

京都大学全学共通科目

『統計物理学』講義ノート

富田博之

(人間・環境学研究科物質関連論講座)

mailto: tomita@phys.h.kyoto-u.ac.jp

(誤りを見つけた方は上記へお知らせください。)

2002年9月初版

2003年1月1.5版

2003年9月2版

2004年2月3版

2005年3月4版

はしがき

この講義で扱う統計力学は、マクロの熱力学とミクロの力学を結びつける強力な手法(の一つ)であり、導かれる種々の関係式は熱力学と逐一両立することが確かめられる。そこでこの両者の関係を信頼することにより、熱力学では具体的に求めることができなかった個々の物質のエントロピーや比熱などの巨視的諸量を、物質の微視的な構造や性質を仮定することにより統計的手段を用いて計算することになる。そして、得られた結果を実際の物質に対する実験結果と比較することにより、物質の微視的構造や性質を探ることができる。これが現代物理学における統計物理学の役割である。

したがってこの講義を受講するためには熱力学の基本概念(熱, 温度, 仕事, エネルギー, エントロピー, 自由エネルギーなど)を理解していることを前提とせざるを得ないが、必ずしも私の前期の熱力学の講義を受講している必要はない。また、熱力学に出てくる偏微分の公式を駆使した熱力学量の中の難しい関係式の導出などはほとんど忘れてしまってもよいだろう。世の中にあれほどやっかいなものはない。あれに比べれば統計力学はよほど素直である。

この種の教科書はもううんざりするほど出版されているが、自分の講義計画にぴったりというものはなかなか見つからない。かといって今さらそこに割り込んで出版し、高い金を払って買ってくれるのは自分の講義の受講生だけというのも格好の悪いものだ。「熱力学講義ノート」とちがって、こちらの方はすでに出版されている[学術図書出版『物理学概論(下)』編:徳岡善助]の担当部分を基礎にした。1冊の十分の一程度の部分を講義で使うために、今さら2,200円以上もする教科書を買いなさいとは言いにくい。かといってそのままコピーして配るわけにもいかないで、思い切って改訂版をWEBで提供することにした。学術図書さんには悪いが未熟故の思わぬミスや勘違いが見つかり、図版をはじめかなりの部分に手を加えたため、全く新しいものとなった。

そういう意味で基本的には初版なので、記号の混乱や誤植, 説明不足や蛇足も多いと思う。講義で強調されたことや黒板に描かれた図, 他の参考書で調べたことなどを補充して受講者自身でノートを完成しないと役には立たないだろう。ただ、半年の講義で話す予定のことはほとんど書かれているからノートの土台にはなる。ただし、議論がやや高度で講義では割愛する予定であっても、自修のために書き加えておいた部分もある。活字が小さい部分や*印をつけた節である。

「熱力学講義ノート」に対して、製本された教科書と違ってこういう形のものなら気楽に書き込みができるという声もあった。その代わりに捨てるのも気楽かもしれない。確かに紙で出版される教科書と違って書く方も、決して手は抜いていないが肩の力は抜くことができた。ギリシャ文字に Ξ (くさい)^{※*}や η (いーた)[※]のようにフリガナをつけるなんて、金を取る教科書では格好悪くてできないだろう。

この版を作成するにあたり中田淳子さん(理学研究科DC)に大変お世話になった。彼女の助力のおかげで作業がはかどったことを心から感謝する。

(1.5版)また、初版に含まれていた多くのミスを、名前は省略するが初年度の受講生数人から指摘していただき、より正確なものにすることが出来た。

目次

1	気体分子運動論	1
1.1	ブラウン運動と分子論	1
1.2	速度分布	2
1.3	気体分子運動論	2
1.4	平均自由行路	5
1.5	準静的仕事と熱	6
1.6	マクスウェル分布	8
1.7	マクスウェル-ボルツマン分布 (1)	12
1.8	ボルツマン方程式と H 定理*	13
2	位相空間	18
2.1	位相空間と代表点の運動	18
2.2	時間平均と統計平均	19
2.3	リウビルの定理	20
2.4	統計的平衡	22
2.5	等確率の原理	23
2.6	力学系*	24
3	ミクロカノニカル集団	27
3.1	マクスウェル-ボルツマン分布 (2)	27
3.2	圧倒的な確からしさ	29
3.3	ボルツマンの関係式	31
3.4	熱力学的量の導出	34
4	カノニカル集団	37
4.1	カノニカル分布	37
4.2	分配関数の方法	39
4.3	エネルギーの分布とゆらぎ	41
4.4	大きいカノニカル分布	43
5	応用 (1) — 古典系	47
5.1	2原子分子気体	47
5.2	2準位系	50
5.3	常磁性体	52
5.4	イジングモデル*	53
5.5	実在気体の状態方程式*	57

6	応用(2)——調和振動子系	61
6.1	調和振動子系の等分配則	61
6.2	デュロン-プティの法則	61
6.3	量子力学的調和振動子	62
6.4	デバイの比熱理論	64
6.5	プランクの熱放射式	67
7	量子統計	69
7.1	量子統計	69
7.2	量子理想気体	71
7.3	古典統計と量子統計	72
7.4	ボーズ-アインシュタイン凝縮*	73
7.5	強く縮退したフェルミ気体*	77
8	演習問題	82

1章 気体分子運動論

統計力学は、物質の巨視的な法則である熱力学と物質を構成する分子の微視的な法則である力学を結びつける強力な手法である。その発展の発端は分子運動論であった。ここでは最も簡単な気体に限って分子運動を考察し、その巨視的な性質がどのように説明されるかを見てみよう。(この章は「熱力学」講義ノート9章を基礎としているが、特に最後の1.8節「ボルツマン方程式とH定理」を新たに追加した。)

1.1 ブラウン運動と分子論

分子説が信じられるようになった根拠には、化学反応における定量比や気体の諸性質などが挙げられるが、分子の実体についてその運動まで含めて確信をもたらしたのは、ブラウン運動の発見である。もちろん、分子を直接観測したわけではない。ブラウンは、水に浮かべられた花粉の中から飛び出した微粒子が、まるで生きているかのように顕微鏡の視界の中で激しく乱雑な運動をすることを発見し報告した(1828~1829)。実験は植物の化石にまで及んだというから徹底している。これを、花粉の微粒子の生命活動ではなくて、周りの水の分子によってあらゆる方向から次々に叩かれているためであるとし、これぞ分子の存在の証拠であると見抜いたのである。この微粒子の運動の定量的な解析は20世紀初頭のアインシュタインの理論を待たなければならなかったが、とにかく分子の存在、さらにその運動というものを実感することができたのである。[共立出版『物理学 One Point——ブラウン運動』米沢富美子]

この描像によれば、熱力学的な内部エネルギーは分子の運動のエネルギーと理解され、比熱に関するデータと、その後わかった分子数(アボガドロ数)に関する知識を合わせれば、分子1個あたりの運動エネルギーを計算することが可能になる。これによれば、常温の気体中の分子運動の速さは、毎秒数百メートルに達することがわかった。もし分子がこのような速さでいっせいに方向を揃えて運動するとすれば猛烈な暴風となり、およそ気体の実態とはかけ離れた存在になる。そこで、気体中の分子は、大きさを持っているため互いに激しく衝突しあい、刻々速度の方向を変える乱雑な運動をしていると考えられるようになった。

1.2 速度分布

このように、気体中の分子は刻々位置を変えるとともに、衝突によって速度もほとんど不連続と言ってもいいほど激しく変化している。これを個々の分子の個性を無視した見方をしてしまうなら、逆にこの激しい衝突のおかげで空間的には一様な分布が、速度空間においても時間的に変化しない定常な分布が成立していると考えることが可能になる。「一様」「定常」といっても、容器の体積を V 、全分子数を N として、もし1分子あたりの平均体積 V/N 程度の体積要素で観測すれば、ある瞬間には1個、次の瞬間には0個、また別の瞬間には3個、... が見い出され、決して一様・定常にはならないであろう。容器レベルのマクロなスケールと分子レベルのミクロなスケールの間に適当なスケールを取ることができて、このような分布という見方ができることを前提にしているのである。

そこで、気体の平衡状態においては、空間的には一様で、速度空間では等方的な分布が成り立っていると仮定する。等方的というのは、分子の速度が特別な方向に偏ってはいないということである。たとえ最初にある方向の速度を持った分子が多かったとしても、何回も衝突を繰り返すうちに速度の方向に関する記憶を失うであろうというのが根拠である。

速度分布 速度空間 $\boldsymbol{v} = (v_x, v_y, v_z)$ を適度の大きさのセルに分割し、これに番号 i を付し、「速度 \boldsymbol{v}_i で代表されるセル i 」に含まれる分子数を N_i とする。分子が独立とみなせる場合、 N_i/N はセル i に分子が見い出される確率を表すと考えてもよい。ここで、分子数が一定に保たれている場合には

$$\sum_i N_i = N \quad (1.1)$$

である。後には連続的な見方をして、セルを速度空間の体積要素 $dv_x dv_y dv_z$ にとり、これを

$$\frac{N_i}{V} = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (1.2)$$

ただし

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n \quad (= N/V) \quad (1.3)$$

と書いて速度分布関数と呼ぶが、上で考察したように実際には決して無限小の体積要素を考えることはできないことに注意しておこう。速度分布の等方性は、関数 $f(v_x, v_y, v_z)$ が速度 $v = |\boldsymbol{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ だけで決まる関数であることを意味する。

1.3 気体分子運動論

体積 V の容器の中の N 個の分子からなる気体を考える。気体は平衡状態にあり、空間的には一様で、等方的な速度分布則が成り立っているものとしよう。

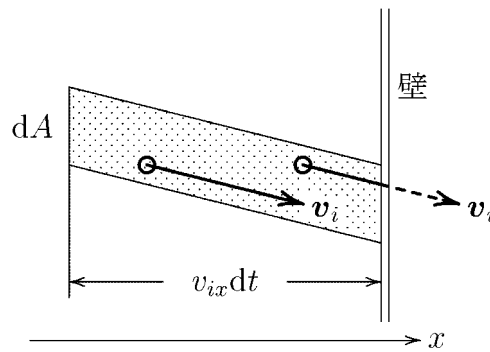


図 1.1 壁への衝突数

図のように， x -軸に垂直な壁の微小面積 dA に，時間 dt の間に衝突する速度 v_i の分子は，底面積が dA で高さが $v_{ix} dt$ の柱状部分に入っていなければならず，この中にいる速度 v_i の分子は必ず¹壁のこの部分に衝突する。速度 v_i の分子の数密度は N_i/V だから，壁の単位面積に単位時間に衝突する総分子数を ν (にゆ)†として，衝突数は

$$\nu dA dt = \sum_{v_{ix} > 0} \frac{N_i}{V} v_{ix} dt dA \quad (1.4)$$

で与えられる。 x -軸の負の方向を向いた壁に衝突するのは $v_x > 0$ の分子に限るから，和にはその制限をつけたが，等方性により x の正の向きと負の向きに速度分布の偏りはないので，和の制限をはずし，代わりに2で割っておけばよく，

$$\nu = \frac{1}{2} \sum_i \frac{N_i}{V} |v_{ix}| = \frac{N}{2V} \sum_i \frac{N_i}{N} |v_{ix}| = \frac{n}{2} \overline{|v_x|} \quad (1.5)$$

である。 $n = N/V$ は分子数の平均密度，また， $\overline{\quad}$ は速度の確率分布についての平均を表し

$$\overline{B} = \sum_i \frac{N_i}{N} B(\mathbf{v}_i) \quad (1.6)$$

である。速度分布が等方的な場合には

$$\overline{|v_x|} = \overline{|v_y|} = \overline{|v_z|} = \frac{1}{2} \overline{v} \quad (1.7)$$

が成り立つ² から，以下の公式を得る：

$$\text{壁への衝突数 } \nu = \frac{n}{4} \overline{v} \quad (1.8)$$

¹ $v_{ix} dt$ が後で求める平均自由行路（分子が衝突と衝突の間に進む平均距離）よりも十分短いとする。

² まず速度の大きさを一定にしておいて方向についての平均を求めると

$$\overline{|v_z|} = \frac{v}{4\pi} \int_0^\pi |\cos \theta| 2\pi \sin \theta d\theta = v \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta = v \int_0^1 \sin \theta d \sin \theta = \frac{v}{2}$$

次に、速度 v_i の分子が持つ運動量を p_i とし、壁との衝突は弾性衝突であるとする、この分子は衝突して跳ね返る際に壁に $2p_{ix}$ の力積を与える。したがって壁が受ける圧力を P とすると、壁の dA 部分が時間 dt の間に受ける力積は

$$\begin{aligned} \text{力積 } (PdA) dt &= \sum_{v_{ix}>0} 2p_{ix} \frac{N_i}{V} v_{ix} dt dA \\ &= \frac{N}{V} \sum_i \frac{N_i}{N} p_{ix} v_{ix} dt dA = n \overline{p_x v_x} dt dA \end{aligned} \quad (1.9)$$

前と同様に和の制限をはずす代わりに2で割った。さらに、分布が等方的な場合は

$$\overline{p_x v_x} = \overline{p_y v_y} = \overline{p_z v_z} = \frac{1}{3} \overline{\mathbf{p} \cdot \mathbf{v}} \quad (1.10)$$

であるから、以下の公式を得る：

$$\text{壁の受ける圧力 } P = \frac{n}{3} \overline{\mathbf{p} \cdot \mathbf{v}} \quad (1.11)$$

普通の分子気体では、分子の質量を m として $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ であるから、分子の運動エネルギーを $\epsilon = mv^2/2$ として (ϵ は (えびしるん)[‡])

$$\mathbf{p} \cdot \mathbf{v} = 2\epsilon \quad (1.12)$$

である。したがって、エネルギー密度を

$$u = U/V = N\bar{\epsilon}/V = n\bar{\epsilon}$$

として、圧力とエネルギー密度の関係は³

$$P = \frac{2}{3} u \quad (1.13)$$

となる。一方、ボイルの法則により

$$P = \frac{1}{V} \frac{N}{N_A} RT = \frac{N}{V} \frac{R}{N_A} T = nkT \quad (1.14)$$

($k = R/N_A$ はボルツマン定数) が成り立っているから、

$$u = \frac{3}{2} nkT \quad \text{または} \quad U = \frac{3}{2} NkT \quad (1.15)$$

となり、温度は運動エネルギーの平均と関係づけられる。(1.13)よりエンタルピーは

$$H = U + PV = \frac{5}{3} U \quad (1.16)$$

³ 光子気体では $\epsilon = cp$ だから、 $P = u/3$ である。これは空洞放射の熱力学で用いられる関係である。

となり，これから理想気体の（モル）比熱の公式

$$C_V = \frac{3}{2} R, \quad C_P = \frac{5}{2} R, \quad \gamma = C_P/C_V = 5/3 \quad (1.17)$$

が得られる。 γ (ガンマ)⁴ は比熱比である。ただし，ここではエネルギーとして分子の並進の運動エネルギーだけを考慮しているため，これは回転の運動エネルギーを持たない単原子分子のみに適用される結論である。また，1分子あたりの運動エネルギーは

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} kT \quad (1.18)$$

となり

1自由度あたり運動エネルギーが $kT/2$ ずつ配分される

と言える。これはエネルギー等分配則の一例である。2原子分子の場合，回転の自由度2に対してやはり同じだけエネルギーが等分配されるとすれば， $C_V = 5R/2$ となる。

問1 室温(300K)における酸素分子の平均の速さ $\sqrt{\overline{v^2}}$ はおよそどれくらいか？[答：480m/s]

1.4 平均自由行路

運動エネルギーの平均値から，気体中の各分子は常温でも毎秒数百メートルという猛烈な速さで飛び回っていることがわかるが，どの程度の距離をこの速さで直進できるのだろうか？1つの分子が他の分子と衝突してから次に別の分子と衝突するまでに進む平均距離を平均自由行路，平均時間間隔を平均自由時間または衝突間時間という。

分子は半径 a の剛体球であるとしよう。1つの分子Mに注目すると，単位時間にこれに対して衝突する分子数 Z は，分子Mの中心から半径 $2a$ の球の表面に中心が到達する分子数だから，1.3で求めた単位面積あたりの衝突数 ν とこの球の表面積 $4\pi(2a)^2$ の積で与えられる。ただし，公式(1.8)は静止した壁への衝突数であるから，今の場合は注目した分子Mに対する相対速度⁴の平均値を用いなければならない。これは $\sqrt{2} \bar{v}$ で与えられるから

$$Z = 4\sqrt{2}\pi a^2 n \bar{v} \quad (4\pi a^2 \text{ は衝突断面積}) \quad (1.20)$$

⁴ 速度 \mathbf{v} , \mathbf{v}_1 の2つの分子の重心速度を $\mathbf{V} = (\mathbf{v} + \mathbf{v}_1)/2$ ，相対速度を $\mathbf{u} = \mathbf{v}_1 - \mathbf{v}$ とすれば， $m\mathbf{v}^2 + m\mathbf{v}_1^2 = M\mathbf{V}^2 + \mu\mathbf{u}^2$ (ただし $M = 2m$ は重心質量， $\mu = m/2$ は換算質量) である。1.6で求められるマクスウェル速度分布則が成り立っておれば，この関係を用いて

$$\exp(-m\mathbf{v}^2/2kT) \exp(-m\mathbf{v}_1^2/2kT) d^3\mathbf{v}d^3\mathbf{v}_1 = \exp(-M\mathbf{V}^2/2kT) \exp(-\mu\mathbf{u}^2/2kT) d^3\mathbf{V}d^3\mathbf{u} \quad (1.19)$$

となる。したがって相対速度 \mathbf{u} の分布も等方的であることがわかり，1.3の議論が適用できる。また相対速度の大きさの平均は $\bar{u} = \sqrt{8kT/\pi\mu} = \sqrt{16kT/\pi m} = \sqrt{2} \bar{v}$ となる。

2乗平均でよいなら，各分子が独立であることと等方性を用いて $(\mathbf{v}_1 - \mathbf{v})^2 = \mathbf{v}_1^2 - 2\mathbf{v}_1 \cdot \mathbf{v} + \mathbf{v}^2 = 2\bar{v}^2$ 。

となる。1つの分子が単位時間に他の分子と衝突する平均回数が Z であるから、平均自由時間（衝突間時間）は Z^{-1} である。平均自由行路 λ （らむだ）^{*} は、平均の速さ \bar{v} を用いて

$$\lambda = \bar{v}Z^{-1} = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi a^2 n} \quad (1.21)$$

とすればよい。あくまでも目安であるから定数係数は厳密な意味を持たないが、けっこう大きな数値を与えるから無視することはできない。

分子の数は標準状態で $V = 22.4\ell$ に $N_A = 6.0 \times 10^{23}$ だから

$$n = N_A/V \sim 2.7 \times 10^{25} \text{m}^{-3}, \quad \text{分子間距離} \sim n^{-1/3} \sim 3.3 \times 10^{-9} \text{m}$$

これに対して分子の半径は、水素分子で $a \sim 0.5 \times 10^{-10} \text{m}$ 、速さはおおよそ $2.0 \times 10^3 \text{m/s}$ であるから

$$\lambda \sim 8.3 \times 10^{-7} \text{m}, \quad Z \sim 2.4 \times 10^9 \text{s}^{-1},$$

