3.60)

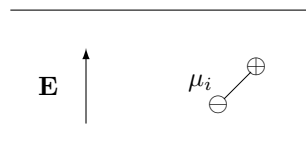


図 14: 電気双極子モーメントや磁気双極子モーメントの系

式のハミルトニアンは、次の式で表される (外場が電場の場合)。

$$h = -\mu_0 E \cos \theta, \quad (\mu_0 = |\boldsymbol{\mu}_i|) \tag{3.61}$$

z 軸とモーメントの成す角度を θ と置いた。エネルギーは、 z 軸についての回転角 ϕ には依存しない。

まず分配関数は、ボルツマン因子の立体角についての積分によって求められる。系の重心に対する電場の影響がないため、上のエネルギー (3.61) には運動エネルギーが含まれていない。したがって、量子補正については気にしないことにする。回転の自由度 (θ, ϕ) に関する積分の実行に

より、モーメント 1 個当たりの分配関数が次式のように求められる。

$$\begin{aligned} z_{rot} &= \int d\phi \sin \theta d\theta e^{\beta\mu_0 E \cos \theta} = 2\pi \int_{-1}^1 d\zeta e^{\beta\mu_0 E \zeta}, \quad (\zeta = \cos \theta) \\ &= \frac{4\pi}{\beta\mu_0 E} \sinh(\beta\mu_0 E) \end{aligned} \quad (3.62)$$

モーメント間の相互作用を無視することは、モーメントが互いに独立であることを意味する。つまり、 N 個のモーメントを含む系全体の分配関数 Z は、1 個当たりの分配関数の N 乗、つまり $(z_{rot})^N$ で与えられる。この結果を利用し、自由エネルギーを次のように求めることができる。

$$F_{rot} = -\frac{N}{\beta} \log z_{rot} = -Nk_B T \log \frac{4\pi \sinh(\beta\mu_0 E)}{\beta\mu_0 E} \quad (3.63)$$

次に、この系の熱力学的性質として、エントロピーの温度依存性を求めてみる。これは、自由エネルギーの温度微分によって次のように計算できる。

$$\begin{aligned} S(T) &= -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_B \log \frac{4\pi \sinh(\beta\mu_0 E)}{\beta\mu_0 E} + Nk_B T \left[-\frac{\mu_0 E}{k_B T^2} \coth(\beta\mu_0 E) + \frac{1}{T} \right] \\ &= Nk_B \left[\log \frac{4\pi \sinh(\beta\mu_0 E)}{\beta\mu_0 E} - \beta\mu_0 E \coth(\beta\mu_0 E) + 1 \right] = Nk_B s(t) \\ s(t) &= \log[4\pi t \sinh(1/t)] - \frac{1}{t} \coth(1/t) + 1 \end{aligned} \quad (3.64)$$

得られたエントロピーが、温度に関係する単一のパラメータ $t = k_B T / \mu_0 E$ だけの関数として表されることがわかる。モーメント 1 個当たりのエントロピーを k_B の単位で表した値に対応する関数 $s(t)$ は、高温、及び低温の極限で、それぞれ次のような温度依存性を示す。

$$s(t) \simeq \begin{cases} \log(4\pi) + 1 - 5/6t^2, & t \gg 1 \text{ のとき} \\ \log(4\pi t) - 1/t, & t \ll 1 \text{ のとき} \end{cases} \quad (3.65)$$

参考まで、数値的に求めた $s(t)$ の値を t に対してプロットした結果を図 15 (黒の実線) に示す。熱力学の第 3 法則によれば、低温極限でエントロピーの値はゼロの値に近づく。上の結果はこの経験則と矛盾するが、その理由は古典的な取り扱いをしたことによる。量子力学によれば、モーメントの方向についての量子化のため、角度 θ の取り得る値が不連続になる。特に低温領域において、この古典的な連続的分布が成り立たない影響が顕著に現れる。

次に、 z -軸方向にかけた電場の影響によって発生する、双極子モーメントの平均値の求め方について説明する。この場合、電場と同じ方向を向いた方がモーメントはエネルギー的に安定となり、より大きな確率をもつと考えられる。したがって、モーメントの向き、つまり角度方向に関する平均を求めると、電場に比例する成分だけが有限に残る。具体的にモーメントの平均値を求めるには、角度の関数として与えられる確率を用い、モーメントの方向に関する平均値を求めればよい。つまり 1 個のモーメントの場合、次の式で表される立体角 Ω についての積分を求めればよい。

$$\langle \mu_i^z \rangle = \frac{\mu_0}{z_{rot}} \int d\Omega \cos \theta e^{\beta\mu_0 E \cos \theta} \quad (3.66)$$

系全体のモーメントの平均値は、自由エネルギー (3.62) を用いて次のように求められる。

$$\sum_i \langle \mu_i^z \rangle = \frac{N}{\beta} \frac{\partial \log z_r}{\partial E} = -\frac{\partial F}{\partial E} = N\mu_0 L(y), \quad (y = \mu_0 E / k_B T) \quad (3.67)$$

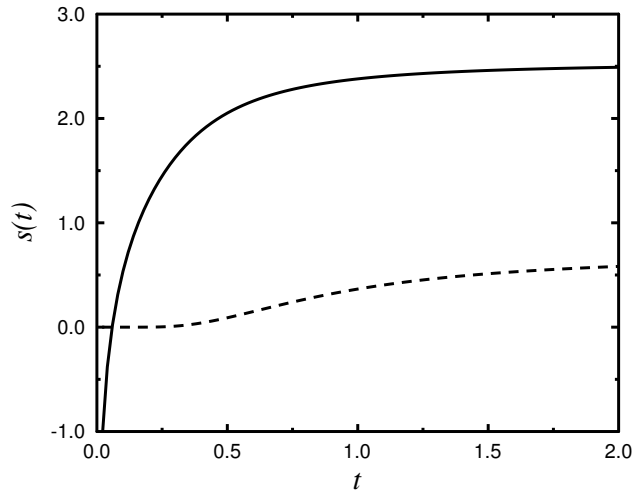


図 15: 双極子モーメントの系のエントロピーの温度変化

ただし、 $L(y)$ は Langevin (ランジュバン) 関数と呼ばれ、次の式で定義される。

$$L(y) = \coth y - \frac{1}{y} \quad (3.68)$$

Langevin 関数は、その引数 y の値の大小によって次の近似が成り立つ。

$$L(y) \simeq \begin{cases} y/3 & y \ll 1 \text{ のとき} \\ 1 & 1 \ll y \text{ のとき} \end{cases} \quad (3.69)$$

したがって、熱エネルギー $k_B T$ と、電場の方向に対するモーメントの向きの違いによって生ずるエネルギー差 $\mu_0 E$ との大小関係により、低温と高温の極限においてモーメントの平均値は次の式で与えられる。

$$\frac{1}{N} \sum_i \langle \mu_i^z \rangle \simeq \begin{cases} \mu_0 & T \ll \mu_0 E / k_B \text{ のとき} \\ \mu_0^2 E / 3k_B T & T \gg \mu_0 E / k_B \text{ のとき} \end{cases} \quad (3.70)$$

高温極限におけるこの下の式は、Debye の式として知られている。参考まで、1 個当たりのモーメントの平均値 $\langle \mu_i^z \rangle / \mu_0$ を、変数 $t = k_B T / \mu_0 E$ に対してプロットした結果を図 16 に示す。

補足: 量子力学的な取扱い

量子力学的な取扱いについて簡単に説明する。最も簡単な例として、モーメントの向きが上と下と 2 つの方向だけに限られてしまう (方向の量子化) 場合を考える。したがって、1 個のモーメントの取り得るエネルギーは 2 つの値だけに限られる。つまりこの系を、2 つのエネルギーの値だけを取り得る 2 準位系とみなすことができ、そのエネルギー差は $\Delta = 2\mu_0 E$ で与えられる。また、1

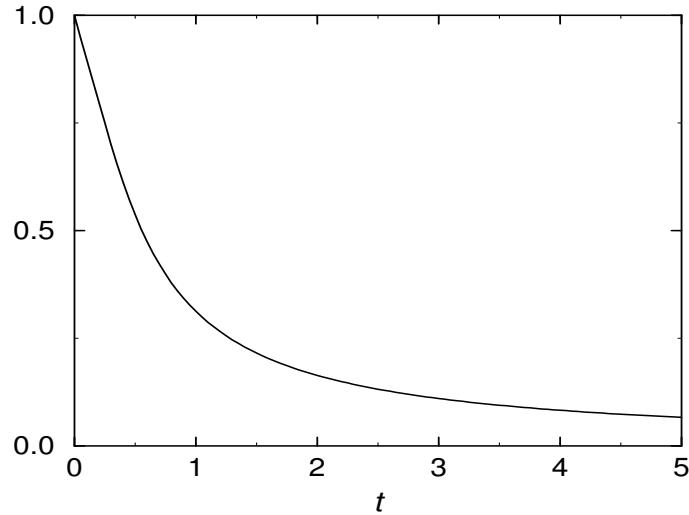


図 16: 外場によって誘起された双極子モーメントの温度依存性

個モーメントが含まれる系の分配関数は、次のように求められる。

$$z_{\text{rot}} = \sum_{i=1,2} e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{\beta \mu_0 E} + e^{-\beta \mu_0 E} = 2 \cosh(\beta \mu_0 E) \quad (3.71)$$

N 個のモーメントが含まれる系で、モーメント間の相互作用が無視できる場合、分配関数は z_{rot}^N で与えられる。したがって、自由エネルギーとエントロピーは、古典的な場合と同様に以下のように求められる。

$$\begin{aligned} F(T) &= -\frac{N}{\beta} \log[2 \cosh(\beta \mu_0 E)], \\ S(T) &= -\frac{\partial F}{\partial T} = N k_B \log[2 \cosh(\beta \mu_0 E)] - N k_B \frac{\mu_0 E}{kT} \tanh(\beta \mu_0 E) = N k_B s(t), \\ s(t) &= \log[2 \cosh(1/t)] - \frac{1}{t} \tanh(1/t) \end{aligned} \quad (3.72)$$

この結果からわかるように、エントロピーは古典的な場合と同様、1 個のパラメータ $t = k_B T / \mu_0 E$ についての関数として表される。低温極限でエントロピーはゼロとなり、熱力学の法則と矛盾しない。参考まで、図 15 に、モーメント 1 個当たりのエントロピー $s(t)$ の温度依存性を破線を用いて示した。

3.6.6 断熱消磁

多数の磁気モーメントの集合からなる系に対し、断熱的に磁場を加えたり、また取り去ることによって、その系の温度を上げたり下げたりすることが可能である。この原理を、図を用いて簡単に説明する。外部磁場 H が存在する場合について、系のエントロピーの温度依存性を古典的に計算した結果が図 17 に示されている。この図では、2 つの磁場の値に対応するエントロピーの温度変化を、古典的な取扱いを用いて求めた結果が示されている。点線は、ある磁場 H をかけた状態でのエントロピーの温度変化を示し、横軸の t は、 $k_B T / \mu_0 H$ を表す。実線は、磁場の強さが半分になった場合の温度変化を表す。磁場が半分の大きさの場合、 $k_B T / \mu_0 (H/2) = 2t$ が成り立つので、その場合のエントロピーの温度依存性は $s(2t)$ の値で与えられる。

いま、磁場 H をかけたときの温度が T であったとする。このときのエントロピーの値が図では A の記号で示されている。ここで、周囲との熱的な接触を絶ち、エネルギーのやりとりがない状況下で磁場の値を半分にすることを考えてみる。この操作を十分ゆっくり行えば、これによるモーメントの配向についての平均値はほとんど変化せず、モーメントの向きの角度方向に関する確率も変化しないと考えられる。エントロピーはこの確率に関係があり、したがってエントロピーの値もほとんど変化しない。このようにエントロピーが一定に保たれる条件で、系を変化させるプロセスを断熱過程と呼ぶ。エントロピーが一定で磁場が半分になることは、図中の A の状態が、磁場が半分の場合の温度曲線上の B に移ることを意味する。図中の横軸が温度を表すことから、系の温度が低下することを意味する。磁場が弱くなったにも関わらず、依然として磁場の方向にモーメントがよく揃った状態は、温度が低くなったことに対応する。

逆に、図の C の状態から断熱的に磁場の強度を 2 倍に増加すると、今度は系の温度が上昇する。このようにして温度を上げたり下げたりした系を、他の系に接触させることによりその系を冷却したり加熱することができる。冷却の方は磁気冷凍と呼ばれ、極低温で物体をさらに冷却する場合に利用されている。

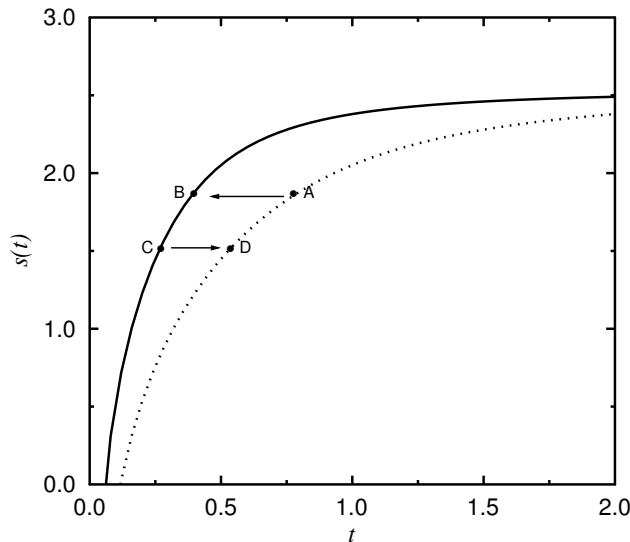


図 17: 断熱消磁

3.6.7 分子の回転と振動

簡単のため、これまでは単原子の気体の場合だけを考えてきた。したがって、適用範囲が He や Ne, Ar などの希ガスだけに限られてしまう。一般の気体には、2 原子分子などのように複数の原子からなる気体分子が含まれていることが多い。そのような多原子分子が含まれる気体の熱力学的な性質を導くには、分子の重心の並進運動に関する自由度と、それ以外の内部自由度による影響を考慮に入れる必要がある。ここでは簡単な 2 原子分子気体の場合を例にとり、その統計力学的な取り扱いによって、熱的な性質がどのように導かれるかについて以下で説明する。特に、その場合の気体の比熱の値に着目する。

2原子分子を形成する個々の原子は、空間座標に関してそれぞれ3個の自由度をもつ。したがって、分子全体として6個の自由度が含まれている。以下に示すようにこれら6個の自由度は、分子全体の並進運動の自由度と、分子に含まれる2個の原子間の相対座標に関する内部自由度とに分けて考えることができる(表3を参照)。

運動の様式	自由度の数
重心の並進運動	3
重心の周りの分子軸の回転	2
分子の軸方向に関する相対距離の変化(振動)	1
合計	6

表3: 2原子分子の自由度

この系のハミルトニアンを求めるために、まず1個の分子の系のLagrangianを求めてみる。分子に含まれる2個の原子1と2の質量を m_1, m_2 とし、空間座標 \mathbf{R} で表される分子の重心 G からのそれぞれの原子の位置ベクトルを $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ とし、原子間の相対座標 $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ を定義する(図18を参照)。その場合、2個の原子の位置ベクトルの間に次の関係が成り立つ。

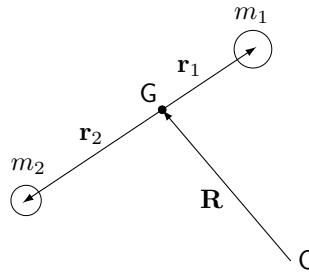


図18: 2原子分子の重心座標と相対座標

$$m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2 = 0, \quad \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r} \quad (3.73)$$

したがって、これらは相対座標 \mathbf{r} を用いて表すことができる。

$$\mathbf{r}_1 = \frac{m_2}{M} \mathbf{r}, \quad \mathbf{r}_2 = -\frac{m_1}{M} \mathbf{r}, \quad (M = m_1 + m_2) \quad (3.74)$$

これは、座標原点 O を重心 G に移動したことに対応する。(3.73)の関係が成り立つことを利用し、運動エネルギー K は、重心座標と相対座標を用いて次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} K &= \frac{m_1}{2} (\dot{\mathbf{R}} + \dot{\mathbf{r}}_1)^2 + \frac{m_2}{2} (\dot{\mathbf{R}} + \dot{\mathbf{r}}_2)^2 = \frac{M}{2} \dot{\mathbf{R}}^2 + \frac{m_1}{2} \dot{\mathbf{r}}_1^2 + \frac{m_2}{2} \dot{\mathbf{r}}_2^2 \\ &= \frac{M}{2} \dot{\mathbf{R}}^2 + \frac{\mu}{2} \dot{\mathbf{r}}^2, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \end{aligned} \quad (3.75)$$

μ は換算質量(reduced mass)と呼ばれている。相対座標に関しては、さらに極座標を導入するのが便利であり、自由度の分離にも役立つ。極座標表示の変数 (r, θ, ϕ) を、次式の関係を用いて定義する。

$$\mathbf{r} = (r \cos \phi \sin \theta, r \sin \phi \sin \theta, r \cos \theta) \quad (3.76)$$

この表示では、相対座標の速度と運動エネルギーが次のように表される。

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \dot{r} \cos \phi \sin \theta - r \sin \phi \dot{\phi} \sin \theta + r \cos \phi \cos \theta \dot{\theta} \\ \dot{y} &= \dot{r} \sin \phi \sin \theta + r \cos \phi \dot{\phi} \sin \theta + r \sin \phi \cos \theta \dot{\theta} \\ \dot{z} &= \dot{r} \cos \theta - r \sin \theta \dot{\theta} \\ \frac{\mu}{2} \dot{\mathbf{r}}^2 &= \frac{\mu}{2} \left[\dot{r}^2 + r^2 (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) \right] \end{aligned} \quad (3.77)$$

これを (3.75) に代入することにより、ラグランジアンが次式のように求まる。

$$\begin{aligned} L &= K - V(r) \\ &= \frac{M}{2} \dot{\mathbf{R}}^2 + \frac{\mu}{2} \dot{r}^2 + \frac{1}{2} I (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\phi}^2) - V(r), \quad (I = \mu r^2) \end{aligned} \quad (3.78)$$

ただし、原子間のポテンシャルエネルギーが相対距離 r の関数 $V(r)$ で与えられると考えた。また、 I は分子の慣性モーメントを表す。

次にハミルトニアンを求めるため、重心座標 \mathbf{R} 、相対距離 r 、角度 θ 、 ϕ のそれぞれに共役な運動量 \mathbf{P} 、 p_r 、 p_θ 、 p_ϕ を求める。定義より、これらはそれぞれ次のように表される。

$$\mathbf{P} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{R}}} = M \dot{\mathbf{R}}, \quad p_r = \frac{\partial L}{\partial \dot{r}} = \mu \dot{r}, \quad p_\theta = \frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}} = I \dot{\theta}, \quad p_\phi = \frac{\partial L}{\partial \dot{\phi}} = I \sin^2 \theta \dot{\phi} \quad (3.79)$$

共役なこれらの運動量を用いてラグランジアンの変数を消去すると、分子 1 個当たりのハミルトニアンが次のように求められる。

$$h = \mathbf{P} \cdot \dot{\mathbf{R}} + p_r \dot{r} + p_\theta \dot{\theta} + p_\phi \dot{\phi} - L = \frac{1}{2M} P^2 + \frac{1}{2\mu} p_r^2 + V(r) + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2 \right) \quad (3.80)$$

この第 1 項は重心座標の並進運動についての運動エネルギーを表し、第 2 項と 3 項は、それぞれ分子の長さ方向の振動のエネルギー、及び回転運動に関するエネルギーを表す。

分子の理想気体を考えると、個々の分子の運動は互いに独立であると考えられる。系全体の分配関数は、以下の 2 つの自由度に関する分配関数の積で与えられる。

- 重心運動の自由度

これに関する分配関数は、質量が M の、単原子分子の理想気体の場合と同じ取扱いによって求められる。これを Z_t と置くことにする。

- 内部自由度 (回転と振動)

この自由度に関する分配関数は、分子 1 個当たりの分配関数 z の N 乗、つまり z^N で与えられる。回転の自由度を考える場合、実際には I の値は原子間距離 r の関数として変化する。簡単のため、ここでは r が分子間の平均距離 r_0 の値で近似でき、一定の値であると見なすことにする。この近似を用いると、回転と振動の自由度は互いに独立であると見なせる。

つまり、この系の分配関数は次の式を用いて表される。

$$Z = Z_t z^N, \quad z = z_{\text{rot}} z_{\text{vib}} \quad (3.81)$$

ここで z_{rot} と z_{vib} は、それぞれ回転と振動の自由度による分配関数を表す。

回転の自由度について まず、分子 1 個当たりの回転の自由度による分配関数は、位相空間における角度に関する変数についての積分として、次のように求められる。

$$\begin{aligned}
 z_{rot} &= \frac{1}{h^2} \int d\theta dp_\theta d\phi dp_\phi \exp[-\beta h] \\
 &= \frac{1}{h^2} \int d\theta dp_\theta d\phi dp_\phi \exp\left[-\frac{\beta}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\phi^2\right)\right] \\
 &= \frac{2\pi I}{\beta h^2} \int d\phi d\theta \sin \theta = \frac{8\pi I}{\beta h^2} = \frac{8\pi I k_B T}{h^2}
 \end{aligned} \tag{3.82}$$

得られた結果の自然対数を変数 β に関して微分することにより、内部エネルギーへの寄与が求まる。つまり、回転の自由度による内部エネルギーの寄与 E_{rot} が、以下のように求まる。

$$E_{rot} = -N \frac{\partial \log z_{rot}}{\partial \beta} = -N \frac{\partial \log(8\pi I / \beta h^2)}{\partial \beta} = N k_B T \tag{3.83}$$

同様に、比熱の値への寄与も次のように求められる。

$$C_{rot} = \frac{dE_{rot}}{dT} = N k_B \tag{3.84}$$

振動の自由度について 2 原子分子の分子振動の自由度による寄与について、原子間のポテンシャル $V(r)$ が、分子間距離の平衡位置 $r = r_0$ の周りで次のように展開できると仮定する。

$$V(r) = V(r_0) + \frac{1}{2} V''(r_0) \delta r^2 + \dots, \quad \delta r = r - r_0 \tag{3.85}$$

その場合のハミルトニアンは、分子間距離の変化 δr とその共役運動量 p_r の関数として、次の式で与えられる。

$$h_v = V(r_0) + \frac{1}{2\mu} p_r^2 + \frac{1}{2} \mu \omega_v^2 \delta r^2 + \dots, \quad \omega_v = \sqrt{\frac{V''(r_0)}{\mu}} \tag{3.86}$$