である。普通の状態の気体では、分子間の平均距離は分子半径の数10倍、平均自由行路は更にその数10倍程度になる。1モルの気体中では、1秒間にあちこちで 10^{33} 回くらい衝突が起きていることになる。気体中の分子は、この程度の距離を、毎秒数百メートルないし数キロメートルの速さで、しかも好き勝手なバラバラの方向に、この程度の時間の間だけ、直線運動をしているのである。

気体の運動 気体の運動を考えると、これ等の量が基準になる。平均自由行路よりも十分長い空間スケールで見ると、乱雑な衝突によって分子の運動は平均化され、連続体（流体）として振る舞う。これに対して平均自由行路と同程度以下のスケールで見ると、個々の分子の力学的な運動が重要になる。時間スケールについても同様である。例えば気体を入れた容器の壁に小さい穴を開けた場合、その直径が自由行路程度（それこそ針の先でつづいた程度の穴）のときには、たまたま穴の部分に到達した分子のみが自由に直線的に飛び出す（分子噴出）。逆に穴がこれより十分大きいときには、分子は集団の中で衝突により穴の付近を行きつ戻りつしながら、平均流としてぞろーっと流れ出る（流体噴出）。

問2 温度 T 、圧力 P の気体を閉じこめた容器の壁に、ごく小さな面積 A の穴が開いているとき、単位時間に飛び出してくる分子数を求めよ。また、圧力はどのような時間変化で減っていくか？
[平均自由行路より小さい穴であれば、前節で求めた衝突数 ν を用いればよい。 $n = P/kT$ 、また \bar{v} は温度で決まる。簡単のため、外は無限に広い真空とせよ。]

1.5 準静的仕事と熱

断面積 A のシリンダー内の気体に対して、ピストンを無限にゆっくりと押し込むことによりなされる準静断熱の仕事求めてみよう。

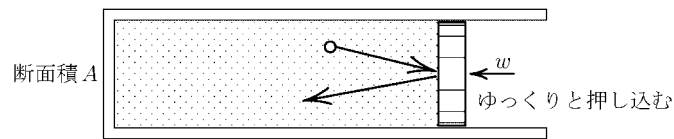


図 1.2 準静的仕事によるエネルギー変化

ピストンを速さ w で右から押し込むとき，速度成分 $v_{ix} (> 0)$ を持つ分子が $-(v_{ix} + 2w)$ で跳ね返るときに得る運動エネルギーは， $w \ll v_{ix}$ として

$$\frac{1}{2} m(v_{ix} + 2w)^2 - \frac{1}{2} m v_{ix}^2 \simeq 2mwv_{ix} = 2wp_{ix} \quad (1.22)$$

である。速度成分 v_{ix} を持つ分子は，その符号の正負にかかわらず，ピストンと他方の壁との間の距離 V/A を時間 $dt (\gg Z^{-1})$ の間に繰り返して往復し，ピストンの表面に

$$\frac{|v_{ix}|dt}{2V/A} \text{ (回)}$$

衝突する⁵としてよい。したがって，ピストンを無限にゆっくりと押し込むときには，どの分子も dt の間にピストンに何回も衝突するとしてよいから，結局，同じ速度 v_i を持つ分子は，どの分子も一律にエネルギー

$$d\epsilon_i = 2wp_{ix} \times \frac{v_{ix}dt}{2V/A} = \frac{wAdt}{V} p_{ix}v_{ix} \quad (1.23)$$

を得る。 $wAdt$ はこの間に減った気体の体積 $-dV$ であるから，気体が受けた仕事は

$$d'W = \sum_i N_i d\epsilon_i = -\left(\sum_i \frac{N_i}{V} p_{ix}v_{ix}\right)dV = -\left(\frac{n}{3} \overline{\mathbf{p} \cdot \mathbf{v}}\right)dV \quad (1.24)$$

となる。ここで圧力の公式(1.11)を用いれば，熱力学で連続体としての気体に対する準静的仕事として用いられる関係式

$$d'W = -PdV$$

が得られる。ここでエネルギー $U = \sum_i N_i \epsilon_i$ の変化量を

$$dU = \sum_i \epsilon_i dN_i + \sum_i N_i d\epsilon_i \quad (1.25)$$

と書けば，これを熱力学第一法則 $dU = d'W + d'Q$ と比較して，熱は

$$d'Q = \sum_i \epsilon_i dN_i \quad (1.26)$$

⁵ 実際には平均自由行路との関係で，とても無事に往復はできそうにないのであるが，衝突すれば運動量を交換した相手が代走してくれる，と思えばよいだろう。それが定常分布の考えである。

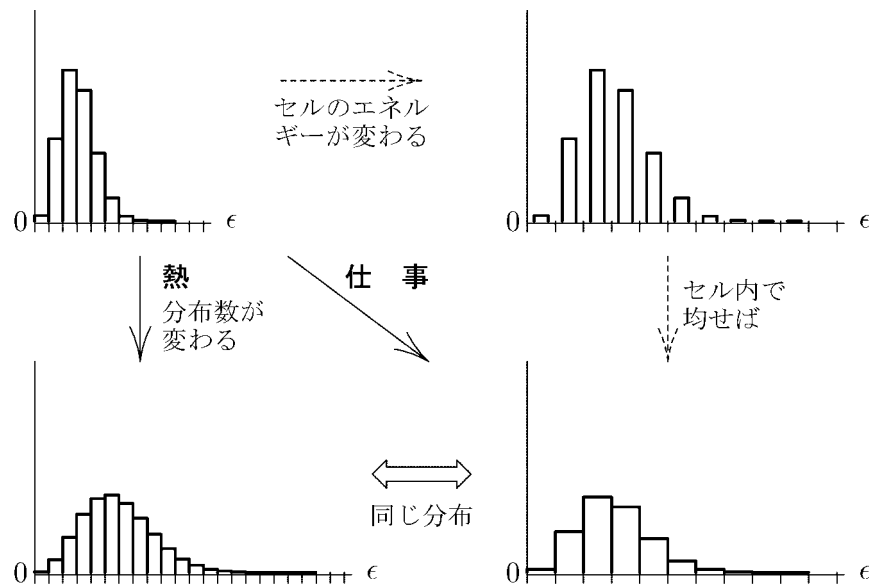


図 1.3 仕事と熱による分布の変化

で表されることになる。この結果は『準静断熱的仕事（等エントロピー変化）では速度空間の各セル i に対応するエネルギー ϵ_i が変わるだけで、分布数 $\{N_i\}$ は変わらない。他方、熱は分布数を変える』と読むことができる。すなわち、あとでエントロピーが分布関数そのものとの関係づけられる可能性のあることを示唆している。

1.6 マクスウェル分布

ここまでは速度分布の形については等方性以外には何も用いていない。気体の場合、実際にはどのような形になるだろうか。速度空間のセルに多数の分子が分布するとき、最も組み合わせ数の多い配置が、最も確からしい分布であり、3章で見るように、おびただしい数の分子から成る巨視系の平衡状態では、ほとんどの時間にそのような配置が実現しており、そうでないような配置はめったに実現されることはないと考えられる。

N 個の分子を箱（セル）1 に N_1 個、箱 2 に N_2 個、... 配分する組み合わせの数は

$$G = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} \quad (1.27)$$

である。これを最大にするような配分 $\{N_i\}$ を決めるのであるが、 G の代わりに単調増加

関数である $\log G$ の最大でもよい。スターリング (Stirling) の公式⁶を用いて

$$\log G = \log N! - \sum_i \log N_i! = N(\log N - 1) - \sum_i N_i (\log N_i - 1) \quad (1.28)$$

ただし, 次の2つの拘束条件のもとでの最大である。

$$\text{全粒子数} \quad N = \sum_i N_i \quad \text{一定} \quad (1.29)$$

$$\text{全エネルギー} \quad E = \sum_i N_i \epsilon_i \quad \text{一定} \quad (1.30)$$

すなわち,

$$\delta \log G = - \sum_i [\log N_i] \delta N_i = 0$$

において $\{\delta N_i\}$ は独立ではなく, 以下の2つの付加条件が存在する。

$$\delta N = \sum_i \delta N_i = 0, \quad \delta E = \sum_i \epsilon_i \delta N_i = 0$$

ラグランジュの未定係数法により, 2つの拘束条件に対する未定係数を $\alpha, -\beta$ として

$$\delta \log G + \alpha \delta N - \beta \delta E = \sum_i [-\log N_i + \alpha - \beta \epsilon_i] \delta N_i = 0$$

ここで各項の係数を0と置くことにより, $\log G$ を最大にする分布の関数形として

$$\log N_i = \alpha - \beta \epsilon_i \quad N_i = A \exp(-\beta \epsilon_i) \quad (A = e^\alpha) \quad (1.31)$$

が得られる。 $\epsilon_i = mv^2/2$ であり, N_i の代わりに単位体積当たりの分布関数 (1.2) を用いると

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = a \exp \left[-\frac{\beta m v^2}{2} \right] dv_x dv_y dv_z \quad (1.32)$$

となる。ここで A に対応する未定定数を a とした。未定定数 a と β は, 全分子数に対する規格化条件 (1.3) と, 運動エネルギーの平均値に対する関係式

$$\bar{\epsilon} = \frac{a}{n} \iiint \frac{mv^2}{2} \exp \left[-\frac{\beta m v^2}{2} \right] dv_x dv_y dv_z = \frac{3}{2} kT$$

⁶ 大きな整数 N に対してスターリングの公式

$$\log N! \simeq N(\log N - 1)$$

が成り立つ。実際には $N \sim 10$ 程度でもよい近似となっている。 $\log G$ はボルツマンによりエントロピーに関係づけられたが, エントロピーの加法性 (N に比例) を要請する場合, この近似は厳密な評価を与える。

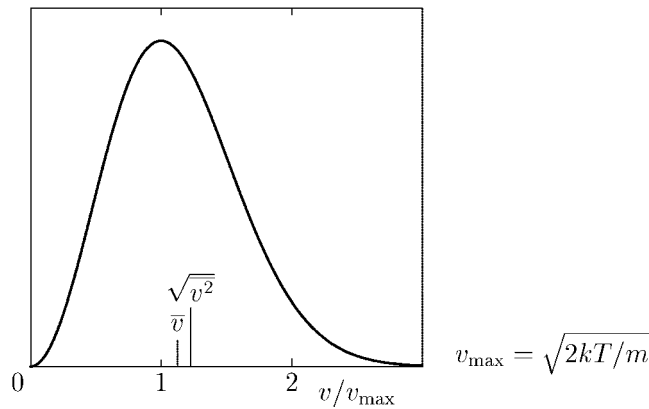


図1.4 分子の速さについてのマクスウェル分布

から決めることができ⁷

$$f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right] dv_x dv_y dv_z \quad (1.33)$$

となる。これをマクスウェル分布という。実際、この形の分布は衝突による分布の時間的変化を詳しく追跡することにより、唯一の定常分布形になることを示すことができる。(

1.8 ボルツマン方程式と H 定理)

速さの分布 マクスウェル分布は等方的であるから、これを速さについての分布の形に書き換えることができる。速さ(速度の大きさ)が $v \sim v + dv$ の間にある分子数密度を $F(v)dv$ とすると、体積要素を $dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv$ ととることにより

$$F(v)dv = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \exp \left[-\frac{mv^2}{2kT} \right] dv \quad (1.34)$$

となる。これから、脚注の公式を用いて速さの平均値 \bar{v} が求められる。

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \int_0^\infty v F(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (1.35)$$

これに対して $\sqrt{\overline{v^2}}$ のことを2乗平均根速度というが、これはすでに温度を用いて $\overline{v^2} = 3kT/m$ が与えられているから

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \bar{v} \simeq 1.085 \bar{v}$$

⁷ ガウス積分公式 (注. $n=0$ のとき, 第一式の分子は1である。)

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

となる。さらに標準偏差を求めると

$$\sqrt{(v - \bar{v})^2} = \sqrt{v^2 - (\bar{v})^2} \simeq 0.422 \bar{v} \quad (1.36)$$

となり，速さの分布は図のようにかなり広がったものになる。

(ラグランジュの未定係数法) 多変数の関数において，変数の間に拘束条件がある場合の極値条件を求めるのに便利な方法である。 n 変数の関数 $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ を， r 個の拘束条件，

$$G_k(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, r) \quad (1.37)$$

のもとで極値にする $(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0)$ を求めたい。すなわち

$$\delta G_k = \sum_{i=1}^n \frac{\partial G_k}{\partial x_i} \delta x_i = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, r) \quad (1.38)$$

の条件付きで以下をみたす解を求めたい。

$$\delta F = \sum_{i=1}^n \frac{\partial F}{\partial x_i} \delta x_i = 0 \quad (1.39)$$

ここで n 個の仮変分 $\{\delta x_i\}$ は独立ではない。 r 個の1次方程式(1.38)を， r 個の未知数 $\{\delta x_j\} (j = n - r + 1, \dots, n)$ について解いて，これを $(n - r)$ 個の仮変分 $\{\delta x_i\} (i = 1, 2, \dots, n - r)$ で表しておく

$$\delta F = \sum_{i=1}^{n-r} \left[\frac{\partial F}{\partial x_i} + \sum_{j=n-r+1}^n \frac{\partial F}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial x_i} \right] \delta x_i = 0 \quad (1.40)$$

とすれば， $(n - r)$ 個の仮変分 $\{\delta x_i\} (i = 1, 2, \dots, n - r)$ は独立であるとする事ができるから，(1.40)の全ての係数 [.....] = 0 とおけば 原理的には 解けることになるが，実際の計算は一般に難しい。

この代わりに， r 個の未知数 $\{\lambda_k\} (k = 1, 2, \dots, r)$ を導入して [結果的には独立な未知数の数が $(n - r) + r = n$ となる。]

$$\delta F - \sum_{k=1}^r \lambda_k \delta G_k = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial F}{\partial x_i} - \sum_{k=1}^r \lambda_k \frac{\partial G_k}{\partial x_i} \right] \delta x_i = 0 \quad (1.41)$$

を作り，途中は省略すれば結果的には「 n 個の仮変分 $\{\delta x_i\} (i = 1, 2, \dots, n)$ を，あたかも全てが独立であるかのように」扱って，各係数

$$\frac{\partial F}{\partial x_i} - \sum_{k=1}^r \lambda_k \frac{\partial G_k}{\partial x_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1.42)$$

とする。この方程式は n 個あるから，これを $\{x_i\}$ について解き，その解を $\{\lambda_k\}$ の関数として

$$x_i^0(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_r) \quad (1.43)$$

と表す。これを r 個の拘束条件(1.37)に代入すれば， r 個の未知数 $\{\lambda_k\}$ を決めることができる。これを(1.43)に代入すれば，これが F の極値を与える点となる。元の n 個の変数 $\{x_i\}$ がすべて対等に扱われるため，先の方法に比べ計算がやさしくなることが多い。証明は省略するが，以下の例で分かるように幾何学的には曲面が接する(法線が平行になる)条件を求めていると思えばよい。

例 拘束条件 $G = ax + by + cz - 1 = 0$ のとき, $F = x^2 + y^2 + z^2$ の最小値を求めよ。

$$\delta F - \lambda \delta G = (2x - \lambda a)\delta x + (2y - \lambda b)\delta y + (2z - \lambda c)\delta z = 0$$

各係数を 0 とおいて (すなわち, 法線ベクトルの方向に対する条件)

$$x = \lambda a/2, \quad y = \lambda b/2, \quad z = \lambda c/2,$$

これを拘束条件に代入して (= 求める点が曲面 $G = 0$ の上にあることの要請)

$$G = \lambda(a^2 + b^2 + c^2)/2 - 1 = 0 \quad \lambda = 2/(a^2 + b^2 + c^2)$$

したがって極値を与えるのは

$$x^0 = a/(a^2 + b^2 + c^2), \quad y^0 = b/(a^2 + b^2 + c^2), \quad z^0 = c/(a^2 + b^2 + c^2)$$

となり, F の極小値はこれを代入して $F_{\min} = 1/(a^2 + b^2 + c^2)$ 。

1.7 マクスウェル-ボルツマン分布 (1)

分子に対して外力が働いている場合には, 平衡状態における空間分布は一様にはならない。外力の位置エネルギーを $\phi(\mathbf{r})$ (ポテンシャル) としよう。今度は空間と速度空間を合わせた 6 次元の空間をセルに分け, 各セルには分子の力学的エネルギー

$$\epsilon_i = \frac{1}{2}mv^2 + \phi(\mathbf{r}) \quad (1.44)$$

を対応させる。マクスウェル分布を導いた議論はそのまま適用できるから, 平衡分布は

$$\begin{aligned} & f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \, dx dy dz dv_x dv_y dv_z \\ &= a' \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(\frac{1}{2}mv^2 + \phi(\mathbf{r}) \right) \right] dx dy dz dv_x dv_y dv_z \end{aligned} \quad (1.45)$$

となる。これをマクスウェル-ボルツマン分布という。分布関数 (1.45) は指数関数の性質により, 温度 T が空間的に一様である限り \mathbf{r} と \mathbf{v} について完全に独立である。

空間分布 これを速度について積分してしまえば, 空間的な分子数密度の分布

$$n(\mathbf{r}) = n_0 \exp \left[-\frac{\phi(\mathbf{r})}{kT} \right] \quad (1.46)$$

が得られる。ここで未定定数 a' の代わりに位置エネルギーの基準点 ($\phi = 0$) における密度を n_0 とした。

例えば, 一様な重力のもとで温度が一定とみなせる高さの範囲では,

$$n(z) = n(0) \exp \left[-\frac{mg}{kT} z \right]$$

の形で分子数密度 n (および圧力 $P = nkT$) が減少する。分子量を M , モル気体定数を R とすれば, $mg/kT = Mg/RT$ と書くこともできる。実際の大気では, 対流によって空気が上昇する際に断熱膨張するから, 上空に上がるにしたがって温度は下がる。

また, 回転容器の中で容器とともに一様な角速度 ω (おめが)^{*} で回転 (剛体的回転という) している気体では, 回転系において形式的に遠心力のポテンシャル $\phi(r) = -m\omega^2 r^2/2$ を導入することにより, 半径方向での分子数密度分布がわかる。

問3 単位断面積をもつ空気柱の, 高さ z と $z + dz$ の間の層に対する重力と圧力差の力学的つりあい条件から, 上の式を導いてみよ。空気の場合, RT/Mg は何 m くらいになるか? [約 8500m]

1.8 ボルツマン方程式と H 定理*

前節・前々節では, 分子の分布関数が平衡状態でどのような形になっているかを予想した。ここでは任意の分布から出発したときに, 分子間の衝突を繰り返すことにより時間的にどのようにして平衡分布に到達していくかを見てみよう。

分布関数は, 一般に速度 v だけでなく位置 r にも依存し, 時間とともに形を変えていく様子を見ようというのであるから, ここでは $f(r, v, t)$ と書くことにする。衝突は個々の分子の位置で起こり, 各分子は動きまわっている (位置空間だけでなく速度空間の中でもある) から, 衝突による分布の時間変化を考える際には, 分子を追いかけながら変化を見なければならぬ。この立場で見たときの関数 $f(r, v, t)$ の時間的变化は, 陽に含まれた t だけでなく分子が動くことによる r, v を介しての時間依存性をも考慮しなくてはならぬ

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} &= \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial x} \frac{dx}{dt} + \frac{\partial f}{\partial y} \frac{dy}{dt} + \frac{\partial f}{\partial z} \frac{dz}{dt} + \frac{\partial f}{\partial v_x} \frac{dv_x}{dt} + \frac{\partial f}{\partial v_y} \frac{dv_y}{dt} + \frac{\partial f}{\partial v_z} \frac{dv_z}{dt} \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{r} \cdot \nabla f + \dot{v} \cdot \nabla_v f \end{aligned} \quad (1.47)$$

である。記号 ∇_v は, $\nabla = (\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$ に対応して $\nabla_v = (\partial/\partial v_x, \partial/\partial v_y, \partial/\partial v_z)$ を意味する。ここで $\dot{r} = v$ であり, また外力 K が働いている場合 $\dot{v} = K/m$ である。このような見方をしたときの分布関数の時間変化⁸が衝突によって起きる分布の変化に等しいと置いたのがボルツマン方程式であり, 一般的な形として以下のように書かれる:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + v \cdot \nabla + \frac{K}{m} \cdot \nabla_v \right) f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll.}} \quad (1.48)$$

右辺は衝突項と呼ばれ, その具体的な形は以下のようにして導かれる。

⁸ 衝突 (一般に分子間の相互作用) がなければこの時間変化は 0 である (2.2「リウビルの定理」)。すなわち, μ 空間のある体積要素内の粒子数の変化 $\partial f/\partial t$ は, この体積の表面から出入りする粒子流の収支による連続変化 (ドリフト項) と, 衝突によって起きる速度の不連続な変化により代表点が飛び移る (生成・消滅する) ことによる不連続変化 (衝突項) から成ると考えて, この式を得ることもできる。

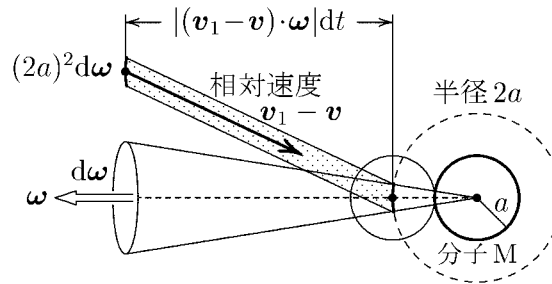


図1.5 分子Mへの衝突S

速度 v の分子が v_1 の分子と衝突して、それぞれの速度が v' と v'_1 になるとしよう。分布の変化としては、これは速度 v の分子が消えることにより減り、代わりに v' の分子が生じる過程と思えばよい。運動量保存則およびエネルギー保存則により、衝突の前後で

$$v + v_1 = v' + v'_1, \quad v^2 + v_1^2 = v'^2 + v'_1{}^2 \quad (1.49)$$

が成り立つが、方程式は4つしかなく、これだけでは衝突前の速度 v, v_1 が与えられても衝突後の速度の各3成分(6つの未知数) v', v'_1 は一意的に決まらない。衝突した瞬間の2分子の位置関係が与えられてはじめてこれが決まる。簡単のため分子は半径 a の剛体球であるとすれば、この位置関係は衝突した瞬間の両分子の中心を結ぶ直線の方で与えられる。この方向の単位ベクトルを ω (おめが)^{*} で表せば、衝突は (v, v_1, ω) で特徴づけることができる。これを衝突 $S [(v, v_1, \omega) \rightarrow (v', v'_1)]$, あるいは簡単に衝突 S と呼ぼう。

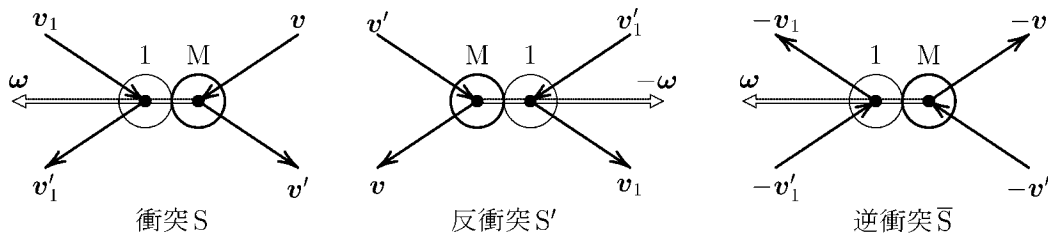
速度 v の1つの分子Mに、中心方向 ω で単位時間に衝突する速度 v_1 の分子の数は、壁の微小面積に衝突する分子の数(1.4)を求めたのと同様にして求められる。

分子Mの中心を頂点とする ω 方向の微小な立体角 $d\omega$ の円錐が、分子Mの中心を中心とする半径 $2a$ の球面から切り取る微小面積 $dA = (2a)^2 d\omega$ に、時間 dt 中に中心が到達する相対速度 $v_1 - v$ の分子の数を求めればよい。その頻度は、(1.4)の x -成分の代わりに相対速度の ω 方向の成分を用いて次式で与えられる(衝突数の仮定):

$$\begin{aligned} & \text{速度}v\text{の分子Mに衝突}S\text{を行う速度}v_1\text{の分子数} \\ &= f(v_1) \times |(v_1 - v) \cdot \omega| dt (2a)^2 d\omega \quad \text{ただし } (v_1 - v) \cdot \omega < 0 \end{aligned}$$

衝突により位置 r は不変であるから、 $f(r, v_1, t)$ を単に $f(v_1)$ と書く。位置 r にある単位体積内で起きる衝突 S の頻度は、これに速度 v の分子数の密度 $f(v)$ をかけたものである。上式の係数を

$$C(S) = \begin{cases} 4a^2 |(v_1 - v) \cdot \omega| & (v_1 - v) \cdot \omega < 0 \text{ のとき} \\ 0 & (v_1 - v) \cdot \omega > 0 \text{ のとき} \end{cases}$$

図 1.6 衝突 S と、その反衝突 S' 、および逆衝突 \bar{S}

とおく。これは、一般の散乱の場合には、 ω の代わりに散乱角の方向をとるとき、散乱の微分断面積⁹に関係づけられる量である。

ここで、今度は速度 v の分子を新たに生み出す（したがって分布を増加させる）反衝突 $S'[(v', v'_1, -\omega) \rightarrow (v, v_1)]$ を考えると、衝突による分布の増減は以下で与えられる：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = - \int dv_1 \int d\omega C(S) f(v) f(v_1) + \int dv'_1 \int d\omega C(S') f(v') f(v'_1)$$

衝突 S とその反衝突 S' の間には次の対称性が成り立つことを示すことができる：

$$C(S) = C(S') \quad (1.50)$$

これは剛体球の場合、分子 M に乗っかって見た場合の反射の関係、すなわち「衝突前後の 2 分子の相対速度 $v_1 - v$ と $v'_1 - v'$ は互いに大きさが等しく、2 分子の中心を結ぶ方向 ω となす角度が等しい」から得られる等式 $|(v_1 - v) \cdot \omega| = |(v'_1 - v') \cdot \omega|$ [章末に証明あり] に対応している。一般の散乱の場合、まず衝突 S の時間（ビデオテープ）を逆もどした逆衝突 $\bar{S} [(-v', -v'_1, \omega) \rightarrow (-v, -v_1)]$ を考える。章末の証明にあるように、ここでは ω は散乱の前後の運動量変化の方向である。逆もどしても衝突の確率は変わらないと考えてよいから、明らかに $C(S) = C(\bar{S})$ が成り立つ。ここで x, y, z 座標軸をすべて反転すれば、逆衝突 \bar{S} は反衝突 S' となるから、(1.50) は一般に成り立つと考えられる。これは一般に運動法則の時間反転対称性と呼ばれる性質である。

以上より、ボルツマン方程式 (1.48) の右辺の衝突項は次式で与えられることになる。

$$\text{衝突項} \quad \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = - \int dv_1 \int d\omega C(S) [f(v) f(v_1) - f(v') f(v'_1)] \quad (1.51)$$

積分範囲は、ともかく分子 M の速度 v を与えるようなすべての組み合わせについてであるから、共通としておいてよい。

このようにボルツマン方程式は分布関数 f について非線形の方程式となり、解くことは大変難しい。衝突項の効果が大きいとみなせる場合には、問題により平衡分布あるいは局所

⁹ 散乱の断面積は、標的粒子に対して一様な流子束があてられたときに標的で散乱が起きる確率（方向が曲げられる確率）を面積で表す概念である。微分断面積は、ある方向に散乱される粒子が入射前に通過した面積から計算される。これを全散乱方向について足しあわせたものが全断面積である。全断面積が σ なら、強さ I （= 入射粒子の速さ \times 粒子密度、したがって単位面積を単位時間に通過する入射粒子数）の流子束があてられたときに単位時間に標的で散乱が起きる頻度が $I\sigma$ である。剛体球衝突の場合、 $C(S)$ を立体角 $d\omega$ で積分してしまうと $4\pi a^2 |v_1 - v|$ となり、 $\sigma = 4\pi a^2$ がこの場合の全断面積である。

平衡分布からのずれが小さいとして展開する（エンスコク-チャプマンの方法）など、様々な工夫が行われてきた。

簡単のため以後は外力がない場合に限るとし、空間的にはすでに一様分布になっているとしよう。このとき、(1.33) で与えられるマクスウェル分布はボルツマン方程式の定常解となる。この場合、右辺の衝突項は積分全体として0となるのではなく、指数関数の性質とエネルギー保存の関係(1.49)により、積分の中で各衝突とその反衝突ごとに等式

$$f(\mathbf{v})f(\mathbf{v}_1) = f(\mathbf{v}')f(\mathbf{v}'_1) \quad (1.52)$$

が成り立つことで0となっている。これが成り立つ状態のことを詳細釣り合いの状態という。

逆にマクスウェル分布がこの場合の唯一の定常解の形、したがって平衡分布形を与えることを示すのが次の H 定理である。

H 定理 分布関数から作られる関数（ H 関数¹⁰という。関数の関数、すなわち汎関数）

$$H(t) = \int d\mathbf{v} f(\mathbf{v}, t) \log f(\mathbf{v}, t) \quad (1.53)$$

を考えると、

$$\frac{dH}{dt} \leq 0$$

であり、等号は任意の衝突の組み合わせについて(1.52)が成り立つときに限られる。

これにより、 $dH/dt = 0$ であるためには、(1.52)が成り立つことが必要条件であり、そうでない場合はこれが成り立つようになるまで分布は変化し、 H が減り続けることになる。

可逆的な衝突過程の力学的考察からこのような非可逆性を示す不等式が導かれることは不思議に思えるかも知れない。実際、この H 定理をめぐって数々の論争が行われたのであるが、よく注意してみればわかるように、 H 定理は純粋に力学的考察だけから導かれたものではない。まず個々の分子を識別しない速度分布という量を扱うこと自体が力学の立場とは異なっている。さらに、各点における衝突の頻度を「衝突直前の各速度の分子の密度の積に比例する」（衝突数の仮定）として計算するとともに、分布の時間的変化率はこの衝突の頻度に比例するという、あくまで確率的な考え方で与えているのである。つまり「分子間に位置の相関はなく標的分子の周りに分子は一様・独立に分布」しており、「衝突によって各分子の速度の間に相関は生じず各瞬間の衝突はまったく独立に起きている」ことを前提にしているのである。これを、分子無秩序あるいは分子カオスの仮定という。このような確率的状態の仮定をした上で、ある瞬間（衝突前）の確率分布から次の瞬間（衝突後）の確率分布が決まるとした時点で、時間変化の方向性を選択しているのである。

（ H 定理の証明）以下では

$$f_0 = f(\mathbf{v}, t), \quad f_1 = f(\mathbf{v}_1, t), \quad f'_0 = f(\mathbf{v}', t), \quad f'_1 = f(\mathbf{v}'_1, t)$$

¹⁰ 「えっち定理」「えっち関数」と呼んでいるが、元々はエントロピーの e (いー) と同音のギリシャ文字 η (いーた) の大文字である。ボルツマンはこの定理をエントロピー増大則に対応すると考えたのである。

の簡略表現を用いる。総分子数は一定であるから

$$\int dv \frac{df_0}{dt} = 0$$

したがって

$$\frac{dH}{dt} = \int dv \frac{df_0}{dt} \log f_0 \leq 0$$

を示せばよい。これに対応する衝突項の寄与は(1.51)を用いれば以下のように表される：

$$\left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{coll.}} = - \int_S C(S) [f_0 f_1 - f_0' f_1'] \log f_0$$

積分記号 \int_S は、すべての組み合わせの衝突について足しあげることを表す。すべての衝突について和をとるのだから、添え字 0 と 1 の付いた量の役割を入れ替えてよく、また、' のついた量とつかない量の役割も入れ替えてよいので、この右辺は以下のように次々と書き換えることが出来る：

$$\begin{aligned} - \int_S C(S) [f_0 f_1 - f_0' f_1'] \log f_0 &= - \int_S C(S) [f_1 f_0 - f_1' f_0'] \log f_1 \\ &= - \int_{S'} C(S') [f_0' f_1' - f_0 f_1] \log f_0' = - \int_{S'} C(S') [f_1' f_0' - f_1 f_0] \log f_1' \end{aligned}$$

ここで再び対称性(1.50)を用い、 S' についての和を S についての等価な和で置き換え、以上の等しい4式を足して4で割れば $[\log f_0 + \log f_1 = \log f_0 f_1]$ 等を用いて]

$$\left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{coll.}} = -\frac{1}{4} \int_S C(S) [f_0 f_1 - f_0' f_1'] [\log f_0 f_1 - \log f_0' f_1'] ,$$

となる。ここで不等式「 $(x - y)(\log x - \log y) \geq 0$ (等号は $x = y$ のときのみ)」を用いれば、 $dH/dt \leq 0$ を得る。(証明終了)

(剛体球衝突における反射の関係) こういう場合の常套手段である重心座標系で議論してもよいが、今の場合は相対速度で考える方が簡単である。運動量およびエネルギーの保存則(1.49)より

$$\begin{aligned} (v_1 - v)^2 &= 2(v_1^2 + v^2) - (v_1 + v)^2 \quad (\text{これは単なる変形}) \\ &= 2(v_1'^2 + v'^2) - (v_1' + v')^2 = (v_1' - v')^2 \end{aligned} \quad (1.54)$$

となり、衝突前後の相対速度の大きさは等しい。さらに、衝突の瞬間に働く撃力は接触面に垂直な ω の方向であるから、各分子の運動量、したがって速度の変化は c を定数として

$$v_1' - v_1 = c\omega = -(v' - v) \quad (1.55)$$

したがって

$$(v_1' - v') - (v_1 - v) = 2c\omega$$

となり、2つの相対速度とベクトル $2c\omega$ は2等辺三角形となる。あるいは上式を変形して

$$(v_1' - v') - c\omega = (v_1 - v) + c\omega ,$$

両辺を2乗して(1.54)を用いれば

$$-2c(v_1' - v') \cdot \omega = 2c(v_1 - v) \cdot \omega$$

ゆえに

$$|(v_1' - v') \cdot \omega| = |(v_1 - v) \cdot \omega| \quad (\text{終り})$$

一般の散乱の場合にも、散乱の前後で衝突の位置から十分離れたときを考えれば、上の対称性の議論はそのまま適用できる。この場合、(1.55)で明らかのように、 ω は最初から散乱前後の運動量変化の方向の単位ベクトルと理解しておけばよい。

2章 位相空間

前章では、衝突する以外は相互作用のない独立な分子からなる系（希薄気体）を考え、一つの分子の運動が分かれば全体が分かるとして、個々の分子の運動状態を表現する速度空間を導入した。相互作用のある一般の系の状態を記述するにはこれでは不十分である。相互作用のある N 粒子系の力学的状態を記述するには、 $6N$ 次元の空間を用いる必要がある。

2.1 位相空間と代表点の運動

N 質点系の力学的状態は、 $3N$ 個の座標と $3N$ 個の速度の成分、合計 $6N$ 個の変数を与えることにより完全に記述される。この $3N$ 個の座標¹を通し番号をつけて $\{q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}\}$ で表し、また対応する速度成分の代わりに運動量の成分 $\{p_1, p_2, p_3, \dots, p_{3N}\}$ を用いることにすれば、系の力学的状態は $6N$ 次元空間の点

$$(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}, p_1, p_2, p_3, \dots, p_{3N})$$

で表現される。以下ではこれを単に記号 (\hat{q}, \hat{p}) で表すことにしよう。この $6N$ 次元空間のことを位相空間または Γ (が ん ま)^{μ*} 空間、状態を表す点を位相点または代表点と呼ぶ。これに対し個々の分子の力学的状態を記述する 6 次元の位相空間のことを μ (みゆ)^{μ*} 空間²と呼ぶ。

質点系の力学的状態の時間変化は、 Γ 空間における代表点の運動で表される。この代表点の運動を考えてみよう。系に外から働く外力も分子間の相互作用も保存力である場合には、ポテンシャルエネルギーを $\Phi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N})$ (ふあゐ)^{μ*} として、系のエネルギーは

$$\mathcal{H}(\hat{q}, \hat{p}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \Phi(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N}) \quad (2.1)$$

で与えられる。変数 (\hat{q}, \hat{p}) で表されたこのエネルギー関数 $\mathcal{H}(\hat{q}, \hat{p})$ をハミルトニアンといい

$$\mathcal{H}(\hat{q}, \hat{p}) = \text{constant} \quad (2.2)$$

で定義される $6N$ 次元の Γ 空間の中の（超）曲面を等エネルギー面あるいはエルゴード面と呼ぶ。各質点の運動方程式

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial q_i}, \quad \dot{q}_i = \frac{p_i}{m} \quad (i = 1, 2, \dots, 3N)$$

¹ 必ずしも普通の意味での座標と運動量である必要はない。例えば2原子分子の回転の自由度に対しては、回転角と角運動量の対が用いられる。このような場合を含めて、 q_i は一般化座標、 p_i は一般化運動量と呼ばれ、ハミルトンの運動方程式(2.3)を満たすような組が選ばれる。

² Γ 、 μ はそれぞれ、Gas と molecule に対応するギリシャ文字。

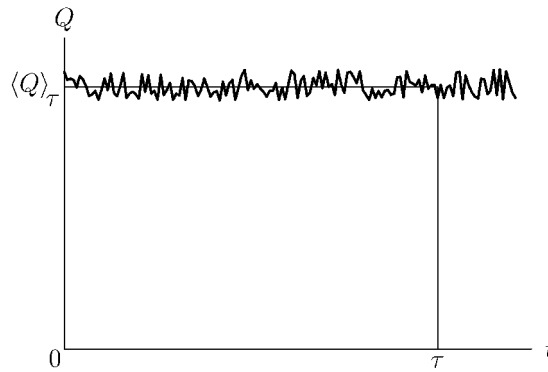


図 2.1 物理量の時間平均

は，(2.1) を用いれば次式のように書くことができる。

$$\dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \quad (2.3)$$

これをハミルトンの運動方程式といい，この式が Γ 空間における代表点の ($6N$ 次元ベクトル) ”速度” $\hat{v} = (\hat{q}, \hat{p})$ を与えることになる。エネルギー保存則により代表点は与えられたエネルギー値に対応する等エネルギー面上を動くが，面上の各点における速度が(2.3)により一意的に決まるから，軌道は決して交わることはない。