これは、角周波数が ω_v である調和振動子のハミルトニアンに対応する。したがって調和振動子の場合の取り扱いがそのまま適用できる。分子 1 個当たり 1 個の振動の自由度があることから、この場合の内部エネルギーと比熱は、それぞれ次の式によって与えられる。

$$E_v = N k_B T, \quad C_v = \frac{dE_v}{dT} = N k_B \tag{3.87}$$

2 原子分子気体のすべての自由度に対する比熱への寄与についての結果を、表 4 にまとめた。つまりこの場合の比熱は、重心の並進運動による寄与と重心の周りの回転運動による寄与、及び分子軸方向についての原子間距離の伸び縮みに対応する振動による寄与の和からなる。この結果によ

自由度	比熱の値 (k_B の単位)
並進運動	3/2
回転運動	1
振動	1

表 4: 2 原子分子の分子 1 個当たりの比熱

れば、すべての自由度の寄与をすべて合わせた比熱は、分子 1 個当たり $7Nk_B/2$ の値になるはずである。しかし、実際に観測される値は、 $5Nk_B/2$ の値でしかない。この理由は、分子振動に関するエネルギーが、通常では熱エネルギー $k_B T$ に比べ大きな値をもつためである。このために通常の温度領域においては、量子効果によってこの自由度が凍結されてしまうためである。言い換えると、振動の自由度の取り扱いには、量子力学に基づく統計力学が必要となる。

3.6.8 混合理想気体のエントロピーと Gibbs のパラドックス

図 19 に示されているように、仕切りで隔てられた左と右のそれぞれの部分に異なる気体が入った容器を考えてみる。容器の仕切りを取り除くことによって異なる気体粒子は互いに混じり合うが、全体のエントロピーが、そのときどのように変化するかについて考えてみる。この例のように、混合によって変化するエントロピーのことを、混合のエントロピーと呼ぶ。ここでは簡単のために理想気体の場合について考えることにする。

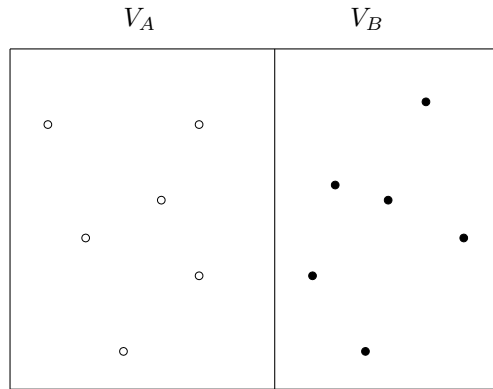


図 19: 2 種類の気体の入った容器

容器全体の体積を V とし、2 つに仕切られた体積 V_A と V_B の部分にそれぞれ A と B の 2 種類の気体が入っていたとする。それぞれの気体は、 N_A 及び N_B 個の気体原子（単原子気体）が含まれ、圧力 p は同一であるとする。また、それぞれの気体原子の質量は m_A と m_B であるとする。理想気体の状態方程式よれば、次の式が成り立つ。

$$pV_A = N_A k_B T, \quad pV_B = N_B k_B T \quad (3.88)$$

これら 2 つの式から、 $p(V_A + V_B) = (N_A + N_B)k_B T$ が成り立つので、粒子数濃度についても、次の関係が成り立つこともわかる。

$$N_A/V_A = N_B/V_B = (N_A + N_B)/(V_A + V_B) = \frac{p}{k_B T} \quad (3.89)$$

まず、第 3.6.3 節によれば、体積 V に N 個の粒子を含む理想気体のエントロピーについて、次の Sackur-Tetrode の公式が成り立つ。

$$S(T) = k_B N \left\{ \log \left[\left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \frac{e^{5/2}}{h^3} \right] + \log \frac{V}{N} \right\} \quad (3.90)$$

そのとき得られた分配関数 (3.52) を利用し、2 つの気体を混合する前の分配関数は、次の式で表される。

$$Z = \frac{V_A^{N_A}}{N_A! h^{3N_A}} \left(\frac{2\pi m_A}{\beta} \right)^{3N_A/2} \frac{V_B^{N_B}}{N_B! h^{3N_B}} \left(\frac{2\pi m_B}{\beta} \right)^{3N_B/2} \quad (3.91)$$

仕切が存在するため、容器の2つの部分は互いに独立であると見なされる。したがって分配関数は、それぞれの分配関数の積となる。一方、エントロピーは、体積 V_A と V_B の容器の中に A, B 2 種類の原子がそれぞれ N_A, N_B 個存在する場合の (3.90) 式によるエントロピーの和となる。

次に仕切が取り外し、両方の気体がよく混じり合った後のエントロピーについて考えて見る。その場合の分配関数は次の式によって表される。

$$Z = \frac{V^{N_A}}{N_A! h^{3N_A}} \left(\frac{2\pi m_A}{\beta} \right)^{3N_A/2} \frac{V^{N_B}}{N_B! h^{3N_B}} \left(\frac{2\pi m_B}{\beta} \right)^{3N_B/2} \quad (3.92)$$

上の式 (3.92) と (3.91) との違いは、それぞれの粒子についての体積が、仕切を取り去った後の体積 V に代ったことである。この違いを反映し、仕切りを取り去る前後のエントロピーの値に差が生じる。体積変化に関わるこのエントロピー変化だけを取り出すと、次のように表される。

$$\begin{aligned} \Delta S &= N_A \log(V/N_A) + N_B \log(V/N_B) - N_A \log(V_A/N_A) - N_B \log(V_B/N_B) \\ &= N_A \log(V/V_A) + N_B \log(V/V_B) \\ &= N_A \log(N/N_A) + N_B \log(N/N_B) \end{aligned} \quad (3.93)$$

したがって例えば $N_A = N_B$ の場合を考えると、混合によりエントロピーの値が $N \log 2$ だけ増加することがわかる。一般に、異なる種類の気体の混合により、エントロピーは増加する。

次に、A と B が同じ種類の気体である場合を考えて見る。上の混合のエントロピーの式 (3.93) をそのまま用いると、この場合にもエントロピーが増加するように思える。同種の気体を混合した場合の、この一見矛盾するように見えるふるまいは、Gibbs のパラドックスとして知られている。この矛盾が、どのように考えることによって解消されるかを、以下に示す。

同種粒子の混合の場合、仕切をとった後の分配関数は (3.92) ではなく、以下のようにして求めなくてはならない。

$$Z = \frac{V^{N_A+N_B}}{(N_A + N_B)! h^{3(N_A+N_B)}} \left(\frac{2\pi m_A}{\beta} \right)^{3N_A/2} \left(\frac{2\pi m_B}{\beta} \right)^{3N_B/2} \quad (3.94)$$

上の式 (3.94) と式 (3.92) との違いは、粒子の同等性に対する量子補正に関係し、 $N_A! N_B!$ の因子が $(N_A + N_B)!$ に置き換わっている点にある。混合の前後で粒子数濃度に変化がないことを考慮すると、(3.94) を用いて得られるエントロピー変化は次の式で表される。

$$\begin{aligned} \Delta S &= (N_A + N_B) \log[V/(N_A + N_B)] - N_A \log(V_A/N_A) - N_B \log(V_B/N_B) \\ &= N_A \log \left[\frac{V}{N_A + N_B} \frac{N_A}{V_A} \right] + N_B \log \left[\frac{V}{N_A + N_B} \frac{N_B}{V_B} \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.95)$$

(3.89) を用いてこの値はゼロとなり、混合の前後でエントロピーの値に変化はない。つまり、合理的な結果が導かれた。

このような結果を得るためには、粒子の同等性に関する量子補正、つまり $N!$ の因子を考慮に入れ、分配関数を計算する必要がある。この効果を見落とすと、Gibbs の指摘のように $\Delta S \neq 0$ となり、矛盾した結果が導かれる。量子効果とは無縁に思える巨視的現象についても、量子効果を無視することが、不合理な結果となって現れることもある。

4 粒子数の変化する系の統計力学

これまでの節では、系に含まれる粒子数が常に一定に保たれている場合についてだけ考えてきた。現実の系においては、外部との間で粒子のやり取りがある場合や、系の内部における化学変化などによって生ずる粒子の生成や消滅により、粒子数が変化することもある。粒子数が変化しない系の場合でも、あたかも粒子数が変化する系であると思なした方が、取扱いが容易になる場合もある。このような理由から、この節では粒子数が変化する系について、その統計力学的な取扱いについて説明する。

4.1 化学ポテンシャルの導入

まず最初に、粒子数が変化する系の熱平衡状態が、どのような状況のとき達成されるかについて考えてみる。これまでの説明と同様に2つの系を考え、それらの間にエネルギーと粒子数のやり取りが可能であるとする。それぞれの系のエネルギーを E_1 と E_2 とし、 N_1 個と N_2 個の粒子が含まれているとする。次式で定義される両方の系を合わせた全系のエネルギー E_{tot} と粒子数 N_{tot} が、常に一定の値に保たれるものとする。

$$E_{\text{tot}} = E_1 + E_2, \quad N_{\text{tot}} = N_1 + N_2 \quad (4.1)$$

したがって、両方の系を合わせた全系の統計的なふるまいは、マイクロカノニカル分布に従うものと考えられる。2つの系のエントロピーは、それぞれの系のエネルギーと粒子数の関数、 $S_1(E_1, N_1)$ 、及び $S_2(E_2, N_2)$ を用いて表されるとする。それぞれの系のエネルギー E_1 と E_2 も粒子数についての関数と見なされるが、エントロピーには、それ以外の粒子数依存性も含まれていると考えることにする。

これまでの説明からわかるように、ある一定の値に保たれる系全体のエネルギー E_{tot} と粒子数 N_{tot} をそれぞれの系に分配しようとするとき、熱平衡状態で実現するのは系全体のエントロピーの和、 $S_{\text{tot}} = S_1 + S_2$ 、を最大にする分配である。このエントロピーの極値の条件から、以下の2つの関係が導かれる。

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}, \quad \frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \quad (4.2)$$

最初の条件は、両方の系の温度が等しくなることを表す。第2式が今回新たに得られた条件であり、エントロピーの粒子数に関する微係数が等しくなった時に熱平衡が達成されることを表す。この条件に関連し、系の化学ポテンシャル (chemical potential) μ が次式によって定義される。

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T} \quad (4.3)$$

エントロピーと温度との積がエネルギーと同じ単位をもつことから、この式から化学ポテンシャルがエネルギーの単位をもつこともわかる。これまでの説明からわかるように、2つの系の間で粒子の移動が許される場合、温度と化学ポテンシャルの両方が同じ値になった時に熱平衡状態が達成される。式(4.3)によって定義した化学ポテンシャルも、温度と同様に系の状態を表す普遍的な尺度である。

4.2 グランドカノニカルアンサンブル

カノニカルアンサンブルの場合と同様に、粒子数が変化する系の統計的な母集団を導入する。この母集団は、熱浴と呼ばれる極めて大きな自由度を持ち、また多数の粒子が含まれる系と、熱平衡

状態にある系として定義される。ただし熱浴の温度と化学ポテンシャルが、それぞれ T と μ の値を持つと仮定する。対象となる系と熱浴の間では、エネルギーと粒子のやり取りが可能である。したがって、この系のエネルギーと粒子数は一定ではなく、ある確率でいろいろな値を取り得る。このような母集団のことを、グランドカノニカルアンサンブル (Grand canonical ensemble) と呼ぶ。カノニカルアンサンブルを粒子数が変化する場合に拡張したものである。