2.2 時間平均と統計平均

注目している質点系の力学的状態を表すのは Γ 空間の 1 点である。エネルギーが一定に保たれる孤立系では，この代表点は与えられたエネルギー値に対応した等エネルギー面上を動き回る。したがって，たとえ熱平衡状態であっても，代表点のこの運動 $\{\hat{q}(t), \hat{p}(t)\}$ に伴って系の物理量 $Q(\hat{q}, \hat{p})$ の値は刻々変化する。一般に実験で測定される物理量の巨視的な観測値は，次式で定義される時間平均である：

$$\langle Q \rangle_\tau = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau Q(\hat{q}(t), \hat{p}(t)) dt \quad (2.4)$$

熱平衡状態では，測定時間 τ (たう) が ある程度大きければ， τ によらない一定の観測値が得られるはずである。すなわち観測値は， $\tau = \infty$ として

$$\langle Q \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau Q(\hat{q}(t), \hat{p}(t)) dt \quad (2.5)$$

である。熱平衡状態においてこのような巨視的な観測値が存在して熱力学が成立するためには，代表点の軌道が次のような性質をもっていなければならない。

軌道が等エネルギー面上の各点を通過する頻度（確率）は、
 極限 $\tau \rightarrow \infty$ で出発点すなわち初期状態によらない値をもつ

これは、すべての出発点について要請するのであるから

軌道は等エネルギー面上のすべての点を通過する

と表すこともできる。これをボルツマンのエルゴード仮説といい、軌道がこのような性質を持つとき、力学系はエルゴード的であるという。この場合、軌道が交わらないことから、時間が無限に経過するうちに軌道はすべての点を1回ずつ通過することになり、一様な通過確率を持つことになる。しかしながら、曲面を太さを持たない曲線で一様に埋め尽くすことは不可能であるから、「すべての点を通過する」というのは不適当で、点の代わりに「いくら小さくてもよいが有限な広がりを持つ小領域のすべてを一様に通過する」という意味に理解しなければならない。そこで、 Γ 空間を体積要素

$$d\hat{q}d\hat{p} = dq_1dq_2dq_3 \cdots dq_{3N}dp_1dp_2dp_3 \cdots dp_{3N}$$

に分け、各体積要素を軌道が通過する確率（重率） $\rho(\hat{q}, \hat{p})d\hat{q}d\hat{p}$ を導入しよう。もし、以上のように出発点によらない通過確率が決まるならば、(2.5)の時間平均は、この確率を用いた統計平均

$$\bar{Q} = \int Q(\hat{q}, \hat{p})\rho(\hat{q}, \hat{p}) d\hat{q}d\hat{p} \quad (2.6)$$

で置き換えてよいことになる。すなわち

$$\text{時間平均 } \langle Q \rangle = \text{統計平均 } \bar{Q} \quad (2.7)$$

としてよい。この等式が成り立つことをエルゴード的と呼ぶこともある。代表点の軌道が先に述べた厳密な意味でのエルゴード性を持たなくても（あるいは持つことがわからなくても）、この実用的な等式が成り立つことは十分に期待できるからである。この関係により、物理量の観測値を計算する際に、 N 質点系の運動方程式を解き代表点の運動を追跡して時間平均を求めるという厄介な計算をする代わりに、よく知られている統計平均の計算をすればよいことになる。

2.3 リウビルの定理

定義式(2.6)で導入された統計平均は、考えている系とまったく同等な系の仮想的な集団を考え、この集団について平均することを意味する。エネルギーが一定の場合に限らず、統

計平均を与えるこのような仮想的な代表点の集団のことをギブスの統計集団という。この場合、 $\rho(\hat{q}, \hat{p})$ は集団を構成する代表点の Γ 空間における分布密度を表す。

そこで、 Γ 空間における代表点の連続な集合、すなわち $6N$ 次元の”流体”を考えてみよう。ある時刻に代表点の閉じた集合を与えれば、代表点が運動してもその軌道は交わらないので、この集合に新たな代表点が入り出すことはなく、以後その個数は保存される。つまり、代表点は生まれたり消えたりすることはないから、代表点の密度を $\rho(\hat{q}, \hat{p})$ (3-)* と表すとき、3次元からの類推により次の形の連続の方程式³が成り立つ。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\hat{\nabla} \cdot \rho \hat{v} = -\sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial(\rho \dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial(\rho \dot{p}_i)}{\partial p_i} \right\} \quad (2.8)$$

$\hat{\nabla}$ は3次元での div 演算（発散）すなわち

$$\nabla \cdot \mathbf{a} = \frac{\partial a_x}{\partial x} + \frac{\partial a_y}{\partial y} + \frac{\partial a_z}{\partial z} = \sum_{i=x,y,z} \frac{\partial a_i}{\partial x_i}$$

を $6N$ 次元ベクトルに拡張した演算である。(2.3) で表された $6N$ 次元の速度 $\hat{v} = (\hat{q}, \hat{p})$ は

$$\hat{\nabla} \cdot \hat{v} = \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right\} = \sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right\} = 0 \quad (2.9)$$

を⁴満たす。これを用いれば、連続方程式(2.8)は次のリウビルの方程式⁵となる。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = -\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) \quad (2.10)$$

これは、 Γ 空間の各位置における代表点密度の、流れの出入りによる時間変化を表す。

リウビルの方程式で与えられる $\partial \rho / \partial t$ は、 Γ 空間内で静止した点から見た時間変化である。これに対し、流れに乗って移動していく点から見た時間変化を考えると、 Γ 空間での場所が微小変化することによる時間変化も考慮しなければならない。すなわち、変数 $\hat{q}(t), \hat{p}(t)$ を通しても時間 t に依存するから、この場合の代表点の密度の時間変化は

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right)$$

で表される。ここで上で得られたリウビルの方程式(2.10)を用いれば

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad (2.11)$$

となり

³ 空間に固定されたある体積内に含まれる”粒子数”の時間変化は、”粒子”が生まれたり消えたりすることがない場合には、その体積の表面を通過する”粒子流”の流入・流出の収支だけで与えられる。章末に(付)

⁴ これは流体力学で「非圧縮性の条件」「縮まない流体」と呼ばれる性質に対応する。

⁵ 各質点の座標と運動量の関数である一般の物理量 $Q(\hat{q}, \hat{p})$ の運動方程式(ポアソン括弧式)は、右辺の符号が異なることに注意。

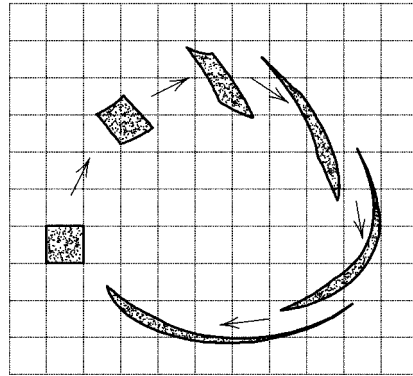


図 2.2 リウビルの定理

代表点の密度は軌道に沿って一定である。（非圧縮性条件）

これをリウビルの定理という。見方を変えれば，はじめに Γ 空間内のある閉曲面で囲まれていた代表点の集合に着目すると，閉曲面の場所が移ってもこの中に含まれる代表点の数は保存される。したがって，軌道に沿って密度が一定であるということは，図のように閉曲面が移動して形は変わっても，この集合が占める Γ 空間の体積（一般に測度）は不変であることを意味する。

リウビル方程式の定常解 リウビルの定理は代表点の分布の形が時間的に変わらないこと，すなわち定常状態を意味しているのではない。定常状態は， Γ 空間で静止した各点で見た時間的変化がないこと，すなわち

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

が成り立つ状態である。少なくとも代表点の分布密度 $\rho(\hat{q}, \hat{p})$ がハミルトニアン $\mathcal{H}(\hat{q}, \hat{p})$ を通してのみ (\hat{q}, \hat{p}) に依存し，

$$\rho = \rho_0(\mathcal{H}(\hat{q}, \hat{p}))$$

の形になっておれば

$$\frac{\partial \rho}{\partial q_i} = \frac{d\rho_0}{d\mathcal{H}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}, \quad \frac{\partial \rho}{\partial p_i} = \frac{d\rho_0}{d\mathcal{H}} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$$

であるから，これを (2.10) の右辺に代入することにより， $\partial \rho / \partial t = 0$ ，すなわち代表点の流れがあるにもかかわらず，分布の形としては定常分布であることがわかる。

2.4 統計的平衡

熱平衡状態において時間によらない観測値が得られるということは，統計集団を構成する代表点の密度が定常（統計的平衡）になっていることに対応する。上で見たように，ハ

ミルトニアン $\mathcal{H}(\hat{q}, \hat{p})$ を通してのみ (\hat{q}, \hat{p}) に依存する形 $\rho_0(\mathcal{H}(\hat{q}, \hat{p}))$ をもつ代表点の分布はリウビル方程式の定常解である。したがって、エネルギーが保存される孤立系では、熱平衡状態に対応する定常解は、与えられたエネルギー値 E に対応する等エネルギー面上でのみ 0 でない一様な密度を持つような分布であると考えられる。ただし、2.3 節で考えた密度は Γ 空間の体積密度であるから、ここで導入した一様分布は等エネルギー面上で一様な分布ではなくて、エネルギー E と $E + \Delta E$ の近接した 2 枚の等エネルギー面の間にはさまれた体積空間で一様な分布

$$\rho_0(\mathcal{H}(\hat{q}, \hat{p})) = \begin{cases} \text{constant} & E \leq \mathcal{H}(\hat{q}, \hat{p}) \leq E + \Delta E \text{ の領域} \\ 0 & \text{それ以外の領域} \end{cases} \quad (2.12)$$

である。この一様な分布⁶ のことをマイクロカノニカル分布、この分布に従う統計集団のことをマイクロカノニカル集団という。

2.5 等確率の原理

ここまでは、力学的考察からエルゴード仮説に基づいて統計的手法を導入したが、力学系のエルゴード性は一般的に成り立つことが示されているわけではなく、考えている力学系がエルゴード的であるかどうかは、個々の系について直接確かめてみるよりほかはない。そこで、平衡状態を問題にする限りでは、エルゴード仮説を用いる代わりに、次のように考えてマイクロカノニカル分布を導入することもできる。

平衡状態において同じ巨視的な観測値（たとえば同じエネルギー値）を与える非常に多くの異なる微視的状态（力学的状態）が存在するが、熱力学ではこの微視的状态の差異は区別されない。したがって、巨視的な観測量で区別しない以上、個々の微視的状态にあらかじめ偏見を持ち込むわけにはいかないと考え、

孤立系では、同じエネルギーをもつすべての微視的状态は等しい実現確率を持つ

と仮定する。この仮定を等確率の原理、または等しい先験的確率の仮定といい、この原理に基づいて統計理論を組み立てていく立場をとるのである。これは、コイン投げで表・裏

⁶ これをどうしても等エネルギー面上の分布で表したいなら、等エネルギー面間の間隔、すなわちエネルギー勾配の逆数 $1/|\hat{\nabla}\mathcal{H}(\hat{q}, \hat{p})|$ に比例する面密度を持つとすればよい。 $\hat{\nabla}$ は、ここでは $6N$ 次元座標での勾配演算であり、エネルギー勾配の大きさは以下で与えられる：

$$|\hat{\nabla}\mathcal{H}| = \left\{ \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial q_i} \right)^2 + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial\mathcal{H}}{\partial p_i} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

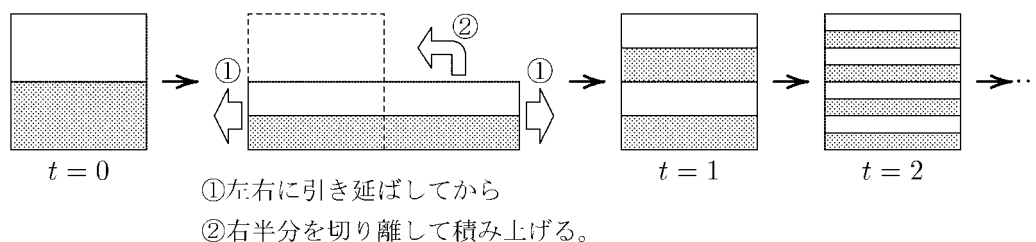


図 2.3 パイこね変換

の出る確率が $1/2$ ずつ、あるいはサイコロの 6 つの目が出る確率が $1/6$ ずつということを利用してゲームに興じるのと同じであって、このことが正しいかどうかを原理的に証明できる性質のものではない。

エルゴード仮説、等確率の原理のいずれの立場をとるにしても、これが正しいかどうかは、これを出発点にして組み立てられた統計力学から得られる結論が、実際の自然法則と矛盾しないかどうかによって確かめるしかない。極論すれば、両者とも厳密に成り立っている必要さえないのである。実際、平衡状態において物理量を観測する有限の時間内——ほとんどの物理測定は一瞬のうちに行われる！——に、等エネルギー面上のすべての微視的状态が実現されるわけではない。すべての微視的状态が実現されるには $10^{10^{10}}$ (10 の「10 の 10 乗」乗) という途方もない時間を要するのである。こんな宇宙の年齢 10^{10} (10 の 10 乗) 年をさえもはるかに超えた時間ではなく、現実的な時間内で実用的なエルゴード性 (2.7) が成り立っていないと困るのである。統計学的な言い方をすれば、有限時間内に実現される微視的状态のほとんどは母集団の中の「ありふれた標本」であって、特異な標本ばかり次々にサンプリングしているようなことになっていなければよいのである。この問題については次章で検討しよう。

2.6 力学系*

ハミルトンの運動方程式を 2.3 節のリウビルの定理のような見方をするならば、力学は Γ 空間の代表点の集合から集合への連続な写像 (変換) ということになる。このような点の集合から集合への変換 T で時間発展についての推移則 $T(t_1, t_2) = T(t_1, t)T(t, t_2)$ をみたすものを、一般に力学系と呼ぶことがある。ハミルトンの運動方程式に従いリウビルの定理を満たす通常の力学系は、集合の用語を用いるならば測度を保存する保測変換である。

保測変換の簡単な例としてパイこね変換と呼ばれるものがある。これは 2 次元平面の正

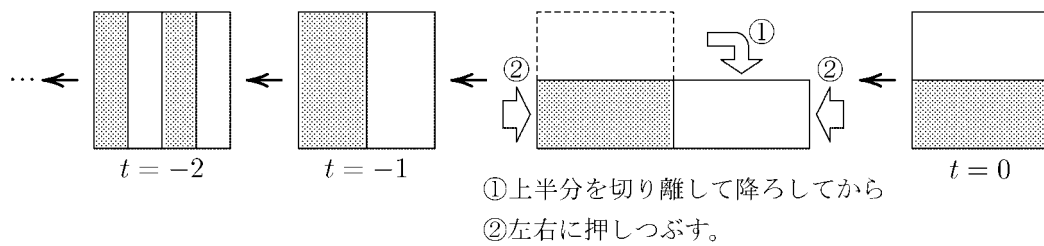


図2.4 時間反転（逆変換）

方形内の点の集合 $S = \{(x, y); 0 < x \leq 1, 0 < y \leq 1\}$ から S 自身への写像であって、変換式

$$F(x, y) = \begin{cases} (2x, y/2) & 0 < x \leq \frac{1}{2} \text{ のとき} \\ (2x - 1, (y + 1)/2) & \frac{1}{2} < x \leq 1 \text{ のとき} \end{cases} \quad (2.13)$$

で表される。はじめに上半分は白，下半分は赤と色をつけておけば，図2.3で示されているように，この変換を何度か繰り返すうちに混じり合っ，一様なピンク色になっていくことが想像できよう。半々でなくても，いくら小さくてもよいから有限な広がりを持つどこか一か所に色をつけておくと，必ず位相空間全体（今の場合は正方形内）に一様に混じってしまう。このような性質を混合性という。

色が必ず混じっていく一方という意味でこの過程は非可逆過程である。しかしながら，これは1回1回の変換が非可逆であることを意味しない。実際，1点の運動に注目する限りでは，点は正方形の中をあちこちをうろつき回るだけで何も非可逆らしい振る舞いを示さない。また，図2.4のように逆変換をたどっていても，やはり色は一様に混じっていくことがわかる。このように，非可逆性は変換すなわち運動方程式そのものがもっているのではなく，ある瞬間に上半分（あるいは，いくら小さくても有限な広がりを持った領域）に色をつけ，その集合の変化を追ったことによって現れたものと考えられる。

Γ 空間についても同じことが想像される。ハミルトンの運動方程式に従う1つの代表点の運動はあくまでも可逆であるが，もし代表点の集合としての力学系が混合的であれば， Γ 空間の近接した代表点の差，すなわち状態の微視的な差を無視した見方をするとき，非可逆性が現れることになる。統計力学では，この微視的な差を無視する見方を粗視化と呼んでいる。これは Γ 空間を適当な大きさのセルに分けたとき，同一セル内の微視的な状態を区別しないことに相当する。図2.2で示されているように⁷，最初にある1つのセルに入っていた代表点の集合は，時間がたつにつれてその体積を保ちながら次第に多くのセルにまたがるようになり，最初に持っていた色，すなわち状態を区別する情報が薄められていく。

⁷ ただし，図2.2で示された振舞いは正確な意味では混合的ではなく，いくら待っても全てのセルにまたがることはない。

(付)連続の方程式

連続の方程式というのは、次の事実を表現するものである。「粒子数が保存される、すなわち粒子が途中で生まれたり消えたりしないならば、空間に固定された任意の閉曲面で囲まれた領域に含まれる粒子数の時間的変化は、領域の表面を通過して出入りする粒子流の差し引きだけで与えられる。」これは粒子数だけでなく、エネルギーや電荷など保存則が成り立つ量であれば適用される。人の流れでもいいたろう。

$\rho(x, y, z, t)$ を単位体積当たりの粒子数 (粒子数密度)、 $v(x, y, z, t)$ を流れの速度としよう。このとき $j = \rho v$ が粒子流密度、すなわち流れに垂直な断面を通過する、単位面積・単位時間あたりの粒子数を与える、流れの方向のベクトルである。 ρ が電荷密度なら j は電流密度である。

一辺が dx, dy, dz の微小な直方体 (平行6面体) 領域を考えよう。 x -軸に垂直な面積 $dydz$ の2つの面を通過する流量は、流れ密度ベクトルの x 成分で与えられる。他の4つの面についても同様だから、直方体に含まれる全粒子数 $\rho dx dy dz$ の時間的変化率 (単位時間当たりの変化量) は、6つの面での出入りを考慮して

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(x, y, z, t) dx dy dz &= [j_x(x, y, z, t) - j_x(x + dx, y, z, t)] dy dz \\ &+ [j_y(x, y, z, t) - j_y(x, y + dy, z, t)] dz dx \\ &+ [j_z(x, y, z, t) - j_z(x, y, z + dz, t)] dx dy \\ &= -\frac{\partial j_x}{\partial x} dx dy dz - \frac{\partial j_y}{\partial y} dy dz dx - \frac{\partial j_z}{\partial z} dz dx dy \end{aligned} \quad (2.14)$$

すなわち

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial j_x}{\partial x} - \frac{\partial j_y}{\partial y} - \frac{\partial j_z}{\partial z} \quad (2.15)$$

で与えられる。ここで $(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$ を成分とするベクトル的な演算記号 (ナブラ)

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (2.16)$$

を導入し、二つのベクトルのスカラー積の記号

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z \quad (2.17)$$

を用いれば、上式は

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j} = -\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \quad (2.18)$$

と書くことが出来る。 ∇ をベクトル量にスカラー積的に演算したときには、これを発散といい、 div という記号を用いることもある。すなわち

$$\text{連続の方程式} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\text{div}(\rho \mathbf{v}) \quad (2.19)$$

である。 ∇ はもともと1階微分演算だから、関数の積に対する微分の規則を適用できて

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = (\nabla \rho) \cdot \mathbf{v} + \rho (\nabla \cdot \mathbf{v}) \quad (2.20)$$

である。 ∇ をスカラー量に演算したときは勾配といい、 grad という記号を用いて

$$\nabla \rho = \text{grad } \rho \quad (2.21)$$

と書くこともある。これは密度の勾配の大きさと方向を与えるベクトル量である。

3章 ミクロカノニカル集団

前章で導入された統計集団の考えを実際に適用してみよう。1章で得られたマクスウェル-ボルツマン分布が得られることはもちろん、微視的法則である力学と巨視的法則である熱力学を結びつける重要な公式「ボルツマンの関係式」が導かれる。

前章では古典力学を前提にして力学的な微視状態は連続な Γ 空間で表されるものとして扱ってきたが、ここからの議論では「微視状態の数(かず)」という考え方が必要になる。量子力学へ移行すれば微視状態は、状態1, 状態2, 状態3, ... と数えることのできる可付番的な存在であることが理解され、さらにこの不連続な量子力学的微視状態と連続な古典力学的 Γ 空間の間の対応原理を導入することができる。しかしながらここでは、 Γ 空間の体積要素に対応する微視状態の数は、単にその体積に比例する量であると仮定し、しばらくはその比例定数のことも気にしないでおこう。

3.1 マクスウェル-ボルツマン分布(2)

ミクロカノニカル統計集団の考えを、理想気体のように分子がほとんど独立で系全体のエネルギーが各分子のもつエネルギーの総和で表されるような系に適用してみよう。この場合の Γ 空間は、以下のように個々の分子の運動を表現する独立な μ 空間に分離して記述することができる。

1.2節で3次元の速度空間をセルに分割したように、今度は6次元の μ 空間を適度の粗さのセルに分割し、これに番号 $i = 1, 2, 3, \dots$ をつけて「セル i 」と呼ぼう。セル i にはその体積に比例する g_i 個の十分な「1分子」微視状態が対応しているとする。各セル i に所属している分子の数を N_i として、分布 $\{N_i\}$ で表されるような「巨視状態」を考えよう。これは、同一セル内での微視状態の違いは無視するとともに、どの分子がどのセルに属しているかという分子の個別性による状態の差異も問わない、粗視化した見方である。分布 $\{N_i\}$ で表される状態に対応する「 N 分子」微視状態の数は、全部で N 個の分子を各セル i に N_i 個ずつ配分する組み合わせの数 $N!/N_1! N_2! N_3! \dots$ と、各セル内で N_i 個の分子を g_i 個の小箱(微視状態)に配分する組み合わせの数 $g_i^{N_i}$ の積を用いて

$$G(\{N_i\}) = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots} g_1^{N_1} g_2^{N_2} g_3^{N_3} \dots \quad (3.1)$$

で与えられる。全エネルギー E が保存される孤立系の場合、全微視状態の数 W は、セル i に対応する「1分子微視状態」のエネルギーを ϵ_i として、全分子数と全エネルギーに対する

条件

$$\sum_i N_i = N, \quad \sum_i N_i \epsilon_i = E \quad (3.2)$$

を満たすような分布 $\{N_i\}$ についての(3.1)の和

$$W = \sum_{\{N_i\}}' G(\{N_i\}) \quad (3.3)$$

となる。ミクロカノニカル集団では、等しいエネルギー E を持つこの W 個の「 N 分子微視状態」が等しい実現確率を持つと考える。このとき、(3.3)の和の中で状態数(組み合わせ数) G が最大となるような分布、すなわち最も実現確率の高い状態を、1.6節と重複するがもう一度考察してみよう。実は1.6節では、確率的根拠にふれることなく「最も確からしい」などという乱暴な議論を行ったのである。1.6節と同様にして大きな数に対して成り立つスターリングの公式(1章 p.9 脚注)を用いれば、(3.1)は次式で近似¹される。

$$\log G \simeq N(\log N - 1) + \sum_i N_i(\log g_i - \log N_i + 1) \quad (3.4)$$

条件(3.2)のもとでこれを最大にする $\{N_i\}$ は、ラグランジュの未定係数法により、 α, β を未定係数として

$$\delta \log G + \alpha \delta \left(\sum_i N_i \right) - \beta \delta \left(\sum_i N_i \epsilon_i \right) = 0$$

すなわち

$$\sum_i [\log g_i - \log N_i + \alpha - \beta \epsilon_i] \delta N_i = 0$$

により、各係数を

$$\log g_i - \log N_i + \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

とにおいて

$$N_i = g_i A e^{-\beta \epsilon_i} \quad (\text{ただし } A = e^\alpha) \quad (3.5)$$

となる。未定の定数 A と β は(3.5)を条件(3.2)に代入することにより決められるが、 β は次のようにして温度に関係する量であることがわかる。

分子数がそれぞれ $N^{(1)}, N^{(2)}$ で熱的に接触した2つの部分系からなる孤立系の熱平衡を考えよう。条件(3.2)は各部分系内での和をそれぞれ $\sum^{(1)}, \sum^{(2)}$ と表すことにすると

$$\sum_i^{(1)} N_i = N^{(1)}, \quad \sum_i^{(2)} N_i = N^{(2)}, \quad \sum_i^{(1)} N_i \epsilon_i + \sum_j^{(2)} N_j \epsilon_j = E$$

¹ N_i/N を各セル i に分子が見い出される確率 p_i と考えれば、次のように書き換えることができる。この書き換えは4章で利用される。

$$\log G \simeq - \sum_i N_i \log(N_i/Ng_i) \quad \text{より} \quad N^{-1} \log G \simeq - \sum_i p_i \log(p_i/g_i) = -\overline{\log(p_i/g_i)}$$

となり、エネルギーに関する条件式は1つであるから、ラグランジュの未定係数法を適用する際に未定係数 β は2つの部分系に共通である。したがって、 β は熱的に接触した2つの系が平衡状態にあることを表現する両系共通の変数すなわち温度に対応づけられる。これに対して分子数に関する条件は別々だから、 α に対応する係数は各部分系に対して決まり、共通ではない。

以上の結論を理想気体に適用してみよう。 μ 空間の体積要素 $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ をセル i にとれば、 g_i は各セルで共通である。外力のポテンシャルを $\phi(\mathbf{r})$ とすれば

$$\epsilon_i = \frac{p^2}{2m} + \phi(\mathbf{r})$$

であるから、(3.5) は1.7節ですでに仮定したのと同じマクスウェル-ボルツマン分布となり、 $\beta = 1/kT$ である。係数 A は、同様に分子数についての規格化条件から決まる。

3.2 圧倒的な確からしさ

微視状態数を組み合わせ数によって定義し、実現確率が最大となる分布としてマクスウェル-ボルツマン分布が導かれたが、その確からしさはどの程度であろうか。

議論を簡単にするため μ 空間を二等分し、各分子が容器の右半分の部分にいるか、左半分にいるかだけを問うこととする。この場合、どの分子でもよいから右半分に n 個の分子がいる状態の微視状態数 $G(n)$ 、および全微視状態数 W は

$$G(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad W = \sum_{n=0}^N G(n) = 2^N \quad (3.6)$$

で与えられる。ただし、 $g_1 = g_2 (= g)$ として両式に共通な因子 g^N は省略した。(3.6) で最大の状態数(組み合わせ数) G_{\max} を与えるのは明らかに $n = N/2$ の場合²であり、再びスターリングの公式を用いると

$$\begin{aligned} \log G_{\max} &\simeq N(\log N - 1) - 2 \times \frac{N}{2} \left(\log \frac{N}{2} - 1 \right) \\ &= N \log 2 = \log W \end{aligned}$$

となり、この近似の範囲では $G_{\max} \simeq W$ に見える。この近似の程度を知るためにもう少し精度の高い公式

$$\log M! \simeq M(\log M - 1) + \frac{1}{2} \log 2\pi M$$

を用いれば、次式を得る。

$$\frac{\log G_{\max}}{\log W} = 1 - \left(\frac{\log N}{N} \text{程度の量} \right)$$

² N が奇数の場合は $n = (N-1)/2$ または $n = (N+1)/2$ としなければならないが、大きな整数 N を扱っている限り、結論は変わらない。

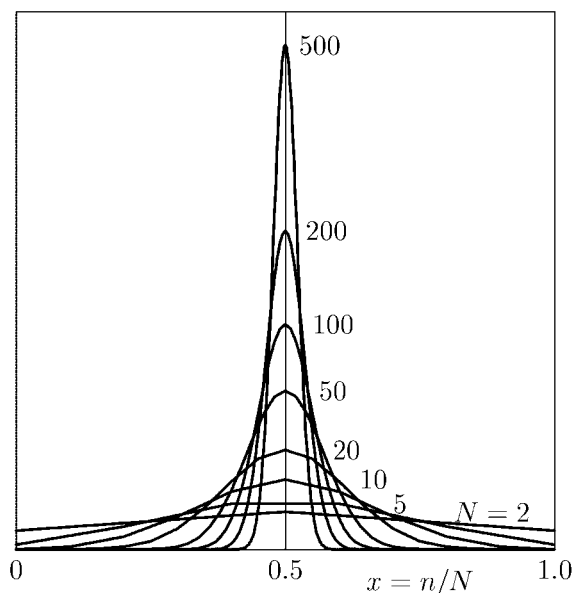


図3.1 二項分布と中心極限定理

したがって、 N が十分大きいときには、 N に比例する量の範囲で $\log G_{\max}$ と $\log W$ は等しい。すなわち、2つの量の対数の比が1に近づくという意味で次の結論が得られる：

微視状態数が最大の状態が、全微視状態の圧倒的部分を占める。

実際に右半分にいる分子の個数 n の平均値、およびその標準偏差を計算してみよう。右側に n 個の分子がいる確率は

$$P(n) = \frac{G(n)}{W} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

すなわち二項分布で与えられる。関数（母関数という）

$$f(s) = \sum_{n=0}^N P(n)s^n = \frac{1}{2^N} (1+s)^N$$

を利用すれば

$$\bar{n} = \sum_{n=0}^N nP(n) = f'(1) = \frac{N}{2}$$

$$\overline{n(n-1)} = \sum_{n=0}^N n(n-1)P(n) = f''(1) = \frac{N(N-1)}{4}$$

$$\overline{n^2} = \overline{n(n-1)} + \bar{n} = \frac{N(N+1)}{4}$$

これより

$$\text{分散 } \overline{(n-\bar{n})^2} = \overline{n^2} - \bar{n}^2 = \frac{N}{4}, \quad \text{標準偏差 } \sqrt{\overline{(n-\bar{n})^2}} = \frac{\sqrt{N}}{2}$$

が得られる。右側にいる分子の比率を表す変数 $x = n/N$ を用いるならば

$$\text{平均 } \bar{x} = \frac{1}{2}, \quad \text{標準偏差 } \sqrt{\frac{(n - \bar{n})^2}{N}} = \frac{1}{2\sqrt{N}} \quad (3.7)$$

と、 N が大きくなるにしたがって平均値からのはずれが小さくなり、図3.1のように N の増大に伴って確率分布が平均値 $1/2$ の位置に集中していくことがわかる。 x についての確率分布 $p(x)$ は、確率の集中した中心部 ($x \sim 1/2$) で $\log p(x)$ を展開することにより、

$$p(x)dx = \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \exp \left[-2N \left(x - \frac{1}{2} \right)^2 \right] dx$$

となり、正規分布 (ガウス分布) で近似されることを示すことができる。これは一般に中心極限定理と呼ばれる性質の一例である。

この結論は、 μ 空間を2つに分けた場合に限らず、一般に分布数 N_i が十分大きくなるようにセル分割を行っておけば成り立ち、 N に比例する量の範囲の正確さで³

$$\log G_{\max} / \log W = 1 \quad (3.8)$$

となる。エルゴード仮説に沿った言い方をすれば、系が微視状態を次々に巡り歩く時間の圧倒的な時間帯で、微視状態数が最大になるような状態が次々に実現されていることになる。したがって、熱平衡状態とは微視状態数が最大の状態、すなわち巨視的に見れば最もありふれた状態であり、われわれが対象にしている系 ($N \sim N_A = 6 \times 10^{23}$) では、これから外れた状態が実現される確率はほとんどないといえる。

問1 トランプのジョーカーを除いた52枚のカードを1秒間に1回の速さでシャッフルするとして、赤と黒のカードが上半分と下半分に完全に分かれるような並び方は、何秒に1回の割合で実現されるか。[答 52枚のカードの計 $W = 52!$ 通りの並び方が全て平等に実現されると仮定すると、問われているような並び方は、このうち $G = (26!)^2$ 通りあるから、実現確率は $G/W = (26!)^2/52! = 2.0 \times 10^{-15}$ 、したがって 5.0×10^{14} 秒すなわち約1600万年に1回の割合でしか遭遇しないことになる。]

3.3 ボルツマンの関係式

前節で最も確からしい分布としての平衡分布を議論する際に現れた量、 $\log G_{\max}$ の持つ意味を調べてみよう。平衡分布 (3.5) の未定係数 A は条件 (3.2) により

$$A = N / \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

と定まるから、 G_{\max} を与える分布は

$$N_i^{(\max)} = N g_i e^{-\beta \epsilon_i} / \sum_j g_j e^{-\beta \epsilon_j} \quad (3.9)$$

³ 等式はあくまで対数の比としてであって、決して $G_{\max}/W \simeq 1$ を意味しないことに注意。2倍や3倍、いや100万倍違ってても対数をとればその差は10くらいで、 N に比べればどうってことはないのである。

となる。以後では肩の (max) は省略する。これを (3.1) に代入して

$$\begin{aligned}\log G_{\max} &= N(\log N - 1) + \sum_i N_i [-\log N + \beta\epsilon_i + \log(\sum_j g_j e^{-\beta\epsilon_j}) + 1] \\ &= N \log(\sum_j g_j e^{-\beta\epsilon_j}) + \beta E\end{aligned}$$

が得られる。第1項より

$$\begin{aligned}Nd [\log(\sum_j g_j e^{-\beta\epsilon_j})] &= -N \sum_j (\epsilon_j d\beta + \beta d\epsilon_j) g_j e^{-\beta\epsilon_j} / \sum_j g_j e^{-\beta\epsilon_j} \\ &= -(\sum_j N_j \epsilon_j) d\beta - \beta \sum_j N_j d\epsilon_j \\ &= -E d\beta - \beta \sum_j N_j d\epsilon_j\end{aligned}$$

であるから⁴

$$\begin{aligned}d(\log G_{\max}) &= -E d\beta - \beta \sum_j N_j d\epsilon_j + d(\beta E) \\ &= \beta dE - \beta \sum_j N_j d\epsilon_j\end{aligned}$$

この第2項の $\sum_j N_j d\epsilon_j$ は、1.5節と同様に分布の形を変えない準静的な仕事 $d'W$ に対応すると考えて、熱力学の関係式 $dE = TdS + d'W$ を用いれば

$$d(\log G_{\max}) = \beta(dE - d'W) = \beta TdS = k^{-1}dS$$

を得る。したがって、積分定数を除いて

$$S = k \log G_{\max} \quad (3.10)$$

となり、最大微視状態数の対数が平衡状態のエントロピーと関係付けられることになる。あるいは、分子数 N の大きな熱力学的な系においては (3.8) が成り立つから、(3.10) は

$$S = k \log W \quad (W \text{ は全微視状態数}) \quad (3.11)$$

と書くことができる。これはボルツマンの関係式と呼ばれ、統計力学における最も重要な公式の一つである。次節の例でも分かるように、全微視状態数 W は純粹に力学的考察だけから計算できる量であり、(3.11) はこれを全く異質の熱力学的な量であるエントロピー S と関係づけている。

⁴ g_j は状態が変化しても変わらない定数である。なお、ここではエネルギー U の代わりに変数 E となっていることに注意。

実際に各瞬間に実現されているのはあくまで1つの微視状態であって、状態量であるエントロピーはこの1つ1つの微視状態に対して決まるはずであるのに、微視状態数という微視状態の集団に関する量と関係づけられることは不思議に思えるかもしれない。微視状態数とは、1つの微視状態に注目したとき、これと同じ巨視状態を与える微視状態の仲間がどれくらいあるかを表す量であって、別の言い方をすれば、その状態が巨視的にみたとときの程度ありふれた状態であるか、あるいは特異な状態であるかを特徴づける量と理解すればよい。エントロピーの公式(3.10), (3.11)はほとんど独立とみなせる分子系に対して得られたのであるが、以上のように考えるならば一般の系についても成り立つ関係であることが推測される。

系の最初の状態が仲間の数すなわち微視状態数 G の小さい特異なもの、たとえば全ての分子が容器の左半分に集まっているような状態であったとしよう。外部から何らコントロールされない孤立系の場合、時間がたつにつれ、よりありふれた状態がより多く実現されるようになる、すなわち微視状態数 G が増大する方向に進むのが自然な変化であろう。このことが第二法則すなわちエントロピー増大則と対応している⁵ と考えるならば、エントロピーは状態数 G の増加関数である。したがって、時間が十分に経過した後には到達し、以後は圧倒的な時間帯で実現されている熱平衡状態におけるエントロピー S は、最も実現確率の高い状態の微視状態数 G_{\max} と関係づけられるであろう。

また、エントロピーが全微視状態数 W と関係づけられることは、断熱定理と呼ばれている以下の力学的性質によっても推測される。演習問題9, 11で簡単な例を用いて示されるように、1.5節で考えたような無限にゆっくりとした準静的な仕事が系に加えられるとき、位相空間の軌道すなわち等エネルギー面の形は変化するが、それが囲む位相空間の体積は変わらない。この準静的な仕事による変化は熱力学における準静的断熱変化(等エントロピー変化)に対応することから、これを断熱定理といい、この間に一定に保たれる量のことを断熱不変量という。等エネルギー面で囲まれる体積が不変ならば、当然、接近した2枚の等エネルギー面で囲まれる体積も不変だから、この体積に比例する全微視状態数 W も断熱不変量である。ただし、この力学的な断熱定理を一般化して W を熱力学的な断熱不変量すなわちエントロピーと関係づけるには、エルゴード仮説で述べられているような代表点の軌道の性質が必要である。