グランドカノニカルアンサンブルと見なせる系の統計的な分布が、どのように表されるかについて次に考えて見る。ある系 S が、温度が T で化学ポテンシャルが μ である熱浴に接し、平衡状態にある場合を考えてみる。このとき両方の系を合わせた全系は、これを閉じた系としてマイクロカノニカルアンサンブルと見なすことができる。その場合、系 S と熱浴のエネルギー E と E_R の和 E_{tot} と、それぞれの粒子数 N と N_R の和 N_{tot} は、常に一定の値に保たれる。

$$E_{\text{tot}} = E + E_R, \quad N_{\text{tot}} = N + N_R \quad (4.4)$$

また系 S に比べて熱浴の方が、圧倒的な大きさの自由度をもつと考えることにする。熱浴のエントロピーが、エネルギー E_R と粒子数 N_R の関数 $S_R(E_R, N_R)$ として表されているものとする。カノニカル分布のときの説明からもわかるように、系 S のエネルギーと粒子数のそれぞれが、ある値 E と N であるとした場合の系全体の状態数は、熱浴の状態数 $\exp[S_R(E_R, N_R)/k_B]$ の値によって決まる。マイクロカノニカルアンサンブルの仮定によれば、この状況の出現確率 $p(E, N)$ は、このときの熱浴の状態数に比例し、次のように表される。

$$\begin{aligned} p(E, N) &\propto \exp[S_R(E_{\text{tot}} - E, N_{\text{tot}} - N)/k_B] \\ &= \exp\left[\frac{1}{k_B}S_R(E_{\text{tot}}, N_{\text{tot}}) - \frac{E}{k_B}\frac{\partial S_R}{\partial E_R} - \frac{N}{k_B}\frac{\partial S_R}{\partial N_R} + \dots\right] \\ &\propto \exp[-(E - \mu N)/k_B T] \end{aligned} \quad (4.5)$$

上の式の導出に、温度の定義と (4.3) の化学ポテンシャルの定義が用いられている。温度と化学ポテンシャルの関数としてのこの確率分布を、グランドカノニカル分布 (Grand canonical distribution) と呼ぶ。

4.3 熱平均値の求め方

グランドカノニカルアンサンブルの場合には、エネルギー E と粒子数 N の関数として表される物理量 $A(E, N)$ の熱平均値は、次の式を用いて求められる。

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{i,N} A(E_i(N), N) e^{-\beta(E_i(N) - \mu N)}}{\sum_{i,N} e^{-\beta(E_i(N) - \mu N)}} \quad (4.6)$$

カノニカル分布の場合との大きな違いは、粒子数に関する平均操作が余分に必要となる点にある。

カノニカルアンサンブルの場合と同様に、グランドカノニカルアンサンブルに対する分配関数を、次の定義によって導入することができる。

$$Z_G = \sum_{i,N} e^{-\beta[E_i(N) - \mu N]} = \sum_N Z_N e^{N\beta\mu} \quad (4.7)$$

ただし Z_N は、 N 個の粒子を含むカノニカルアンサンブルの場合の分配関数を表す。カノニカルアンサンブルの場合と区別するため、上の式で定義される分配関数を 大きな分配関数 (Grand partition

function) と呼ぶ。この分配関数を用い、系の内部エネルギーや平均の粒子数を次式に従って計算できる。

$$\begin{aligned}\langle E - \mu N \rangle &= -\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta}, \quad \langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} \\ \langle E \rangle &= -\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu}\end{aligned}\tag{4.8}$$

粒子数が一定でない今の場合、この平均値も求めなくてはならない。

粒子数が一定のカノニカルアンサンブルの分配関数は、Helmholtz の自由エネルギーに関する。以下で示すように、大きな分配関数も自由エネルギーと関係がある。この関係を導くため、(4.7) の定義に現れる系のエネルギーと粒子数に関する和を、粒子数 N の値を固定し、エネルギーに関して先に和を取った次の形にまず表してみる。

$$Z_G = \sum_N e^{\beta \mu N} e^{-\beta F(T, N)} = \sum_N e^{-\beta [F(T, N) - \mu N]}\tag{4.9}$$

上の式に現れる関数 $F(T, N)$ は、粒子数を N の値に固定したカノニカルアンサンブルについての自由エネルギーである。この最後に残った N についての和を、最大値を与える項によってさらに次式のように近似してみる。

$$Z_G = \sum_N e^{-\beta [F(T, N) - \mu N]} \simeq e^{-\beta [F(T, N^*) - \mu N^*]}\tag{4.10}$$

ただし、極値を与える粒子数 N^* の値は、次の条件によって決めるものとする。

$$\frac{\partial F(T, N)}{\partial N} = \mu\tag{4.11}$$

式 (4.10) によれば、この極値を与える粒子数 N の値を用い、大きな分配関数 Z_G と自由エネルギー $F(T, N)$ との間に成り立つ次の関係式が得られる。

$$-\frac{1}{\beta} \log Z_G = F(T, N) - \mu N\tag{4.12}$$

粒子数の変化は不連続で離散的であり、その変化の最小単位が 1 であることを考えると、粒子が 1 個増えたときの自由エネルギーの変化は次の式で表される。

$$F(T, N+1) - F(T, N) \simeq \frac{\partial F(T, N)}{\partial N} = \mu\tag{4.13}$$

つまり、自由エネルギーの N に関する微係数が化学ポテンシャルに等しいことがわかる。(4.11) 式の関係は、系に含まれる平均の粒子数と化学ポテンシャルとの関係を表すものである。この節の最初の方で述べたように、この関係の利用すれば、粒子数が一定の系をグランドカノニカルアンサンブルとして取り扱うことも可能となる。つまり、系を適当な化学ポテンシャル μ の熱浴と平衡状態にあると仮定し、(4.11) の関係を利用して熱浴の μ の値を系の粒子数 N の値を用いて表せばよい。

4.4 粒子数が自由に变化する系の化学ポテンシャル

系に含まれる粒子が熱浴との間でやり取りされて变化するのではなく、粒子が勝手に生成、消滅してその数が变化する場合の取扱いについて簡単に触れておく。系の粒子数が変化しても、熱浴と

はエネルギーのやりとりだけが可能な場合を考える。つまり、この系を見出す確率はカノニカル分布と同じボルツマン因子によって与えられると考えられる。ただし、系の状態数が粒子数 N にも依存すると考えられるところに違いがある。したがって、この系の分配関数は次の式を用いて表される。

$$Z = \sum_{i,N} \exp(-E_i(N)/k_B T) = \sum_N \exp(-F(T, N)/k_B T) \quad (4.14)$$

熱平衡状態で実現するこの系の平均の粒子数は、上の和における最大項を与える N の値に対応すると考えられる。

$$\frac{\partial F(T, N)}{\partial N} = 0 \quad (4.15)$$

この式と、(4.11) 式とを比較すれば、粒子数が自由に变化する系の化学ポテンシャルについて $\mu = 0$ が成り立つこともわかる。

4.5 グランドカノニカルアンサンブルの応用例

粒子数が変化すると考えられるいくつかの簡単な系を例として取り上げ、グランドカノニカルアンサンブルの考え方を利用して、それらの熱力学的な性質がどのようにして求められるかについて説明する。

4.5.1 理想気体

温度が T で、化学ポテンシャルが μ の値である熱浴と、熱平衡状態にある理想気体についてまず考えてみる。熱浴との間の粒子のやり取りのため、対象とする系の粒子数は変化する。カノニカル分布についての説明で、粒子数が N に固定された場合の単原子の理想気体に対する分配関数 Z_N は式 (3.52)、つまり次の式で与えられる。

$$Z_N = \frac{V^N e^{-N\beta\phi}}{N! h^{3N}} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} = \frac{1}{N!} \left[\frac{V e^{-\beta\phi}}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]^N \quad (4.16)$$

ただし、粒子は空間的に一様なポテンシャル ϕ の中を運動し、そのエネルギーは運動エネルギーを含め、 $p^2/2m + \phi$ で与えられるものとする。ポテンシャルの存在により、上の式は (3.52) とは少し異なることに注意する必要がある。この結果を (4.7) に代入し、以下のように大きな分配関数 Z_G が求められる。

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[\frac{\lambda V e^{-\beta\phi}}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]^N = \exp \left[\frac{V e^{\beta(\mu-\phi)}}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right] \quad (4.17)$$

ただし、 $\lambda = e^{\beta\mu}$ とおいた。得られた結果に対して (4.8) を用い、系の平均粒子数 N が次式のように求められる。

$$N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} = \frac{V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} e^{\beta(\mu-\phi)} \quad (4.18)$$

したがって、系の粒子の平均密度 N/V と化学ポテンシャルとの間に次の関係式が成り立つ。

$$\lambda = e^{\beta\mu} = \frac{N}{V} \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{3/2} e^{\beta\phi}, \quad \frac{N}{V} = e^{\beta(\mu-\phi)} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \quad (4.19)$$

一方、内部エネルギーを求めるため、 $\log Z_G$ の β による導関数が次のように求められる。

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} &= \frac{(\mu - \phi)e^{\beta(\mu - \phi)}V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} + \frac{e^{\beta(\mu - \phi)}V}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} \left(-\frac{3}{2} \frac{2\pi m}{\beta^2}\right) \\ &= (\mu - \phi)N - \frac{3}{2} \frac{N}{\beta}\end{aligned}\quad (4.20)$$

すでに得られた化学ポテンシャルについての (4.19) を用いてこの式から μ を消去すると、内部エネルギー E に関する次の結果が導かれる。

$$E = \left(\frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta}\right) \ln Z_G = \mu N - [(\mu - \phi)N - 3N/2\beta] = N \left(\frac{3}{2} k_B T + \phi\right) \quad (4.21)$$

ポテンシャル ϕ が存在するために少し異なる結果のように見えるが、カノニカルアンサンブルを利用した場合と全く等価な式である。

粒子の平均密度に関する (4.19) の結果の応用例として、粒子の透過が可能な膜で隔てられた 2 つの理想気体の系 A, B の熱平衡状態について考えてみる。どちらも同じ温度であるとし、それぞれの系には一様な異なるポテンシャル ϕ_A と ϕ_B が存在しているものとする。熱平衡状態で 2 つの系の化学ポテンシャルが互いに等しいことから、それぞれの系の粒子密度 $n = N/V$ は $e^{-\beta\phi}$ に比例する。したがって、次の式が成り立つ。

$$\frac{n_A}{n_B} = e^{\beta(\phi_B - \phi_A)} \quad (4.22)$$

つまり、ポテンシャルの低い方に粒子が集まり、濃度が高くなることを示す。

次に、系に含まれる粒子間の平均距離を用い、式 (4.19) を書き換えてみる。次式に従って定義される、粒子 1 個当たりの体積 V/N を持つ球の直径 ℓ は、ほぼ粒子間の平均距離に等しいと見なせる。さらにこの ℓ を用いて温度の尺度 T_0 を、次式に従って定義する。

$$\frac{4\pi}{3} \left(\frac{\ell}{2}\right)^3 = \frac{V}{N}, \quad \frac{h^2}{2m\ell^2} = \frac{3}{2} k_B T_0 \quad (4.23)$$

この T_0 は、波長が ℓ に対応する運動量 $p = h/\ell$ を持つ粒子の運動エネルギーを、エネルギー等分配則に従って温度の単位で表したものである。これらの定義を用い、化学ポテンシャルの温度依存性は熱・プロイ波長 $\lambda_T = \sqrt{3h^2/(mk_B T)}$ 、または規格化した温度 $t = T/T_0$ の関数として次式のように表される（計算結果は図 20 を参照）。

$$\begin{aligned}e^{\beta\mu} &= \frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \left(\frac{\lambda_T}{\ell}\right)^3 = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2} \\ \frac{\mu}{k_B T_0} &= t \left[\log \frac{3}{4\pi} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} - \frac{3}{2} \log(t) \right], \quad (t = T/T_0)\end{aligned}\quad (4.24)$$