エントロピー S と全微視状態数 W を結びつける対数関数は、以下のようにして理解される。独立な2つの部分からなる孤立系を考えてみよう。全系の微視状態数 W は、すべての組み合わせを考えれば、各部分系の微視状態数 $W^{(1)}, W^{(2)}$ の積

$$W = W^{(1)} \times W^{(2)}$$

で与えられる。一方、エントロピーは加法的な量であるから、全系のエントロピー S は、独立な部分系のエントロピー $S^{(1)}, S^{(2)}$ の和

$$S = S^{(1)} + S^{(2)}$$

⁵ 実際、速度(運動量)空間だけに注目するなら $\log G$ の表式(3.4)は、定数項を除けば1章8節で導入された H 関数(1.53)の符号を変えたものであることに注意しよう。速度空間の体積要素 dv についての積分を、重み g_i を持ったセルについての和で置き換え、 $f(v_i) = N_i/g_i$ とすればよい。(p.28の脚注参照)

しかしながら、 Γ 空間での微視状態の確率分布 $\rho(\hat{q}, \hat{p}, t)$ を用いて H 関数を

$$H(t) = \int \rho(\hat{q}, \hat{p}, t) \log \rho(\hat{q}, \hat{p}, t) d\hat{q}d\hat{p}$$

で定義し、 $\rho(\hat{q}, \hat{p}, t)$ が2章のリウビル方程式(2.10)に従うとする限り、 $dH/dt = 0$ であることが示される。 H 定理がどのような仮定に立って導かれたかをもう一度思い出してみよう。

で与えられる。この関係を満たすのは対数関数 $S = k \log W$ しかない。係数 k は、この説明から明らかかなように各部分系に共通であり、部分系的一方を理想気体にすれば次節の例で示されるようにボルツマン定数であることがわかる。

3.4 熱力学的量の導出

以上のように、一般の系についてもエントロピー S と微視状態数 W の関係 (3.11) は成り立つと考えてよい。このボルツマンの関係式を出発点にして他の熱力学的量は次のようにして導くことが出来る。一般に微視状態数 W はエネルギー E と体積 V を与えることにより計算され、公式 (3.11) によりエントロピー S が E, V の関数 $S(E, V)$ として得られる。 E は熱力学の内部エネルギー U に対応するから

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T}$$

の関係によりまず温度 T と圧力 P が求められ、これを用いてエンタルピー $H = E + PV$ 、自由エネルギー $F = E - TS$ 、 $G = F + PV$ などのほかの熱力学的量が得られる。

例 (理想気体) 体積 V の容器に入れられた N 個の単原子分子からなる理想気体について、エネルギー E に対応する全微視状態数 W を計算し、熱力学的諸量を求めよ。

μ 空間の体積を 1 分子微視状態数に対応させる体積単位として、 h^3 (h はプランク定数) を用いれば、 μ 空間の体積要素 $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ に対応する 1 分子微視状態数は

$$g_i = \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

である。これは、量子力学の不確定性原理により、1 つの自由度に対して

$$\Delta q \Delta p = h$$

より詳しい状態の区別は不可能であることを利用した、 μ 空間の体積をはかるためのメジャーカップ (量子化条件) である。このとき、全エネルギー $\mathcal{H}(\hat{q}, \hat{p})$ が E と $E + \Delta E$ の間にある N 分子微視状態数は

$$W(E) = \frac{1}{N!} \int_{E \leq \mathcal{H}(\hat{q}, \hat{p}) \leq E + \Delta E} \frac{d\hat{q} d\hat{p}}{h^{3N}}$$

により計算できる。因数 $1/N!$ については後で説明する。理想気体では

$$\mathcal{H}(\hat{q}, \hat{p}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}$$

であること、また、1分子の座標についての積分は容器の体積 V を与えることを用いれば次式を得る。(積分変数を $p_i = \sqrt{2m} s_i$ と置き換えた。)

$$\begin{aligned} W(E) &= \left(\frac{\sqrt{2m}}{h}\right)^{3N} \frac{V^N}{N!} \iiint \cdots \int_{E \leq s_1^2 + s_2^2 + \cdots + s_{3N}^2 \leq E + \Delta E} ds_1 ds_2 \cdots ds_{3N} \\ &= \left(\frac{\sqrt{2m}}{h}\right)^{3N} \frac{V^N}{N!} \frac{2\pi^{3N/2} (\sqrt{E})^{3N-1}}{\Gamma(3N/2)} \frac{\Delta E}{2\sqrt{E}} \end{aligned} \quad (3.12)$$

3番目の因子は $3N$ 次元内の半径 \sqrt{E} の球面(超球面)の面積、最後の因子は近接した半径 \sqrt{E} と $\sqrt{E + \Delta E}$ の2枚の超球面の間の間隔である。 $\Gamma(x)$ はガンマ関数と呼ばれ、 $x \geq 0$ の整数において $\Gamma(x+1) = x!$ であり、整数の階乗を連続変数に拡張した関数である。大きい x に対して整数の場合と同様にスターリングの公式

$$\log \Gamma(x+1) \simeq x(\log x - 1)$$

が成り立つ。(3.12)の両辺の対数を取り、 N に比例する項だけ残せば

$$\log W = N \left(\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{E}{N} + \text{constant} \right)$$

となる。熱力学的な量以外の定数や変数 (π, m, h など) から来る項は constant の中に含めた。また、 ΔE は E より十分小さくとってあればこの結果に影響を与えない。これよりエントロピーは

$$\begin{aligned} S(E, V) &= k \log W \\ &= Nk \left(\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log \frac{E}{N} + \text{constant} \right) \end{aligned} \quad (3.13)$$

となり、以下の諸式を得る。

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{3Nk}{2E}, \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{Nk}{V}$$

よって

$$E = \frac{3}{2} NkT, \quad PV = NkT$$

ここではボイルの法則は実験法則としてではなく、ミクロカノニカル集団の考えの結論として得られたことに注意しよう。ここで実験法則と照らし合わせれば、 $Nk = R$ (気体定数) でなければならず、(3.10), (3.11) の係数 k はボルツマン定数とすればよいことがわかる。

問2 (3.12) の W の代わりに、エネルギーが E より小さい微視状態の数、すなわち半径 \sqrt{E} の $3N$ 次元の球(超球)の体積 $(2/3N) \pi^{3N/2} (\sqrt{E})^{3N} / \Gamma(3N/2)$ で与えられる状態数 $\Omega(E)$ (おめが)^{*大} を用いて $S = k \log \Omega$ としても、同じ結論が得られることを示せ。

h^{3N} と $1/N!$ の意味 メジャーカップとして採用した h^{3N} は、導かれる熱力学的量に影響を与えないという意味では他に何か適当なものがあれば何でもよいのであるが、量子力学から出発して状態数を計算し、古典的極限をとったときに定数まで含めてエントロピーを一致させるためには、こうしておかなければならない。「状態の数」という概念が量子力学を待たねばならなかった以上、ここは量子力学に道を譲るしかないのである。

求められたエントロピー (3.13) は、() の中が分子 1 個あたりの量 V/N , E/N だけで書いているから全体として N に比例しており、加法的な量になっている。この V/N の分母の N は W の計算の際の因子 $1/N!$ (ギブスの補正という) からもたらされたものである。気体のように分子が系全体を動きまわっているような系では、この因子がなければエントロピーの加法性が成り立たないのである。(ギブスのパラドックス)

同種の分子 N 個からなる系の状態数を数える際に $N!$ で割ることは、 N 個の分子を互いに置き換えることによって得られる $N!$ 個の状態は異なる微視状態として数えないことを意味する。これは量子力学においては同種粒子に「粒子 1, 粒子 2, ...」と番号をつけて区別することが不可能であることに符合している。しかしながら、この因子の必要性は、量子力学の確立以前にギブスによって導入されたものであって、あくまで古典力学の範囲で説明されるべき性質のものである。熱力学のエントロピーと統計力学的なエントロピーを関係づけようとするなら、微視状態数を位相空間の体積に比例する量として定義してよいかどうかは自明のことではない。ギブスは熱力学の加法性を保証するためには状態数をどのように定義したらよいかを洞察することによりこの因子を導入し、このような状態の見方を "generic phase", 位相空間の各点に対応する状態を "specific phase" と呼んで区別した。

この手続きは古典力学的な Γ 空間の体積を状態数に対応させる際の「約束ごと」であって、状態数を計算する際に「同種粒子を区別しない」という意味ではないことに注意する必要がある。古典力学的な状態を考える以上は、「まずもって粒子は区別できるものとして状態数を計算し、最後に $N!$ で割っておけばよい」という意味である。たとえば、この章のマクスウェル-ボルツマン分布を導いた過程で、最初から「同種粒子は区別しない」として組み合わせ数を計算すると、最後の量子統計の章で見るようにまったく別の分布が得られる。やはり、こうすることにより同種粒子の場合に量子力学的状態として計算したエントロピーと古典的極限で一致するという以上の意味はない。なお、各粒子の運動する座標空間が限定されているような固体の場合には、同種粒子系であっても $N!$ で割る必要はない。

問3 種類の異なる分子、各 N_i 個 ($\sum_i N_i = N$) からなる体積 V の混合気体では、同種分子 N 個からなる気体に比べてエントロピー S はどれだけ大きいか。因子 $1/N!$ を応用して計算してみよ。差 ΔS を混合エントロピーという。[答 $N!$ で割る代わりに $N_1!N_2!\dots$ で割ることになり状態数の差は $\log N! - \sum_i \log N_i! \simeq \sum_i N_i \log(N/N_i)$, これより $x_i = N_i/N$ として $\Delta S = -Nk \sum_i x_i \log x_i$]

4章 カノニカル集団

前章ではエネルギーが一定に保たれる孤立系を考え、ミクロカノニカル集団の考えを適用した。熱力学的状態を考察するとき、いつでもまずエネルギーと体積が与えられるとは限らない。むしろ温度が与えられているとして温度と体積を独立変数として扱う方が一般には便利である。この章では外部と熱のやりとりを行って温度が一定に保たれている系を考え、どのような統計法則が成り立つかを調べてみよう。最後に粒子についても外界とやりとりを行う場合を考える。

4.1 カノニカル分布

系の温度を一定に保つため熱浴というものを導入する。熱浴は熱力学では熱源とも呼ばれ、その熱容量が十分大きく、これと接触したほかの系と熱のやりとりをしてもその状態を乱されることがなく、常に熱平衡状態に保たれているような系である。いま注目している系をI、これと接触している温度 T の熱浴を系IIとし、IとIIで孤立系I + IIを構成していると考えよう。今度は系Iの Γ 空間を小さなセルに分割し、番号をつけてセル i と呼ぼう。セル i のエネルギーを E_i 、セル i に含まれる N 分子微視状態数を G_i とする。系Iと熱浴IIの結合は弱く、エネルギーのやりとりをする以外はほとんど独立とみなせるとすれば、系I + IIの総エネルギー E^0 の微視状態数 W^{I+II} は、可能な組み合わせをすべて考慮して

$$W^{I+II}(E^0) = \sum_i G_i \times W^{II}(E^0 - E_i) \quad (4.1)$$

で与えられる。ただし、 W^{II} は系II (熱浴) の微視状態数である。孤立系I + IIに対しミクロカノニカル分布を適用し、(4.1) で与えられる微視状態がすべて等確率で実現されれば、このうち系Iのセル i の状態が実現される確率は

$$P_i = \frac{G_i W^{II}(E^0 - E_i)}{W^{I+II}(E^0)} \quad (4.2)$$

となる。熱浴IIは平衡であるから、そのエントロピーを $S^{II}(E)$ としてボルツマンの関係式(3.11)を用いると、次式が成り立つ。

$$W^{II}(E^0 - E_i) = \exp[S^{II}(E^0 - E_i)/k] \quad (4.3)$$

系Iのエネルギーは熱浴IIのエネルギーあるいは全エネルギー E^0 に比べて十分小さいとしてよいので、エントロピー $S^{II}(E^0 - E_i)$ を E_i について展開すれば

$$S^{II}(E^0 - E_i) = S^{II}(E^0) - E_i \frac{\partial S^{II}}{\partial E} + \frac{E_i^2}{2} \frac{\partial^2 S^{II}}{\partial E^2} + \dots$$

$$= S^{\text{II}}(E^0) - \frac{E_i}{T} \left[1 + \frac{E_i}{2TC_V^{\text{II}}} + \dots \right] \quad (4.4)$$

となる。ただし

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T} \right)_V = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_V = -\frac{1}{T^2 C_V}$$

を用いた。熱浴IIの熱容量 C_V^{II} は十分大きいから, (4.4) の [] の中の第2項以降は無視できる。これを(4.3)に代入し, 系Iに関する部分だけ取り出せば, (4.2) は次式となる。

$$P_i = \frac{1}{Z} G_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (4.5)$$

ただし, Z は確率の規格化のための係数である。この分布をカノニカル分布, この分布に従う統計集団をカノニカル集団といい, また $\exp(-E_i/kT)$ をボルツマン因子と呼ぶ。(4.5) はマクスウェル-ボルツマン分布と似ているが, マクスウェル-ボルツマン分布が1分子のエネルギー ϵ_i についての分布であったのに対し, (4.5) のエネルギー E_i は, 注目している N 分子系全体のエネルギーであり, また, 扱う系は独立な分子の集まりであると限定する必要はなく, 分子間に強い相互作用のある一般の系でよい。

ただし, 希薄な気体のように独立な分子系の場合は次のように考えることもできる。気体の中の1つの分子に着目し, これを系I, 残りの分子を熱浴IIとみなし, 気体全体としては孤立系であるとする。このとき

$$G_i = g_i = \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

また, $E_i = \epsilon_i$, $P_i = N_i/N$ とすれば, (4.5) はマクスウェル-ボルツマン分布を与える。つまりこの方法では, 1個の分子だけからなる系にも統計力学を適用できるのである。

平均エントロピー 逆に次のように考えて, 熱浴を用いることなくカノニカル分布を導くこともできる。考えている N 粒子系と全く同等な数多くの系 \mathcal{N} 個から成る仮想的な孤立系を考える。各系はほとんど独立であるが, 互いにエネルギーのやりとりを行うものとする。このとき, 各系をあたかも1つの”分子”のようにみなして, その無数の集まりをいわば” Γ 空間の気体”と考え, 前章で μ 空間におけるマクスウェル-ボルツマン分布を導いたのと全く同じ方法を適用することができる。この場合の「最も確からしい組み合わせ」を求めれば, ”分子” すなわち各 N 粒子系がセル i の状態にある確率分布として(3.5)に対応する(4.5)が得られるであろう。

この場合の組み合わせ数を \mathcal{G} とすれば, p.28の(3.4)に関する脚注と同様な関係

$$\log \mathcal{G} = -\mathcal{N} \sum_i P_i \log(P_i/G_i) = -\mathcal{N} \overline{\log(P_i/G_i)} \quad (\mathcal{N} \rightarrow \infty)$$

が成り立ち、この P_i に平衡状態のカノニカル分布 (4.5) を代入したものが、 $\log \mathcal{G}$ のエネルギー拘束条件付きの最大を与えることになる。最大組み合わせ数とエントロピーの関係 (3.10) を用いて、今の場合の "1 分子" すなわち 1 系あたりのエントロピーを求めれば

$$S = \mathcal{N}^{-1} k \log \mathcal{G}_{\max} = -k \overline{\log(P_i/G_i)}, \quad P_i = Z^{-1} G_i \exp(-E_i/kT) \quad (4.6)$$

である。これが、外界と熱のやりとりをして温度が一定に保たれている系の (平均) エントロピー¹ を与えることになる。

4.2 分配関数の方法

(4.5) の規格化定数 Z は、 $\sum_i P_i = 1$ より

$$Z = \sum_i G_i e^{-\beta E_i} \quad (\text{ただし } \beta = 1/kT) \quad (4.7)$$

で与えられるから、これを用いてエネルギーの期待値 (平均値) が

$$\bar{E} = \sum_i P_i E_i = \frac{1}{Z} \sum_i G_i E_i e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} \quad (4.8)$$

で表される。すなわち、規格化定数 Z を求めれば、あとは微分計算によって期待値の計算ができる。この Z のことを分配関数² と呼ぶ。熱力学的な内部エネルギー U はこのエネルギーの期待値と考えられる。この期待値がどの程度、巨視的な観測量すなわち熱力学的内部エネルギーとして意味をもつ量であるかは後の 4.3 節で検討することにしよう。

このように分配関数 Z を計算することにより内部エネルギー $U = \bar{E}$ が直接求められるのであるが、(4.8) に現れた量、 $\log Z$ がどのような意味を持つ量であるかをみてみよう。

$$\log(P_i/G_i) = -\log Z - E_i/kT$$

であるから、エントロピー (4.6) は次式で表される。

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + k \log Z$$

$\bar{E} = U$ として、これを熱力学的関係式 $S = (U - F)/T$ と比較すれば

$$\text{ヘルムホルツ自由エネルギー} \quad F = -kT \log Z \quad (4.9)$$

¹ P_i/G_i はセル i に属する G_i 個の各微視状態が実現される確率であるから、(4.6) は情報理論で使われる平均エントロピーと同形である。エネルギーが一定に保たれた孤立系にもこれを適用できる。この場合、 W 個の各微視状態の実現確率は等しく $1/W$ ずつだから、その対数の「平均」から $S = k \log W$ となる。

² 状態和と呼ばれることもある。

となることが予想される。前節の最後で行った平均エントロピーの導出は，“ Γ 空間の仮想的気体”のごときいかがわしいものを用いていて，この結論は納得しかねるかもしれないが，実際にカノニカル分布(4.5)を代入して，3.3節で行ったのと同じく， $d(\log \mathcal{G}_{\max})$ の計算をやって確かめればよい。

ここでは上で求めた分配関数の表式(4.7)を用いて別の形で導いてみよう。(4.7)より

$$\begin{aligned} -d(\log Z) &= Z^{-1} \sum_i G_i(E_i d\beta + \beta dE_i) e^{-\beta E_i} \\ &= \bar{E} d\beta + \beta \sum_i P_i dE_i \end{aligned} \quad (4.10)$$

となる。第2項はこの場合にも準静的な仕事 $d'W(\times\beta)$ に相当する。この式をヘルムホルツ自由エネルギー $F = U - TS$ について導かれる関係

$$\begin{aligned} d\left(\frac{F}{T}\right) &= d\left(\frac{U}{T} - S\right) \\ &= U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{1}{T}(dU - TdS) \\ &= U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{1}{T}d'W \end{aligned}$$

と比較し， $U = \bar{E}$ ， $\beta = 1/kT$ を考慮すれば上で予想した関係(4.9)を得る。しかしながら3.3節と同様に，ここでも(4.10)の最後の第2項を準静的仕事とみなすという仮定が用いられており，いずれにせよ，もう一つの独立変数である体積 V の準静的変化について

$$\left(\frac{\partial \log Z}{\partial V}\right)_T = \beta P \quad (4.11)$$

が成り立つことを直接示さない限り話は完結しない。(演習問題19参照)。

熱力学的量の導出 このようにカノニカル分布の方法では，今度は温度 T と体積 V の関数として分配関数 $Z(T, V)$ を(4.7)式により計算すれば，まずヘルムホルツ自由エネルギー $F(T, V)$ が求められ，ほかの熱力学量は次の諸式で与えられることになる。

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

もちろん，内部エネルギー U は

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

となり，(4.8)を満たしている。この U と F の関係は，熱力学でギブス-ヘルムホルツの関係と呼ばれるものであることを思い出そう。

例（再び理想気体）カノニカル分布を用いて温度 T ，体積 V ，分子数 N の理想気体の内部エネルギー U および圧力 P を求めよ。

3.4 節と同様に量子化条件により Γ 空間の体積を状態数 G_i に対応させると，(4.7) は

$$Z = \frac{1}{N!} \int \exp[-\beta \mathcal{H}(\hat{q}, \hat{p})] \frac{d\hat{q}d\hat{p}}{h^{3N}} \quad (4.12)$$

と書くことができる。 $N!$ についても 3.4 節と同様である。 $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2/2m$ であること，またここでも \hat{q} についての積分は V^N を与えることを用いると

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N}N!} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2/2mkT} dp \right)^{3N} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2}$$

と，今度は Γ 関数の代わりに 1 次元のガウス積分（ p.9，脚注）で計算でき，これより

$$F(T, V) = -kT \log Z = -NkT \left(\log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \log T + \text{constant} \right)$$

が得られ，以下の諸量が導かれる。

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -\frac{F}{T} + \frac{3}{2}Nk \quad , \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} = nkT$$

$$U = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \frac{3}{2}NkT = F + TS$$

このように，ミクロカノニカル集団で状態数を計算するよりも，温度が与えられているとしてカノニカル集団で分配関数を計算する方が，圧倒的に計算が楽になるのが普通である。

4.3 エネルギーの分布とゆらぎ

系のエネルギーが $E \sim E + dE$ である微視状態数³を $G(E)dE$ と書こう。すなわち

$$G(E)dE = \sum_{E \leq E_i \leq E+dE} G_i$$

である。このとき，エネルギーが $E \sim E + dE$ となる確率 $P(E)dE$ 及び分配関数は

$$P(E)dE = Z^{-1}G(E) e^{-\beta E} dE \quad (4.13)$$

$$Z = \int G(E) e^{-\beta E} dE \quad (4.14)$$

³ 3.4 節で用いた $W(E)$ は， $W(E) = G(E)\Delta E$ である。また，3.4 節の間 2 で用いた状態数 $\Omega(E)$ とは， $G(E) = d\Omega/dE$ の関係があり， $G(E)$ を状態密度という。以下で求められる分配関数 (4.14) は状態密度 $G(E)$ のラプラス変換になっており，これが一般にカノニカル分布の方法で計算が楽になる理由である。

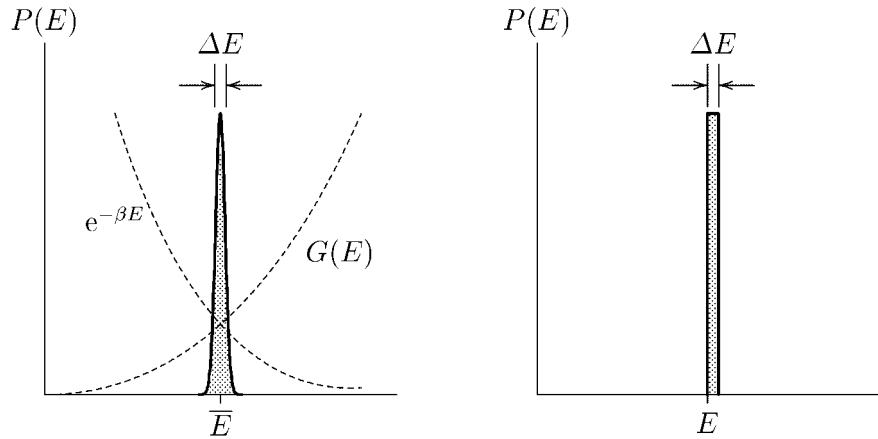


図4.1 カノニカル分布（左）とミクロカノニカル分布（右）

となる。エネルギーの期待値 \bar{E} はこの Z を用いて (4.8) で与えられる。 \bar{E} は内部エネルギー U であるから、これを温度 T で微分して熱容量 C_V を求めてみよう。 $\beta = 1/kT$ を考慮すれば

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{kT^2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) = \frac{1}{kT^2} \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 \right]$$

である。[] 中の第1項は

$$\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} = \frac{1}{Z} \int G(E) E^2 e^{-\beta E} dE = \int P(E) E^2 dE = \overline{E^2}$$

第2項は (4.8) より $(\bar{E})^2$ であるから

$$C_V = \frac{1}{kT^2} [\overline{E^2} - (\bar{E})^2] = \frac{1}{kT^2} \overline{(E - \bar{E})^2} \quad (4.15)$$

となる。 $E - \bar{E}$ をエネルギーのゆらぎ⁴といい、(4.15) の右辺に現れた平均量 $\overline{(E - \bar{E})^2}$ 、すなわちエネルギーの分散の平方根を、エネルギーについての確率分布の広がり ΔE のめやすとすることができる。 kT は1分子あたりのエネルギー程度の量であり、熱容量 C_V とエネルギー E はともに分子数 N に比例する量であるから、(4.15) より以下のように評価される。

$$\Delta E = \sqrt{\overline{(E - \bar{E})^2}} \sim \sqrt{N} \quad \frac{\Delta E}{\bar{E}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

N は大きい数であるから、カノニカル分布におけるエネルギーの広がり ΔE は、平均値 \bar{E} に比べてほとんど無視できる程度のものであることが分かる。これは、(4.13) で表されるカノニカル分布が、 E の増加とともに急激に減少する関数であるボルツマン因子 $e^{-\beta E}$ と、急激に増加する関数である状態密度 $G(E)$ の積であって、平均値付近の狭い範囲の外では

⁴ 導出の過程からわかるように、温度 T と体積 V が与えられたときのゆらぎである。

有効な値を持たないことによる。図4.1が示すように、このような特徴を持つカノニカル分布は、狭い範囲 $E \sim E + \Delta E$ でだけ0でない一様な確率を持つミクロカノニカル分布と実際には同等であると考えてよい。以上のように、カノニカル集団の考えでは、カノニカル分布による期待値でもって巨視的な熱力学量（今の場合は熱力学的内部エネルギー）としてよいことがわかる。

4.4 大きいカノニカル分布

ここまでは、考えている系は外部とエネルギーのやりとりは行うが粒子数 N は一定であるとしてきた。一般には、外部と粒子のやりとりも行って平衡状態になっているような系もある。この場合には熱浴と同時に粒子だめ（粒子プール）、すなわち粒子のやりとりを行っても影響を受けないような外界を用意すればよい。エネルギーのやりとりを許すカノニカル集団の考えで計算する方がエネルギー一定とするミクロカノニカル集団の場合より圧倒的に楽であったように、粒子数一定とするよりも外界との粒子のやりとりを許す方が、計算が更に簡単になる場合がある。その威力は最後の章の量子統計で発揮される。

今度は、(4.1) ~ (4.4) の状態数 W およびエントロピー S が粒子数 N も変数として含むとして、(4.4) の代わりに

$$S^{\text{II}}(E^0 - E_i, N^0 - N_i) \simeq S^{\text{II}}(E^0, N^0) - \frac{E_i}{T} + \frac{\mu N_i}{T} \quad (4.16)$$

を用いればよい。ただし、 μ は次式で定義される1粒子あたりの化学ポテンシャル⁵ である。

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

以上より、(4.13) を導いたのと同様にして、熱浴および粒子だめと接触して熱平衡にある系が、エネルギー $E \sim E + dE$ 、粒子数 N の状態にある確率は

$$P(E, N)dE = \Xi^{-1} G_N(E) e^{-\beta(E-\mu N)} dE \quad (4.17)$$

となる。これを大きいカノニカル分布またはグランドカノニカル分布という。規格化因子 Ξ (くさい, くしー)⁶ は大分配関数と呼ばれ、 $\alpha = \beta\mu$ とおいて⁶

$$\Xi(V, \beta, \alpha) = \sum_{N=0}^{\infty} \int G_N(E) e^{-\beta(E-\mu N)} dE = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} Z_N(T, V) \quad (4.18)$$

⁵ ここでは1粒子あたりのギブス自由エネルギーとしている。化学ポテンシャルの定義、 $\mu = (\partial G / \partial N)_{T,P}$ より $dG = -SdT + VdP + \mu dN$ 、これと関係 $G = U - TS + PV$ から、 (U, V, N) の関数としてのエントロピーは次式で与えられる。

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

⁶ 以下では β と $\beta\mu$ を独立変数として扱わなければならないため、このように置いた。

で定義される。ただし，粒子数 N が与えられたときの状態密度 G ，分配関数 Z をここではそれぞれ G_N ， Z_N と書いた。(4.17)，(4.18) より，粒子数 N の状態の実現確率 $Q(N)$ は

$$Q(N) = \int P(E, N) dE = \Xi^{-1} e^{\alpha N} Z_N(T, V) \quad (4.19)$$

で与えられるから，エネルギー E および粒子数 N の期待値はそれぞれ

$$\bar{E} = \sum_{N=0}^{\infty} Q(N) \left(-\frac{1}{Z_N} \frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right) = -\frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} \left(\frac{\partial Z_N}{\partial \beta} \right)_V = -\left(\frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta} \right)_{V, \alpha} \quad (4.20)$$

$$\bar{N} = \sum_{N=0}^{\infty} Q(N) N = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} N e^{\alpha N} Z_N = \frac{1}{\Xi} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \alpha} \right)_{V, \beta} = \left(\frac{\partial \log \Xi}{\partial \alpha} \right)_{V, \beta} \quad (4.21)$$

となる。同様に，カノニカル分布で仮定した(4.11)により，粒子数 N のときの圧力が

$$P_N = \left(\frac{\partial kT \log Z_N}{\partial V} \right)_T = \frac{kT}{Z_N} \left(\frac{\partial Z_N}{\partial V} \right)_T$$

で与えられるとすれば，これに(4.19)の重み $Q(N)$ をかけた平均をとって，圧力は

$$\bar{P} = \frac{kT}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} \left(\frac{\partial Z_N}{\partial V} \right)_T = \frac{kT}{\Xi} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial V} \right)_{\alpha, \beta} = \left(\frac{\partial kT \log \Xi}{\partial V} \right)_{\alpha, \beta} \quad (4.22)$$

で与えられる。以上から分かるように， $-kT \log \Xi$ も $F = -kT \log Z$ と同じように熱力学関数の一種と考えられ，これを J とおくと一般に次の関係を満たすことが示される。

$$J = -kT \log \Xi = -PV \quad (4.23)$$

$$dJ = -SdT - PdV - Nd\mu \quad (4.24)$$

(4.23) から $dJ = -PdV - VdP$ であるから，(4.24) と比較すれば，熱力学で粒子数 N についての加法性 $G = N\mu$ ， $(\partial G / \partial N)_{T, P} = \mu$ から得られたのと同じギブス-デュエムの関係

$$-SdT + VdP - Nd\mu = 0 \quad (4.25)$$

が得られる。(熱力学との対応のため，ここでは期待値の記号 $\bar{\quad}$ は省かれている。)

粒子数のゆらぎと等温圧縮率 大分配関数を用いれば，等温圧縮率 κ_T (かっぱ)† と粒子数のゆらぎの間関係を導くことができる。まず，4.3節のエネルギーのゆらぎについての議論と同様にして，(4.21) より

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha} \right)_{V, \beta} &= \frac{\partial^2 \log \Xi}{\partial \alpha^2} = \frac{1}{\Xi} \frac{\partial^2 \Xi}{\partial \alpha^2} - \left(\frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \alpha} \right)^2 \\ &= \overline{N^2} - (\bar{N})^2 = \overline{(N - \bar{N})^2} \end{aligned} \quad (4.26)$$

が成り立つ。 $\alpha = \beta\mu$ より

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \alpha}\right)_{V,\beta} = kT \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{V,T}$$

また、あとで示すように

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{V,T} = \frac{\bar{N}^2 \kappa_T}{V}, \quad \text{ただし } \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,T} \quad (4.27)$$

だから、これを用いて以下の関係式が得られる。

$$\frac{\overline{(N - \bar{N})^2}}{\bar{N}} = nkT \kappa_T \quad (4.28)$$

ただし、 $n = \bar{N}/V$ であり、 nkT が圧力 P 程度の量だから、右辺は粒子数 N に無関係な 1 の程度の量である。したがって粒子数のゆらぎ $\Delta N = \sqrt{\overline{(N - \bar{N})^2}}$ についても

$$\frac{\Delta N}{\bar{N}} \sim \frac{1}{\sqrt{\bar{N}}}$$

となり、やはり十分大きな系 ($\bar{N} \gg 1$) では期待値 \bar{N} を熱力学量の N とみなしてよい。

(4.23) の証明 (4.6) と同様にして確率分布 (4.17) の平均エントロピーを求めれば

$$S = -k \overline{\log [P(E, N) dE / G_N(E) dE]} = (kT \log \Xi - \mu \bar{N} + \bar{E}) / T$$

となり、 $\bar{E} = U$ 、 $\bar{N}\mu = G$ より $kT \log \Xi = G - U + TS = PV$ と考えられる。実際には、(4.22) が成り立っていることから、 $\log \Xi$ が体積 V について加法的である (V に比例する) ことを示せばよい。

体積 V を 2 つの巨視的な部分、 V_1 と V_2 に仕切り、一方に N_1 個、他方に $N - N_1$ 個に分けられた全ての組み合わせ ($N_1 = 0, 1, 2, \dots, N$) を考える。ただし、同種粒子の置き換えによる違いは区別しないという 3.4 節の「量子規則」(p.36) を適用する。この 2 つの部分はわずかにエネルギーのやりとりをする以外はほとんど独立とみなせるとして、全体のエネルギーは各部分のエネルギーの和で与えられるとする。このようにしても熱力学的性質は元の系と変わらないから、(4.18) の状態数 (状態密度) $G_N(E)$ は、すべての組み合わせを考慮すれば以下の関係を満たすとしてよい。

$$G_N(E) dE = \sum_{N_1=0}^N \int dE_1 G_{N_1}^{(1)}(E_1) \times G_{N-N_1}^{(2)}(E - E_1) d(E - E_1)$$

これから

$$\begin{aligned} Z_N(T, V_1 + V_2) &= \int dE G_N(E) e^{-\beta E} \\ &= \sum_{N_1=0}^N \int dE_1 G_{N_1}^{(1)}(E_1) e^{-\beta E_1} \int dE G_{N-N_1}^{(2)}(E - E_1) e^{-\beta(E - E_1)} \\ &= \sum_{N_1=0}^N Z_{N_1}(T, V_1) Z_{N-N_1}(T, V_2) \end{aligned}$$

これを (4.18) に代入すれば

$$\begin{aligned}\Xi(V_1 + V_2, \beta, \alpha) &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\alpha N} \sum_{N_1=0}^N Z_{N_1}(T, V_1) Z_{N-N_1}(T, V_2) \\ &= \sum_{N_1=0}^{\infty} \sum_{N=N_1}^{\infty} e^{\alpha N_1} Z_{N_1}(T, V_1) e^{\alpha(N-N_1)} Z_{N-N_1}(T, V_2) \\ &= \Xi(V_1, \beta, \alpha) \Xi(V_2, \beta, \alpha)\end{aligned}$$

よって, $\log \Xi$ は V について加法的, すなわち以下が成り立つ。

$$\log \Xi(V_1 + V_2, \beta, \alpha) = \log \Xi(V_1, \beta, \alpha) + \log \Xi(V_2, \beta, \alpha)$$

(4.24) の導出 $J = -\beta^{-1} \log \Xi$ だから, (4.20)~(4.22) より,

$$\begin{aligned}dJ &= \left[\frac{\log \Xi}{\beta^2} - \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta} \right)_{\alpha, V} \right] d\beta - \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log \Xi}{\partial \alpha} \right)_{\beta, V} d\alpha - \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \log \Xi}{\partial V} \right)_{\alpha, \beta} dV \\ &= \frac{1}{\beta} (PV + E) d\beta - \frac{N}{\beta} (\mu d\beta + \beta d\mu) - PdV \quad (\text{注 } \frac{d\beta}{\beta} = -\frac{dT}{T}, d\alpha = \mu d\beta + \beta d\mu) \\ &= -\frac{E + PV - \mu N}{T} dT - Nd\mu - PdV = -SdT - Nd\mu - PdV\end{aligned}$$

(4.27) の導出 V 一定の条件のもとでは

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V, T} = V \left(\frac{\partial}{\partial \mu} \frac{N}{V} \right)_{V, T} = V \left(\frac{\partial n}{\partial \mu} \right)_{V, T}$$

である。ギブス-デュエムの関係 (4.25) により μ は (T, P) の関数であり, 同様に粒子数密度 $n = N/V$ も加法性により示強変数 (T, P) , したがって (T, μ) で決まるから, n の変化を見るときには V 一定としても N 一定としても同じであり

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

である。ここで, T 一定のとき μ は P の関数であること, およびギブス-デュエムの関係 (4.25) から得られる $(\partial P / \partial \mu)_T = N/V$ を用いれば

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \mu} \right)_{N, T} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{N, T} \left(\frac{\partial P}{\partial \mu} \right)_{N, T} = -N\kappa_T$$

となり, (4.27) が得られる。熱力学的関係の導出だから, ここでも期待値の記号 $\overline{\quad}$ は省いた。

問1 大きい分配関数の代わりに, T - P 分配関数と呼ばれる

$$Y(T, P, N) = \int_0^{\infty} e^{-PV/kT} Z_N(T, V) dV, \quad G(T, P, N) = -kT \log Y(T, P, N)$$

を用いて, 等温圧縮率と体積のゆらぎの間に成り立つ以下の関係を導け。

$$kT\kappa_T = \overline{(V - \bar{V})^2} / \bar{V} \quad (4.29)$$

問2 T, P 一定あるいは T, μ 一定のとき, 粒子数 N を与えた場合の体積 V のゆらぎ ΔV と, 体積 V を与えた場合の粒子数 $N = n(T, P)V$ のゆらぎ ΔN は, $\Delta N = n(T, P)\Delta V$, したがって $\Delta N/N = \Delta V/V$ を満たすことから, κ_T の2つの表式, (4.28) と (4.29) は一致することを確かめよ。

5章 応用(1)——古典系

すでに例題で単原子分子の理想気体を扱ってきたが、結果はあまりにもトリビアルであり、かえって統計力学の効能がわからないかもしれない。ここでは統計力学を古典系に限ってもう少し現実的な例に適用してみよう。

5.1 2原子分子気体

2原子分子の場合、2原子間の距離は一定であるとし、分子の配向位置を図5.1のように角座標 θ (シ-た)^{*}、 φ (ふぁい)^{*}で表せば、1分子のハミルトニアンは次式で与えられる。

$$\mathcal{H}_1 = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2M} + \frac{p_\theta^2 + p_\varphi^2 / \sin^2 \theta}{2I} \quad (5.1)$$

ただし、第1項は重心の運動エネルギーで、 M は分子の全質量、第2項は回転¹の運動エネルギーで、 I は重心を通り分子軸に垂直な軸に関する慣性モーメントである。角座標 θ 、 φ に対応する一般化運動量は

$$p_\theta = I\dot{\theta}, \quad p_\varphi = I\dot{\varphi} \sin^2 \theta$$

で定義される。カノニカル分布を適用し、分子の方向についても状態は一様に存在するとすれば、独立粒子系の分配関数は1分子分配関数を用いて次のように書くことができる。

$$Z_N = \frac{1}{N!} Z_1^N$$
$$Z_1 = \frac{V}{h^5} \iint d\theta d\varphi \iiint dp_x dp_y dp_z dp_\theta dp_\varphi e^{-\mathcal{H}_1/kT} \quad (5.2)$$