ただし、ポテンシャルについては $\phi = 0$ と置いた。古典力学的な取扱いが許されるのは $T_0/T \ll 1$ が成り立つときである。つまり、この場合には $e^{\beta\mu} \ll 1$ が成り立つことから化学ポテンシャルは負の値をもち、その絶対値は温度の低下とともに減少する。

4.5.2 理想気体についての別解

前節でのグランドカノニカルアンサンブルの分配関数の求め方は、粒子数が N であるカノニカルアンサンブルについての分配関数 Z_N があらかじめ求まっていることが前提であった。この節

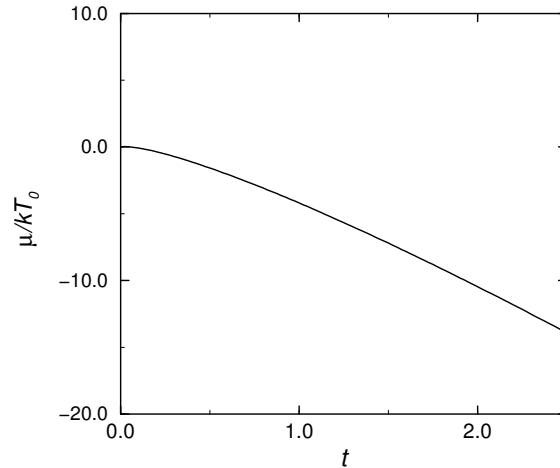


図 20: 理想気体の化学ポテンシャルの温度依存性

では、分配関数 Z_G を直接求める方法について説明する。ただし、粒子数が変化する場合の取扱いとなるため、これまでとは少し違った考え方が必要となる。

同じ種類の粒子だけが含まれ、その粒子数が変化する場合の系の状態は、位相空間におけるいろいろな運動量と座標の値を持つ粒子の数を指定することによって決まる。つまり、系に含まれる粒子がどの位置にあり、どのような運動量を持つかを問題にするのではなく、座標 (r, p) で指定される状態の方をむしろ問題とし、その粒子数を指定することによって系の状態を表そうとするものである。粒子数だけを問題にすることは、粒子が互いに区別がつかないことから生ずる制約が、自動的に取り込まれているという利点がある。

まず、座標と運動量が (r, p) の値で指定される状態についての分配関数を考えてみる。粒子間の相互作用が無視できる理想気体の場合には、位相空間内のそれぞれの状態が互いにほぼ独立であると考えられる。また、粒子密度も希薄であり、この状態に見出す粒子数は 0 か 1 の場合だけを考えればよい。したがって定義より、この状態の分配関数は次の式を用いて表される。

$$z(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \simeq 1 + e^{-\beta(p^2/2m - \mu)} \quad (4.25)$$

粒子密度が低い場合には、一般に $e^{\beta\mu} \ll 1$ が成り立つことからこの近似が成り立つことがわかる。系全体の分配関数は、位相空間の各点、つまりそれぞれの座標 \mathbf{r} と運動量 \mathbf{p} の値に対して定義される上の分配関数 (4.25) の積として与えられる。

$$\begin{aligned} Z_G &= \prod_{\mathbf{r}, \mathbf{p}} z(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \prod_{\mathbf{r}, \mathbf{p}} e^{\log z(\mathbf{r}, \mathbf{p})} = \exp \left[\frac{1}{h^3} \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \log z(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \right] \\ &= \exp \left[\frac{V e^{\beta\mu}}{h^3} \int d\mathbf{p} e^{-\beta p^2/2m} \right] = \exp \left[\frac{V e^{\beta\mu}}{h^3} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right] \end{aligned} \quad (4.26)$$

ただし、 $\log z(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ についての次の近似と、指数関数の積について成り立つ次の関係を用いた。

$$\begin{aligned} \log z(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \log[1 + e^{-\beta(p^2/2m - \mu)}] \simeq e^{-\beta(p^2/2m - \mu)} \\ \prod_i \exp(A_i) &= \exp \left(\sum_i A_i \right) \end{aligned} \quad (4.27)$$

式 (4.26) の座標と運動量の積分であられる $1/h^3$ の値は、量子補正を表す。すでに得られた (4.17) と、全く等しい結果が得られた。

化学ポテンシャル μ と粒子密度 N/V との間に成り立つ関係式 (4.19) を利用すると、カノニカルアンサンブルで求めた理想気体の場合の自由エネルギー (3.53) は、化学ポテンシャルを用いて次の形に表すことができる。

$$F = -\frac{N}{\beta} \left\{ \log \left[\frac{V}{N} \left(\frac{2\pi m}{\beta \hbar^2} \right)^{3/2} \right] + 1 \right\} = -Nk_B T \left[\log e^{-\mu/k_B T} + 1 \right] \quad (4.28)$$

$$= N\mu - Nk_B T$$

さらに状態方程式 $Nk_B T = pV$ を用い、次の関係が成り立つこともわかる。

$$F + pV = N\mu \quad (4.29)$$

$F + pV$ が $N\mu$ と等しいというこの結果は、理想気体の場合に限らず一般に成り立つことが知られている。後で触れる Gibbs のポテンシャルに関係がある。

4.5.3 調和振動子の集合

温度が T で、化学ポテンシャルが μ の熱浴と平衡状態にある調和振動子の系の熱力学的性質も、以下のように求めることができる。式 (3.58) によれば、角周波数 ω の N 個の調和振動子から成る系の分配関数 Z_N が次のように与えられる。

$$Z_N = \left(\frac{1}{\beta \hbar \omega} \right)^N \quad (4.30)$$

これを利用して、大きな分配関数は次のように求められる。

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \left(\frac{\lambda}{\beta \hbar \omega} \right)^N = \frac{1}{1 - \frac{\lambda}{\beta \hbar \omega}} \simeq \exp \left(\frac{\lambda}{\beta \hbar \omega} \right) \quad (4.31)$$

ただし、 $\lambda = e^{\beta \mu}$ とおいた。理想気体の場合と同様に、この結果を直接求めることもできる。(4.8) 式から、化学ポテンシャルについての次の関係式が得られる。

$$N = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_G}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta^2 \hbar \omega} \frac{\partial \lambda}{\partial \mu} = \frac{\lambda}{\beta \hbar \omega} = \frac{k_B T}{\hbar \omega} e^{\mu/k_B T} \quad (4.32)$$

一方、変数 β についての偏微分から次の結果が得られる。

$$\frac{\partial \ln Z_G}{\partial \beta} = -\frac{\lambda}{\beta^2 \hbar \omega} + \frac{1}{\beta \hbar \omega} \frac{\partial \lambda}{\partial \beta} = -\frac{N}{\beta} + \mu N \quad (4.33)$$

したがって、内部エネルギーが次のように求まる。

$$E = \left(\frac{\mu}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} - \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_G = \mu N - (\mu N - N/\beta) = Nk_B T \quad (4.34)$$

カノニカルアンサンブルを用いた場合と同じ結果が得られる。

4.5.4 Langmuir の等温吸着式

気相と熱平衡状態にある固体の表面上には、気体粒子が一般に存在する。これは吸着 (Adsorption) 現象と呼ばれている。固体表面上の気体粒子の吸着の問題を、この節では次のような簡単なモデルを用いて取り扱ってみる。

1. 固体表面上には、 N_0 個の気体粒子を吸着できる場所 (吸着点) が存在すると仮定する。
2. 各吸着点は互いに相互作用が無視でき、独立であると見なせる。
つまり、ある吸着点に粒子が吸着しているかどうかは、その隣の吸着点に何ら影響を及ぼすことはないとする。
3. 個々の吸着点は気体粒子を 1 個だけ吸着可能であり、吸着によるエネルギーの減少は $-\varepsilon$ ($\varepsilon > 0$) で与えられるものとする。

気体と固体表面上の吸着点からなる系のどちらも粒子数が変化する。つまり、これらはグランドカノニカルアンサンブルとして取り扱うことができる。これら 2 つの系は、温度 T と化学ポテンシャル μ の値が互いに等しい時に平衡状態が達成される。

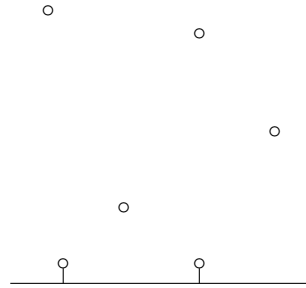


図 21: 固体表面上への気体粒子の吸着

まず吸着点が存在する固体表面の系の分配関数を、次のように求めることができる。

$$Z_G^{ad} = [1 + \lambda e^{\beta\varepsilon}]^{N_0}, \quad \lambda = e^{\beta\mu} \quad (4.35)$$

1 個の吸着点についての分配関数が、 $1 + e^{-\beta(-\varepsilon-\mu)}$ 、の値で与えられることからこの結果が導かれる。(4.8) を利用し、平均の吸着粒子数 N_{ad} を次式のように求めることができる。

$$N_{ad} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z_G^{ad}}{\partial \mu} = \frac{N_0 \lambda e^{\beta\varepsilon}}{1 + \lambda e^{\beta\varepsilon}} \quad (4.36)$$

一方 (4.19) によれば、 N 個の粒子が含まれる体積 V を占める気体の化学ポテンシャル μ は、気体の圧力と次の関係がある。

$$\lambda = \frac{N}{V} \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{3/2} = \frac{p}{kT} \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m} \right)^{3/2} \quad (4.37)$$

固体表面と気体の化学ポテンシャルが互いに等しいという条件を用い、(4.37) の λ の値を (4.36) に代入すれば、次式のように固体表面の被覆率 $\theta = N_{ad}/N_0$ の値が圧力 p の関数として表される。

$$\theta = \frac{p}{p + p_0(T)}, \quad p_0(T) = k_B T e^{-\beta\varepsilon} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2} \quad (4.38)$$

この式は、Langmuir の等温吸着式と呼ばれている。圧力が低く真空に近い場合には θ は圧力に比例し、その係数は温度決まる $1/p_0(T)$ で与えられる。また、 $p_0(T)$ に比べて十分高い圧力では、 θ は飽和し、1 の値に近づくこともわかる。

式 (4.36) の結果は、次のように考えて求めることもできる。まず、固体表面に N_{ad} 個に吸着粒子が存在する場合のエントロピーが次式で与えられることに着目する。 N_0 個の吸着点の中から N_{ad} 個の吸着箇所を選びだす確率の自然対数によってエントロピーが求められるからである。

$$S(N_{ad}) = k_B \log \left[\frac{N_0!}{(N_0 - N_{ad})! N_{ad}!} \right] \quad (4.39)$$

$$= k_B [N_0 \log N_0 - (N_0 - N_{ad}) \log(N_0 - N_{ad}) - N_{ad} \log N_{ad}]$$

このエントロピーの変数 N_{ad} についての微係数は、次のように求められる。

$$\frac{\partial S(N_{ad})}{\partial N_{ad}} = k_B [\log(N_0 - N_{ad}) - \log N_{ad}] \quad (4.40)$$

また、化学ポテンシャルの定義 (4.3) を用いて温度が一定の条件でのエントロピーの N_{ad} 微分が次のように与えられることがわかる。

$$\left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_T = \frac{\partial S}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial N} + \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_E = \frac{1}{T} (-\varepsilon - \mu) \quad (4.41)$$

上の (4.40) と (4.41) が等しいとおくことによって (4.36) が導かれる。この固体表面の吸着点についてのエントロピーの例は、エントロピーの粒子数依存性がどのように得られるかについてのわかりやすい例と考えられる。

4.6 Gibbs の自由エネルギー

体積が変化する 2 つの系を熱的に接触させたとき、両方の系の温度と圧力が同一の値になったとき熱平衡状態が達成されることについてすでに説明した。これまでは体積が一定の系を考えてきたが、ここでは圧力が一定の値をもつような熱浴と平衡状態にある系の統計的な性質を調べてみよう。つまり、対象となる系の体積は変化すると考えられる (図 22 を参照)。このような系の統計的な母集団としてのアンサンブルを考えることができる。これまでの議論にしたがえば、エネルギーと体積がそれぞれ E, V の値をもつこのアンサンブルに含まれる系を見いだす確率を求めることができる。

熱浴と対象とする系の両方合わせた全体の系がマイクロカノニカルアンサンブルと見なせると考えよう。熱浴についてのエネルギーと体積の値を E_r, V_r とおけば、全系のエネルギーと体積 E_t, V_t は、2 つの系のそれぞれの値の和として次のように表される。

$$E_t = E + E_r, \quad V_t = V + V_r \quad (4.42)$$

これらは一定の値に保たれる。熱浴について、エネルギーと体積がそれぞれ E_r, V_r の値をもつ場合の状態数がエントロピーを用いて次のように与えられているものとする。

$$\Omega_r = \exp [S_r(E_r, V_r)/k] \quad (4.43)$$

エネルギー E 、体積 V をもつ系を見いだす確率 $p(E, V)$ はこの熱浴の状態数に比例すると考えられ、次のように与えられる。

$$p(E, V) \propto \exp [S_r(E_t - E, V_t - V)/k]$$

$$\propto \exp \left[-\frac{E}{k} \frac{\partial S_r}{\partial E} - \frac{V}{k} \frac{\partial S_r}{\partial V} \right] = \exp [-\beta(E + pV)] \quad (4.44)$$

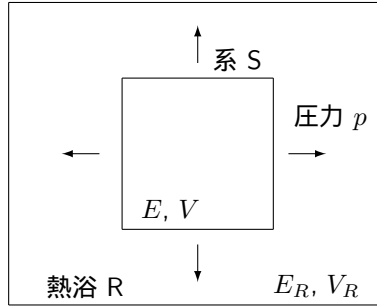


図 22: 圧力一定の熱浴と平衡状態にある系

この確率に現れる p は熱浴の圧力を表す。

これまでと同様に、圧力一定の熱浴と平衡状態にある系についての分配関数を定義することができる。エネルギーと体積に関する状態密度関数を用いてこれは次のように表すことができる。

$$Z = \int dV dE \exp[-\beta(E + pV - TS(E, V))] \quad (4.45)$$

この積分を被積分関数の最大値の値で評価することにより、次の結果が得られる。

$$Z \sim \exp[-\beta G(T, p)] \quad (4.46)$$

上の式に現れる関数 $G(T, p)$ は Helmholtz の自由エネルギーと次の関係で結ばれている熱力学関数である。

$$G(T, p) = E + pV - TS(E, V) = F(T, V) + pV \quad (4.47)$$

ただし、エネルギーと体積の極値の値は次の条件から決まるものとする。

$$\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S(E, V)}{\partial V} = \frac{p}{T} \quad (4.48)$$

Helmholtz の自由エネルギーを用いて定義した温度と圧力の関数である $G(T, p)$ は Gibbs の自由エネルギーと呼ばれている。定義から明らかなように、温度 T 、圧力 p の熱浴と接する系は、Gibbs の自由エネルギーが極小となるときに熱平衡状態が達成される。Helmholtz の自由エネルギーの体積に関する導関数の性質を利用すると、Gibbs の自由エネルギーに対する圧力依存性として次の関係が導かれる。

$$\frac{\partial G}{\partial p} = \left(\frac{\partial F}{\partial V} + p \right) \frac{\partial V}{\partial p} + V = V \quad (4.49)$$

また、Helmholtz の自由エネルギーの粒子数依存性から、次の関係が成り立つこともわかる。

$$\frac{\partial G}{\partial N} = \left(\frac{\partial F}{\partial V} + p \right) \frac{\partial V}{\partial N} + \frac{\partial F}{\partial N} = \mu \quad (4.50)$$

理想気体の場合について、Gibbs の自由エネルギーが $N\mu$ で与えられることを導いた。この関係は次のようにして、一般的に成り立つことを示すことができる。Gibbs の自由エネルギーの独立変数のうち、系に含まれる粒子数だけが系の大きさに関する変数である。また、Gibbs の自由エネ

ルギー自身系のサイズに比例する Extensive な量であることから、任意のパラメータ ξ に対し次のような関係が成り立つ。

$$G(T, p, \xi N) = \xi G(T, p, N) \quad (4.51)$$

この両辺を ξ で微分した後に $\xi = 1$ とおくことにより、 G の N に関する次の微分方程式を得ることができる。

$$N \frac{\partial G(T, p, N)}{\partial N} = G(T, p, N) \quad (4.52)$$

この微分方程式の一般解として関数 G は次のように表すことができる。

$$G(T, p, N) = g(T, p)N \quad (4.53)$$

ここで、 N の比例係数 $g(T, p)$ は N に依存しない係数である。この式と (4.50) の Gibbs の自由エネルギーの N に関する導関数とを比較することにより次の結果が導かれる。

$$G(T, p, N) = N\mu(T, p) \quad (4.54)$$

複数の粒子 α を含む系に対してもこの結果を拡張することができ、その場合には Gibbs の自由エネルギーは各粒子についての次のような和として与えられる。

$$G(T, p, N) = \sum_{\alpha} N_{\alpha} \mu_{\alpha} \quad (4.55)$$

ヘルムホルツの自由エネルギーとギブスの自由エネルギーとの関係 (4.47) と上の関係の両方を用いることによって、大きな分配関数 Z_G が次のように表されることもわかる。

$$-\frac{1}{\beta} \ln Z_G = F - \mu N = G - pV + \mu N = -pV \quad (4.56)$$

4.7 ルジャンドル変換

独立変数の異なるヘルムホルツの自由エネルギーとギブスの自由エネルギーとの関係を一般的な関数の間の数学的な変換と捉えることができる。いま x, y, z, \dots を独立変数とする熱力学関数 $F(x, y, z, \dots)$ を考えてみよう。この関数の全微分が次のように与えられているものとする。

$$dF(x, y, z, \dots) = Xdx + Ydy + Zdz + \dots \quad (4.57)$$

偏微分係数 X, Y, Z, \dots は、独立変数 x, y, z, \dots についての関数である。

$$X(x, y, z, \dots) = \frac{\partial F}{\partial x}, \quad Y(x, y, z, \dots) = \frac{\partial F}{\partial y}, \dots \quad (4.58)$$

このとき、関数 F から次のようにして新たな変数 X, Y, Z, \dots を独立変数とする関数 $G(X, Y, Z, \dots)$ を次のように定義することができる。

$$G(X, Y, Z, \dots) = F(x, y, z, \dots) - Xx - Yy - Zz - \dots \quad (4.59)$$

ただし、(4.58) を利用して右辺に表れる変数 x, y, z, \dots はすべて新たな変数を用いて消去するものとする。この関数 F から G の変換のことをルジャンドル変換と呼ぶ。変換によって得られた関数 G の全微分は次のように表される。

$$dG(X, Y, Z, \dots) = -xdX - ydY - zdZ - \dots \quad (4.60)$$

この式が成り立つことは次のようにして証明することができる。例えば、(4.59) の右辺の X に関する偏微分は次のように求められる。

$$\begin{aligned}\frac{\partial G}{\partial X} &= -x + \left(\frac{\partial F}{\partial x} - X\right) \frac{\partial x}{\partial X} + \left(\frac{\partial F}{\partial y} - Y\right) \frac{\partial y}{\partial X} + \left(\frac{\partial F}{\partial z} - Z\right) \frac{\partial z}{\partial X} + \cdots \\ &= -x\end{aligned}\quad (4.61)$$

この 1 行目の式の右辺の第 2 項以降は (4.58) の関係が成り立つことからすべてゼロとなり上の結果が成り立つ。他の変数についても同様である。

関数 $G(X, Y, Z, \dots)$ から、関数 $F(x, y, z, \dots)$ への逆変換も同様に次のように定義することができる。

$$F(x, y, z, \dots) = G(X, Y, Z, \dots) + Xx + Yy + Zz + \cdots \quad (4.62)$$

ただし、右辺の変数 X, Y, \dots はすべて次の関係を利用して新たな変数を用いて消去するものとする。

$$x(X, Y, Z, \dots) = -\frac{\partial G}{\partial X}, \quad y(X, Y, Z, \dots) = -\frac{\partial G}{\partial Y}, \dots \quad (4.63)$$

すでに説明したヘルムホルツの自由エネルギーとギブスの自由エネルギーの間に成り立つ次の関係を見れば、これらが互いにルジャンドル変換の関係にあることがわかる。

$$\begin{aligned}G(T, p, N) &= F(T, V, N) - pV, & \frac{\partial F}{\partial V} &= -p \\ F(T, V, N) &= G(T, p, N) + pV, & \frac{\partial G}{\partial p} &= V\end{aligned}\quad (4.64)$$

5 光についての統計力学

19世紀の終わりから20世紀の初めにかけて、黒体輻射、または空洞輻射の問題は量子力学の形成に大きな役割を果たした。この問題を解決しようとする努力が Planck による輻射公式発見につながり、光量子仮説が生まれるきっかけとなった。黒体輻射の問題は、ある温度 T に保たれた容器（空洞）内に存在し、熱平衡状態にある光に関するものである。つまりこれは熱力学や統計力学の問題である。そこでこの節では、これまで説明してきた古典統計力学をこの系に適用し、この黒体輻射の問題に関する系の熱力学的な性質を調べることにする。ただし、古典統計力学の応用の観点から問題を取り扱うことを主な目的とし、説明については歴史的な順序にあまり拘らないことにする。例えば以下の説明では、粒子性と波動性の2つの異なる立場から光について統計力学を適用してみるが、光の粒子性は、Planck の輻射公式の発見や Einstein の光量子仮説が基になり、むしろ後でわかったことである。¹

量子力学では、すべての粒子は波動性と粒子性の一見相反する性質を併せ持つと考えられている。量子力学の成立以前には、光はよく知られているように電磁波の一種であり、Maxwell の方程式によって記述される波動であると考えられていた。一方で Einstein によれば、光は粒子（光量子、または光子と呼ぶ）と見なすことができる。粒子と考えた場合のエネルギーと運動量の関係、また、波動と考えた場合の波長 λ と周波数 ν の間に次の関係が成り立つ（ c は光速を表す）。

$$\varepsilon(p) = cp, \quad \nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (\text{または}, c = \lambda\nu) \quad (5.1)$$

波動性と粒子性間の対応関係として、エネルギーと周波数、運動量と波長の間には次の式が成り立つ。

$$\varepsilon(p) = h\nu = \hbar\omega, \quad p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (5.2)$$

熱平衡状態にある空洞内の光を粒子と波動という2つの異なるとらえ方をし、それぞれの立場から統計力学を適用することは、次のような問題を考えることになる。

1. 温度が T の熱浴と平衡状態にある理想光子ガス – 光の粒子性を仮定し、この系を光量子という粒子からなる理想気体と考えて、その性質を統計力学的に調べる。
2. いろいろな周波数をもつ波動の集合と考えられる系 – 光の波動性を仮定すると、光の空間的な伝播に伴う電界や磁界の運動は、ある種の調和振動子とみなすことができる。つまり、この系を調和振動子の集合と考えることができる。

5.1 光子ガスの統計力学

まず最初に光を粒子（光子）の集まりと考え、この系に統計力学を適用しその熱力学的な性質を調べてみよう。つまり理想光子ガスを統計力学的に取り扱ってみよう。この系のハミルトニアンは各粒子についての (5.1) に示したエネルギーの和として次のように与えられる。

$$H = \sum_i cp_i \quad (5.3)$$

温度が T の熱浴と平衡状態にある体積 V の容器に含まれる N 個の光子から成る系に対する分配関数は、定義から次のように求められる。

$$Z = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int \prod_i d^3p_i \exp[-\beta H] = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left[\frac{8\pi}{(\beta c)^3} \right]^N \quad (5.4)$$

¹ニュートンの時代にも光の粒子性と波動性の論争があったが、19世紀の終わりには光は波動であると信じられていた。

この分配関数を用いて Helmholtz の自由エネルギー $F(T, V, N)$ は次のように求まる。

$$F = -\frac{N}{\beta} \left[\ln \frac{V}{N} + 1 + \ln \frac{8\pi}{(\beta ch)^3} \right] \quad (5.5)$$

参考: 式 (5.4) に現れる、ある 1 個の光子の運動量に関する積分は、以下のように運動量についての極座標表示を用いて求めることができる。

$$\begin{aligned} \int e^{-\beta cp} d\mathbf{p} &= 4\pi \int_0^\infty p^2 e^{-\beta cp} dp, \\ \int_0^\infty p^2 e^{-\lambda p} dp &= \left(-\frac{\partial}{\partial \lambda} \right)^2 \int_0^\infty e^{-\lambda p} dp = \frac{\partial^2}{\partial \lambda^2} \left(\frac{1}{\lambda} \right) = \frac{2}{\lambda^3} \end{aligned}$$

電磁気学によれば、光には電界や磁界の振動の方向に応じて 2 つの分極 (偏光) の自由度があることが知られている。これは、異なる 2 種類の光の粒子が存在することに対応する。この自由度を考慮すると、容器内に偏光の異なる光子が $N/2$ 個ずつ合計 N 個存在すると考えなくてはならない。つまり単一の粒子だけ含むと考えると導いた上の分配関数や自由エネルギーは次のように混合気体の場合の式に修正が必要である。

$$Z = \frac{V^N}{(N/2)!(N/2)!h^{3N}} \left[\frac{8\pi}{(\beta c)^3} \right]^N, \quad F = -\frac{N}{\beta} \left[\ln \frac{2V}{N} + 1 + \ln \frac{8\pi}{(\beta ch)^3} \right] \quad (5.6)$$

これらの結果から光子ガスの内部エネルギー E と圧力 p に関する次の結果が得られる。

$$E = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{\beta} = 3Nk_B T, \quad p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N}{\beta} \frac{1}{V} = \frac{Nk_B T}{V} = \frac{E}{3V} \quad (5.7)$$

この系の圧力 p が平均の内部エネルギー密度 E/V の $1/3$ で与えられる結果は、(5.1) に示されているように光子の場合の分散関係 (エネルギーと運動量との関係) が運動量 p に比例することによるものである。エネルギーが運動量の 2 乗 p^2 に比例する理想気体の場合にはこの係数の値は $2/3$ になる。

通常の気体の場合と異なり、光の場合はその粒子数は一定でなく自由に变化できる。すでに説明したように、粒子数が自由に变化する系の平均の粒子数 N は自由エネルギーの極値を与える条件から決まり、これは系の化学ポテンシャルの値がゼロであることに対応する。(5.6) で求めた自由エネルギー F の N に関する極値の条件から、光量子数をきめるための次の式が導かれる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial N} &= -\frac{1}{\beta} \left[\log \frac{2V}{N} + 1 + \log \frac{8\pi}{(\beta ch)^3} \right] + \frac{N}{\beta} \frac{1}{N} = -\frac{1}{\beta} \left[\log \frac{2V}{N} + \log \frac{8\pi}{(\beta ch)^3} \right] = 0 \\ \therefore \log \frac{2V}{N} + \log \frac{8\pi}{(\beta ch)^3} &= 0 \end{aligned} \quad (5.8)$$

つまり、容器内に含まれる平均の光子数が、温度の関数として次のように与えられる。

$$\frac{N}{V} = 2 \frac{8\pi}{(\beta ch)^3} = 16\pi \left(\frac{k_B T}{ch} \right)^3 \quad (5.9)$$

この式に現れる ch の値は、周波数 ν を用いて $(c/\nu) \cdot h\nu$ と表され、エネルギーと長さの積と等しい単位をもつ。上の (5.9) の結果と内部エネルギーについての (5.7) 式とを組み合わせることにより、内部エネルギーの温度依存性として次の式が得られる。

$$\frac{E}{V} = \frac{48\pi k_B^4}{(ch)^3} T^4 \quad (5.10)$$

内部エネルギーの温度依存性が絶対温度の 4 乗に比例するこの結果は、Stefan-Boltzmann の法則として知られている。これと同様な結果を量子統計力学を用いて導くことができるが、その場合の T^4 の係数の値は少し異なる。

光子密度についての (5.9) の結果を用い、光子間の平均距離の目安を求めることもできる。1 個当たりの光子が半径 $\ell/2$ の球の体積を占めると考えると、 $V/N = 4\pi(\ell/2)^3/3$ が成り立つ。したがって、距離 ℓ の温度依存性が次のように得られる。

$$\ell(T) = \left(\frac{3}{8\pi^2} \right)^{1/3} \frac{ch}{k_B T} \quad (5.11)$$

つまり温度の低下に伴い粒子数が減少し、光子間の平均距離が温度に反比例して増大する。

理想気体の場合と同様に、気体粒子の速度分布に対応する関数をこの場合にも導くことができる。ただし今の場合には光の速度、つまり光速が一定であるため、文字通りの速度分布は定義できない。その代わりに運動量分布を考えることにする。光子の運動量分布関数 $f(\mathbf{p})$ を、運動量 (p_x, p_y, p_z) の近傍の微少な体積 $\delta p_x \delta p_y \delta p_z$ の中に光子を見出す確率が $f(\mathbf{p}) \delta p_x \delta p_y \delta p_z$ で与えられるものとして定義する。Maxwell-Boltzmann の速度分布の導出のしかたを思い出してもらえばわかるように、光子の場合の分布関数 $f(\mathbf{p})$ は次のボルツマン因子に比例する。

$$f(\mathbf{p}) \propto \exp[-cp/k_B T], \quad p = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)^{1/2} \quad (5.12)$$

運動量を極座標表示し、その角度方向についての積分を実行して得られる運動量の大きさの値に関する分布関数、つまり運動量の大きさが p から $p + dp$ の範囲に含まれる光子を見出す確率が $\rho(p)dp$ で与えられるとして位相空間の分布密度 $\rho(p)$ を定義する。その場合、この関数は次のように表される。

$$\rho(p) = \frac{8\pi V}{h^3} p^2 \exp[-cp/k_B T] \quad (5.13)$$

この式に現れる係数は、上の分布密度をすべての p の値、つまり 0 から ∞ までの範囲で積分した値が (5.9) に等しくなるという規格化の条件を用いて決めた。つまり、温度 T のときの平均光子数の結果はこの分布関数を用いて再現することもできる。光の運動量 p と角周波数 ω との関係 ($\hbar\omega = cp$) を用いると、上の式は周波数分布についての次の形に表すこともできる。

$$\rho(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} \exp[-\hbar\omega/k_B T] \quad (5.14)$$

ただし、 $\rho(p)dp = \rho(\omega)d\omega$, $dp = (\hbar/c)d\omega$ が成り立つことを用いた。周波数 ω の光子はエネルギー $\hbar\omega$ のエネルギーをもつことから、この結果は、容器内に含まれる光子のエネルギー密度の周波数依存性 $u(\omega)$ が、次の式で与えられることを意味する。

$$u(\omega) = \hbar\omega\rho(\omega) = \frac{V\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \exp[-\hbar\omega/k_B T] \quad (5.15)$$

この式は Wien (1896) によって実験的に確かめられたことから Wien の法則と呼ばれている。この式を全周波数に渡って積分することにより Stefan-Boltzmann の公式が得られる。この説明からもわかるように、Wien の輻射公式が成り立つことは、光の粒子性を支持するものと考えられる。

5.2 波動の描像による統計力学

電磁波である光が Maxwell の方程式で記述されることからわかるように、光は波の性質をもつ。波長 λ の光の波は、(5.1) と (5.2) によれば $\omega = cp/\hbar = 2\pi c/\lambda$ の周波数で振動する調和振動

子と見なすことができる。すでに示したように温度 T の熱浴と平衡状態にある調和振動子の古典的な取扱により、調和振動子 1 個当たりの平均エネルギーが $k_B T$ で与えられることがわかっている。その結果を利用することにより、この波動の描像に基づきながらある体積 V の中に含まれる光のエネルギー密度を求めてみよう。

まず、一辺の長さが L である体積 $V = L^3$ の中に含まれる光の固有振動の数について調べてみよう。電磁波の振幅が容器の壁でゼロになるという境界条件を考えると、容器の辺に沿って進む光の波長 λ は次のように表されることがわかる。

$$\lambda = 2L/n, \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (5.16)$$

光の半波長の整数倍が容器の辺の長さに一致する必要があるためである。単位長さ当りに含まれる波の数を表す波数 k を波長 λ を用いて $2\pi/\lambda$ によって定義すると、上の波長に関する条件は容器の辺に沿った波数の各成分 (k_x, k_y, k_z) (ただし、すべての k_μ の値は正) についての次の条件に等しい。

$$k_x = \frac{n_x \pi}{L}, \quad k_y = \frac{n_y \pi}{L}, \quad k_z = \frac{n_z \pi}{L} \quad (5.17)$$

ただし n_x, n_y, n_z は正の整数である。波数空間で可能な固有振動を考えると、微小な体積 $(\pi/L)^3$ 当り 1 個の振動モードが可能である。さらに光には 2 つの偏光の自由度があることを考慮すると、波数の大きさが k から $k + \delta k$ までの範囲にある体積 $4\pi k^2 dk/8$ (すべての波数 k_μ が正であることから 8 で割ってある) の内部に見い出される固有振動数の個数が $\rho(k)dk$ で与えられるものとして分布密度 $\rho(k)$ を定義すると、関数 $\rho(k)$ は次のように与えられる。

$$\rho(k)dk = \frac{1}{(\pi/L)^3} 2 \frac{4\pi k^2}{8} dk = \frac{V}{\pi^2} k^2 dk, \quad \rho(k) = \frac{V}{\pi^2} k^2 \quad (5.18)$$

ここで再び量子力学的な取扱との対応について考えてみる。量子力学における不確定原理によれば、すべての状態についての和は波数に関する積分を行うだけで十分である。一方これを古典的に考え、位相空間における積分の形で表そうとすると、この積分は空間座標と運動量の両方についての積分になる。体積 V が空間座標についての積分で表されることを考えると、(5.18) の密度関数についての結果は古典的な位相空間の積分の形として次のように表すことができる。

$$\frac{V}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} = \frac{V}{2\pi^2} \int k^2 dk = \frac{1}{h^3} \int dr \int dp \quad (5.19)$$

ただし、偏光の自由度を除くために 2 で割り、波数と運動量の間ド・ブロイの関係 $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ が成り立つことを利用した。古典的な取り扱いに対する量子補正として、一組の座標と共役運動量についての位相空間における積分を h で割る必要があることをすでに指摘したが、上の対応関係がその理由を説明している。

固有振動の自由度のそれぞれがエネルギーに対して kT の寄与を及ぼすことと、固有振動モードの分布密度についての (5.18) 式から波数空間におけるエネルギー密度関数を求めることができる。さらに $\omega = ck$ の関係を用いて周波数に関する分布密度 $\rho(\omega) = \rho(k)(dk/d\omega)$ に変換すれば、輻射のエネルギー密度 $u(\omega)$ が次のように求まる。

$$\rho(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3}, \quad \therefore u(\omega) = k_B T \rho(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T \quad (5.20)$$

この式は Rayleigh-Jeans の法則として知られ、低周波の光つまり、波長の長い光の統計的なふるまいをよく説明できることがわかっている。

5.3 Planck の輻射公式と光量子仮説

光の波動性に基づく Reyleigh-Jeans の法則 (5.20) による光のエネルギー密度の式は、すべての周波数について積分して得られるエネルギーが発散するという明らかな欠点がある。(温度と比較して) エネルギーが高い光について特にこの式は不都合があると考えられる。一方で、光の粒子性の描像に基づく Wien の式は、エネルギーの高い領域における光の統計的な性質をよく記述する。空洞内の光のエネルギー密度に関し、その当時に成り立つことが知られていた 2 つの式 (5.15) と (5.20) は、以下のように表される。

$$u(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} \times \begin{cases} \hbar\omega e^{-\hbar\omega/k_B T}, & \text{高周波領域} \\ k_B T, & \text{低周波領域} \end{cases} \quad (5.21)$$

ここで無次元のパラメータ $x = \hbar\omega/k_B T$ を導入すれば、上の (5.21) を次の 1 つの式にまとめることができる。

$$u(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} k_B T f(\hbar\omega/k_B T) \quad (5.22)$$

ただし、変数 x に関する関数 $f(x)$ を導入した。(5.11) で定義した粒子間距離 $\ell(T)$ を用い、変数 x を次のように表すこともできる。

$$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} = \frac{ch}{\lambda k_B T} = \left(\frac{8\pi^2}{3}\right)^{1/3} \frac{\ell(T)}{\lambda} \quad (5.23)$$

その場合、変数 x の値の大小と、エネルギーや温度領域との関係は表 5 のようにまとめられる。この表を見てわかるように、平均の光子間距離に比べてド・ブロイ波長が十分短い場合に粒子性が

粒子性、波動性	エネルギー領域	温度領域	x の大小	粒子間距離と波長
粒子性	高エネルギー極限	高温	$x \gg 1$	$\ell(T) \gg \lambda$
波動性	低エネルギー極限	低温	$x \ll 1$	$\ell(T) \ll \lambda$

表 5: 粒子性、波動性に対応するエネルギー、温度領域

成り立ち、波動性が成り立つのはその逆の場合である。

式 (5.22) で定義した関数 $f(x)$ として、 $x \ll 1$ が成り立つ場合に定数 1 の値となり、 $x \gg 1$ が成り立つ場合に $x e^{-x}$ によって表される適当な関数を仮定すれば、ひとつの関数を用いて 2 つの法則を同時に表すことができる。プランク (Planck) は、この関数 $f(x)$ を次式のように仮定することにより、2 つの輻射式を補間することに成功した。

$$u(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (5.24)$$

図 23 に、関数 $\pi^2 u(\omega)(k_B T/\hbar c)^3/V$ を $x = \hbar\omega/k_B T$ の値に対してプロットした結果を参考に示す。プランクが考えた輻射式はすべての周波数領域で実験とよく一致することがわかっている。プランク自身は、2 つの異なる領域で成り立つ式をうまく内挿することによってこの式を導いたが、現在ではこれが正しい式であることがわかっている。

このように、2 つの領域で成り立つ式の内挿によって得られた輻射式を、Planck はさらに次のように解釈しようとした。まず、(5.24) が次のような展開式で表されることに着目した。

$$u(\omega) = \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3} \sum_{n=0}^{\infty} (n\hbar\omega) e^{-n\hbar\omega/k_B T} \quad (5.25)$$

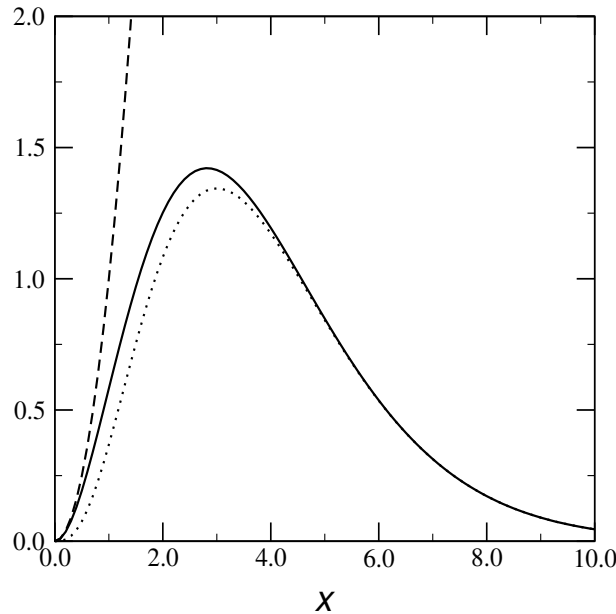


図 23: プランクの輻射式 (実線): 点線は Wien の式、破線は Rayleigh-Jeans の式を表す

この式は次のことを意味するものと考えられる。つまり、ある周波数 ω の光に対応する振動子の強度、つまりエネルギーが連続的な値をとるのではなく、ある最小のエネルギー単位 $\hbar\omega$ の整数倍である、離散的な値しか取り得ないように考えられるのではないか。例えば、周波数 ω の光のエネルギー ε の値が $\hbar\omega$ の整数倍に限られると仮定し、その分配関数を求めると次のようになる。

$$z = 1 + e^{-\beta\hbar\omega} + e^{-2\beta\hbar\omega} + e^{-3\beta\hbar\omega} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (5.26)$$

この結果を利用して平均エネルギーを計算すると次のようになり、(5.24) の右辺の周波数依存性が導かれる。

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{z} \sum_{n=0}^{\infty} (n\hbar\omega) e^{-n\beta\hbar\omega} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log z = \frac{\partial}{\partial \beta} \log(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \quad (5.27)$$

プランクはこのような推論に基づき、内挿によって得られた輻射式 (5.24) の意味を統計力学的に理解しようすることから光量子の仮説を思いつくに至った。

5.4 古典から量子統計力学へ

量子力学に基づく統計力学を考えるためには、すでに指摘した以下の 2 つの効果を考慮に入れる必要である。

- 状態の波動性
- 粒子の同等性

上の最初の効果は、力学系の状態を精確に決定しようとするとき、量子力学では座標と運動量の両方の値を同時に指定することができないことに関係がある。つまり、不確定性原理に関係する。この量子効果は、1 個の粒子だけが含まれる系においても存在する。力学的な運動量 p に対してド・

ブロイの関係式, $p = h/\lambda$, によって決まる波長 λ を対応させるのは、この効果によるものである。したがって、状態を完全に指定するために用いる自由度は、それぞれの問題に応じて適切に選ぶ必要がある。分配関数の状態和を計算するとき、これまでは座標と運動量の両方の変数に関する積分で表されるとしてきた。最初の効果によれば、これら 2 つの独立変数を用いることは意味がなくなる。第 5.2 節で状態に関する和を求めようとするときに、波数に関する和だけで十分であるとしたことがこの効果に関係する。

2 番目の効果は、複数の粒子が含まれる系の量子力学的な取扱いの際に生ずる問題である。光のエネルギーの周波数分布は、Wien の法則や Rayleigh-Jeans の法則ではなく、プランクの輻射式を用いて記述されることを第 5.3 節で示した。周波数領域によっては波動のように見える場合もあり、粒子的な性質が現れることもある。したがって、波動と粒子のどちらかであると明確に決定することはできない。状況に応じて、異なるように見えると言うしかない。このことは、光以外の一般の物質粒子の場合についても同様に当てはまる。この粒子性と波動性の移り変わりの目安になる条件は、粒子のド・ブロイ波長 λ と粒子間の平均的な距離 $\ell(T)$ が同程度の大きさとなる、 $\lambda \sim \ell(T)$ に対応する。粒子間距離がド・ブロイ波長に比べて大きい、 $\lambda \ll \ell(T)$ が成り立つ場合には、粒子の波動性は無視できる。逆に $\lambda \gg \ell(T)$ が成り立ち、個々の粒子のド・ブロイ波長が互いに重なり合いを生ずる状況では、上の 2 番目の量子力学的な効果が重要となる。

グランドカノニカルアンサンブルの場合の分配関数や自由エネルギーを直接計算しようとする場合に、(5.26) のような粒子数についての和が現れることについてすでに説明した。ただ、古典的な状況では粒子数についての和の最初の 2 項、つまり粒子数が 0 または 1 の場合だけを取り入れるだけでよかった。理想気体の古典的な取り扱いでは、化学ポテンシャル μ が負の大きな値を持つため、微小なパラメータ $e^{\beta\mu}$ の値に関する展開になることが、この近似を正当化する。しかしながら光子ガスの場合には、化学ポテンシャルはゼロであり、 $e^{\beta\mu} = 1$ が成り立つためにこの値を微小なパラメータと見なすことはできない。上に挙げた 2 番目の量子効果は、状態を占有する粒子数が 2 以上になる場合の取り扱いに関係がある。低温で古典的に導かれたエントロピーに不都合が生ずるのもこのような状況に対応する。

5.4.1 ボース粒子とフェルミ粒子

量子力学的な効果による粒子の同等性を統計力学に取り入れようとする場合、第 4.5.2 節におけるグランドカノニカルアンサンブルの分配関数の直接的な計算のしかたが参考になる。その際に、ある状態（ある運動量 p で決まる力学的な状態など）が複数の粒子によって占有される可能性を指摘した。ただし、このような考え方ができる背景に粒子を互いに区別できないという前提があったことを思い出す必要がある。粒子が区別できないとすれば、それぞれの粒子がどのような運動量または波長をもつと考える意味がない。粒子を主とする考えをやめ、むしろ状態の方を主にし、それぞれの状態を占める粒子数の方を問題とする必要がある。

量子力学的な粒子には、状態を占有できる粒子数の違いによって 2 種類に分類されることが知られている。理想気体の場合の (4.25) 式において化学ポテンシャルをゼロとおき、粒子数についての和を 0 から無限まで実行したものが光子の場合の (5.26) 式であると考えられる。このように、任意の数の粒子の占有が許される粒子はボース粒子と呼ばれる。一方、もうひとつのフェルミ粒子の場合には、粒子数が 0 と 1 の 2 つの場合だけに限られる。

詳しい説明は省略したが、このようにして量子効果を取り入れた量子統計力学に基づく取り扱いをすれば、低温においてエントロピーがゼロとならないなどの古典的な取り扱いによって生ずる困

難がすべて解消される。この講義の後に、さらに量子統計力学についてより深く理解しようとする学生に重要と思われるポイントについて簡単に指摘しておく。

- 純粋状態と混合状態

量子力学では、量子力学的な状態について観測した結果得られる物理量に対して確率的な解釈がなされる。一方、すでに説明したように統計力学においても力学に確率的な考えを導入して平均値が求められる。この量子力学的な確率と統計力学的な確率は異なるものであり別個に考える必要がある。この2種類の確率に関して、量子統計力学では「純粋状態」と「混合状態」という考え方が導入されている。

- 密度行列

また、期待値の計算に関連して、「密度行列」という確率密度関数に対応する量子力学的な演算子が導入される。このような量子力学特有の考え方についてまず理解を深めることが重要である。ただし、統計力学の基本的な考え方が両者で異なるわけではない。