$N!$ については3章で説明した。 \mathcal{H}_1 は座標を含まず、5つの運動量変数について2次式であるから、以下で見るエネルギー等分配則により1分子あたりのエネルギーは

$$\frac{\bar{E}}{N} = \frac{5}{2} kT \quad (5.3)$$

となる。(5.1)の p_φ^2 の分母の $\sin^2 \theta$ が気になるかも知れないが、エネルギー期待値の計算の際には、先に p_φ について積分すれば単に2次式の係数として吸収されてしまう。

エネルギー等分配則 上の計算では、ガウス積分公式 (p.9, 脚注) から得られる

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\alpha s^2}{2} e^{-\alpha s^2/2} ds \Big/ \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha s^2/2} ds = \frac{1}{2} \quad (5.4)$$

¹ 中心軸の周りの回転もあるが、原子の質量はほとんど中心にある原子核に集中しており、中心軸に関する慣性モーメントは無視できる。

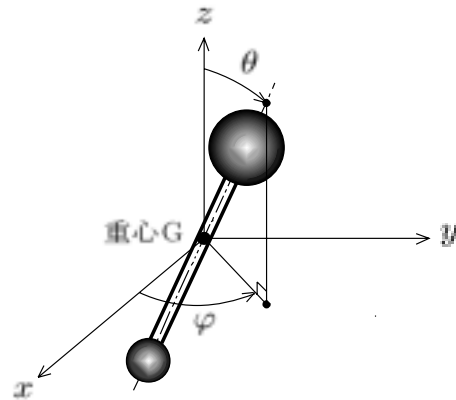


図5.1 2原子分子の角座標 (Gは重心)

を用いた。すなわち，この公式を用いれば一般に分子のハミルトニアンが2次式

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^f \frac{1}{2} \alpha_i s_i^2$$

の形に書かれる場合には，各変数 s_i について

$$\frac{1}{2} \alpha_i \overline{s_i^2} = \frac{1}{2} kT$$

となり

$$\frac{\overline{E}}{N} = \frac{f}{2} kT \quad (5.5)$$

が成り立つ。これをエネルギー等分配則という。2原子分子は $f = 5$ に対応し，(5.3) が得られたわけである。変数 s_i は座標でも運動量でもよく，次章で扱うように調和振動子では位置エネルギーが座標について2次式であるため，運動エネルギーとあわせて1振動子あたり kT のエネルギーが配分される。

以上により，一般に自由度 f の多原子分子の理想気体では，モル比熱は次式で与えられる。

$$C_V = \frac{1}{2} N_A f k = \frac{1}{2} f R, \quad C_P = C_V + R = \frac{1}{2} (f + 2) R, \quad \gamma = \frac{f + 2}{f} \quad (5.6)$$

γ (ガンマ)^{*} は比熱比， $\gamma = C_P/C_V$ である。

実際の気体では十分高温の限られた温度範囲でしかこの公式は成り立たない。これは，分子を古典力学的に扱ったためであって，分子を量子力学的に扱えば，自由度（並進と回転）によってエネルギー量子の大きさが異なるため，図5.2のように，低温ではエネルギーの配分は温度に比例せず，平等ではなくなるのである。(5.1)において2原子間の振動の自由度を無視したのもこのためである。この振動のエネルギー量子ははるかに大きい。このように，等分配則はあくまでも古典力学的な結論であり，高温でしか成り立たない。

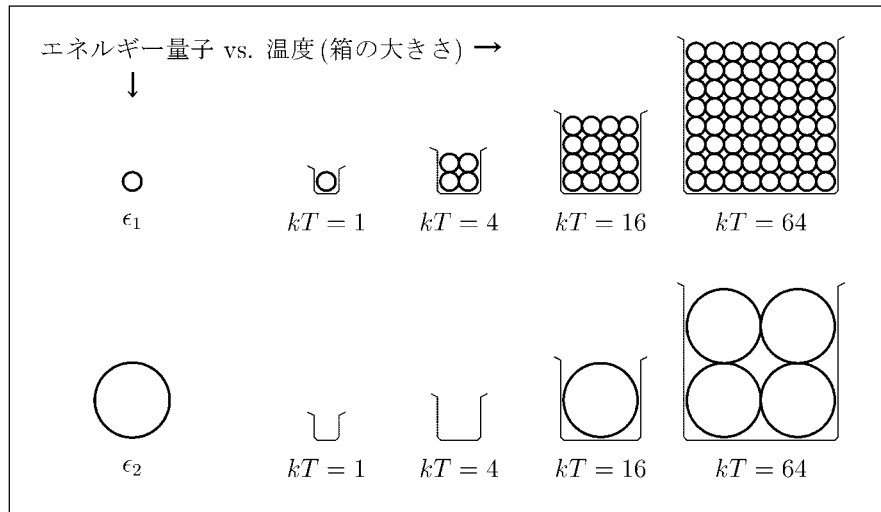


図 5.2 エネルギー量子と温度 — $\epsilon > kT$ では均等に分配できない。

エネルギー等分配則の一般形 エネルギー等分配則は、一般化して次のように表すことができる。変数 q_i (あるいは p_i) が、ハミルトニアン $\mathcal{H}(\hat{q}, \hat{p})$ の中に実際に含まれており、

$$\lim_{|q_i| \rightarrow \infty} \mathcal{H} = \infty \quad \left(\lim_{|p_i| \rightarrow \infty} \mathcal{H} = \infty \right) \quad (5.7)$$

を満たしているならば、次の式が成り立つ。

$$q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} = kT, \quad p_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} = kT \quad (5.8)$$

座標 q_i に対応する力 X_i が保存力で、 $X_i = -\partial \mathcal{H} / \partial q_i$ で与えられる場合、第一式より

$$-\sum_{i=1}^f \overline{q_i X_i} = f kT \quad (= 2 \times \text{運動エネルギー}) \quad (5.9)$$

が得られる。 $\overline{q_i X_i}$ のことをビリアル、この等式のことをビリアル定理という。

(証明) 分配関数 Z をカノニカル分布の規格化定数として

$$\begin{aligned} \overline{q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}} &= \frac{1}{Z} \int q_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} e^{-\beta \mathcal{H}} d\hat{q} d\hat{p} = -\frac{1}{\beta Z} \int q_i \frac{\partial e^{-\beta \mathcal{H}}}{\partial q_i} d\hat{q} d\hat{p} \\ &= \frac{1}{\beta Z} \left[\int e^{-\beta \mathcal{H}} d\hat{q} d\hat{p} - \int \frac{\partial (q_i e^{-\beta \mathcal{H}})}{\partial q_i} d\hat{q} d\hat{p} \right] = \frac{1}{\beta} \end{aligned} \quad (5.10)$$

[] の第1項は分配関数 Z を与える。第2項は境界条件 (5.7) を用いて q_i についての積分 = 0 とした。 p_i についても証明は同様である。

問1 分子の位置エネルギーが $c x^{2n}$ ($c > 0$) の形をしている場合、位置エネルギーに対する平均配分はどうか? [答 . $kT/2n$]

問2 (5.8) を更に一般化した、 $\overline{q_i \partial \mathcal{H} / \partial q_j}$, $\overline{p_i \partial \mathcal{H} / \partial p_j}$ はどうか? [答 . $\delta_{ij} kT$]

5.2 2準位系

N 個の独立な粒子から成る系で、各粒子の状態のエネルギーが

$$\epsilon = \begin{cases} \epsilon_0 \\ 0 \end{cases}$$

の2つの値だけしかとらないとする。これは元々量子力学的なエネルギー準位を想定したものであるが、古典力学系においても合金や次に扱う常磁性体を単純化したイジング系など随所に現れる。

まずカノニカル分布の方法で扱おう。独立粒子系であるから分配関数²は

$$Z = Z_1^N, \quad Z_1 = \sum_{\epsilon} e^{-\beta\epsilon} = 1 + e^{-\beta\epsilon_0}$$

で与えられ、エネルギーの期待値 \bar{E} は

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \log Z = \frac{N\epsilon_0 e^{-\beta\epsilon_0}}{1 + e^{-\beta\epsilon_0}} = \frac{N\epsilon_0}{1 + e^{\beta\epsilon_0}} = \frac{N\epsilon_0}{1 + e^{\epsilon_0/kT}} \quad (5.11)$$

となり、高温・低温では以下のような振るまいを見せる。

$$\bar{E} \simeq \begin{cases} \frac{N\epsilon_0}{2} \left(1 - \frac{\epsilon_0}{2kT} + \dots\right) & kT/\epsilon_0 \gg 1 \text{ のとき} \\ N\epsilon_0 e^{-\epsilon_0/kT} (1 - e^{-\epsilon_0/kT} + \dots) & kT/\epsilon_0 \ll 1 \text{ のとき} \end{cases} \quad (5.12)$$

また、比熱は

$$C = \frac{d\bar{E}}{dT} = -k\beta^2 \frac{d\bar{E}}{d\beta} = \frac{Nk\beta^2 \epsilon_0^2}{(1 + e^{\beta\epsilon_0})^2} e^{\beta\epsilon_0} = Nk \left(\frac{\epsilon_0/kT}{1 + e^{\epsilon_0/kT}} \right)^2 e^{\epsilon_0/kT} \quad (5.13)$$

で与えられ、図5.3のように絶対零度で

$$C \simeq Nk \left(\frac{\epsilon_0}{kT} \right)^2 e^{-\epsilon_0/kT}$$

の形で急激に $C \rightarrow 0$ となるとともに、有限温度 $kT/\epsilon_0 = 0.391\dots$ で鋭いピークをもつ形になる。これは、ショットキー比熱と呼ばれ、実現される状態のエネルギーの値に不連続な跳び(ギャップ)と上限があるような系の特徴である。

この例では、ミクロカノニカル分布による計算も比較的簡単である。エネルギーが $E = n\epsilon_0$ である微視状態数は「 N 個の粒子のうち、どの n 個がエネルギー ϵ_0 の値をとるか？」で

$$W(E) = \frac{N!}{n!(N-n)!}, \quad \sum_E W(E) = 2^N$$

² 気体の場合と異なり、「粒子の置き換えを区別しない」として $N!$ で割ってしまったら、逆にエントロピーの加法性(N に比例)が成り立たないことに注意せよ。

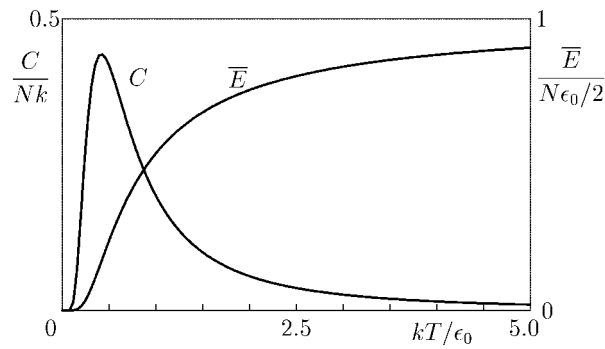


図5.3 2準位系のエネルギーと比熱（ショットキー比熱）

で与えられるから，エントロピーはスターリングの公式を用いて

$$\begin{aligned} S = k \log W &= k[N(\log N - 1) - n(\log n - 1) - (N - n)(\log(N - n) - 1)] \\ &= -Nk \left[\frac{n}{N} \log \frac{n}{N} + \left(1 - \frac{n}{N}\right) \log \left(1 - \frac{n}{N}\right) \right] \end{aligned} \quad (5.14)$$

となる。これより

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial S}{\partial n} = \frac{k}{\epsilon_0} [-\log n + \log(N - n)] = \frac{k}{\epsilon_0} \log \frac{N - n}{n}$$

$$\frac{N - n}{n} = e^{\epsilon_0/kT} \quad E = n\epsilon_0 = \frac{N\epsilon_0}{1 + e^{\epsilon_0/kT}}$$

となり，カノニカル分布で得た結果(5.11)と一致する。

負温度 (5.12)のエネルギーは $T \rightarrow \infty$ で一定値 $N\epsilon_0/2$ に近づくが，これは粒子が2つのエネルギー状態 $\epsilon = 0$ と $\epsilon = \epsilon_0$ に半々に分布した状態である。有限温度ではエネルギーの低い $\epsilon = 0$ の状態への分布の方が多く，これが逆転することはない。分布の逆転，すなわち

$$\frac{1}{1 + e^{-\epsilon_0/kT}} < \frac{e^{-\epsilon_0/kT}}{1 + e^{-\epsilon_0/kT}}$$

が起きるのは $T < 0$ の場合であり，これを負温度状態という。この意味では負の温度は絶対零度より下ではなく $T = \infty$ より上と考えるべきである。この例では，状態数 $W(E)$ はエネルギー E の急激な増加関数であるが， $E = N\epsilon_0/2$ ($n = N/2$)で最大に達したあと減少関数に転じるため， $T^{-1} = \partial S/\partial E$ が負になるのである。負温度状態は不安定で熱平衡状態では実現されないが，局所的あるいは過渡的に出現することがある。レーザーは，外部から原子集団を持続的に励起（ポンピング）することで不安定な逆転分布を実現し，これが一気に緩和する際に放射される位相のそろった強力な光を利用している。

5.3 常磁性体

単位体積あたり n 個の独立な磁気モーメント m の集まりを考える。磁場 H のもとでの個々の磁気モーメントがもつエネルギーは

$$\mathcal{H} = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{H} = -mH \cos \theta \quad (5.15)$$

で与えられる。 θ (し-た) は H と m のなす角度である。分配関数は m の可能な方向についての和であるが、方向について状態が一様に存在すると仮定すれば以下となる。

$$Z = Z_1^n$$

$$Z_1 = \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi e^{\beta m H \cos \theta} 2\pi \sin \theta d\theta = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 e^{\beta m H z} dz = \frac{\sinh(\beta m H)}{\beta m H} \quad (5.16)$$

ここでは以下の双曲(ハイパボリック)関数の定義を用いた。

$$\frac{e^x \pm e^{-x}}{2} = \begin{cases} \cosh x \\ \sinh x \end{cases}$$

これから、単位体積あたりのエネルギー、すなわちエネルギー密度の期待値は

$$\bar{E} = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = -n [mH \coth(\beta m H) - \beta^{-1}] \quad (5.17)$$

となる。ただし $\coth x = \cosh x / \sinh x$ である。また、磁化密度 M は平均値

$$M = n \overline{m \cos \theta} = -\frac{\bar{E}}{H} = nm \left[\coth(\beta m H) - \frac{1}{\beta m H} \right] \quad (5.18)$$

で与えられ、 $\coth x$ に対する展開

$$\coth x = \left(1 + \frac{x^2}{2!} + \dots \right) / x \left(1 + \frac{x^2}{3!} + \dots \right) = \frac{1}{x} \left(1 + \frac{1}{3}x^2 + \dots \right)$$

を用いると、十分弱い磁場 $H \ll kT/m$ に対して

$$M \simeq \chi H, \quad \chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_{H=0} = \frac{C}{T} \quad (C = nm^2/3k) \quad (5.19)$$

と近似される。係数 χ (かい) は磁化率(または帯磁率)と呼ばれ、温度 T に逆比例する形は、常磁性体のキュリーの法則として知られている。

なお、磁化率は以下のように、4章で求めた比熱の公式(4.15)と同じように、磁化密度のゆらぎと関係づけることができる。

$$\overline{M^2} = n \overline{m^2 \cos^2 \theta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial h} \quad (\text{ただし } h = \beta H)$$

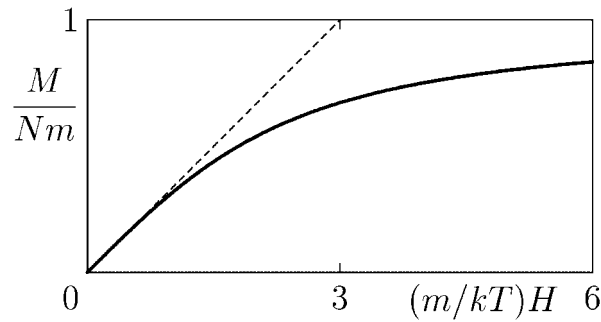


図5.4 磁化密度とキュリーの法則

$$\begin{aligned}\chi &= \frac{\partial \overline{M}}{\partial H} = \beta \frac{\partial}{\partial h} \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial h} = \beta \left[\frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial h^2} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial h} \right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{kT} [\overline{M^2} - (\overline{M})^2] = \frac{1}{kT} \overline{(M - \overline{M})^2}\end{aligned}\quad (5.20)$$

この関係式は、磁場中の磁気モーメントのもつ位置エネルギーが(5.15)の形になってさえおれば、磁気モーメントの間に相互作用のある強磁性体のような場合にも適用できる。

5.4 イジングモデル*

ベクトル量の磁気モーメント m の代わりに、 ± 1 の2つだけの値をとる変数(イジングスピン) σ (しぐま)³ を用いて簡単化したものをイジングモデルという。元々は合金のモデルであって、磁性体だけでなく気体の格子モデル³ としても用いられる。

相互作用がなく各スピンが独立な場合、磁場 H のもとで1スピンが持つエネルギーを

$$\mathcal{H}_1 = -\sigma H \quad (5.21)$$

とすれば、1スピンあたりの磁化 m は、 $\sigma = \pm 1$ に対応するボルツマン因子 $e^{-\beta \mathcal{H}_1} = e^{\pm \beta H}$ をかけた期待値

$$m = \overline{\sigma} = \frac{e^{\beta H} - e^{-\beta H}}{e^{\beta H} + e^{-\beta H}} = \tanh(\beta H) \quad (5.22)$$

で与えられる。 $\tanh x = \sinh x / \cosh x$ である。磁化率は

$$\chi_0(T) = \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_{H=0} = \frac{C}{T} \quad (\text{ただし } C = 1/k) \quad (5.23)$$

³ 格子点 i に分子が居る場合には $\tau_i = 1$ 、居ない場合は $\tau_i = 0$ となる変数 τ_i を用いて $\sigma_i = 2\tau_i - 1$ とすればよい。分子が大きさを持つこと、すなわち斥力の効果が格子空間で表される。一方、分子間の短距離引力は、隣りあう格子点 (i, i') 上に分子対が居るときだけエネルギーが低くなるとすればよいから、相互作用

$$-K \sum_{(ii')} \tau_i \tau_{i'}$$

($\tau_i = \tau_{i'} = 1$ のときだけ $-K$ 、それ以外では0) で表すことができる。

と、ここでもキュリーの法則の形となる。

ある種の磁性体では、隣り合う2つの磁気モーメントの間に、互いに同じ方向（あるいは逆方向）を向こうとする相互作用（交換相互作用）が働く。これは、イジングモデルではハミルトニアン

$$\mathcal{H} = - \sum_i H \sigma_i - J \sum_{(ii')} \sigma_i \sigma_{i'} \quad (5.24)$$

で表すことができる。 i はスピンを配置した格子上の各点、 $(i i')$ は隣接する格子点の対を表す。 $J > 0$ の場合を強磁性、 $J < 0$ の場合を反強磁性という。

1次元系 1次元環状に N 個のイジングスピンを並べられた系を考えよう。この場合の全系のエネルギーは以下のハミルトニアンで表される。

$$\mathcal{H} = - \sum_{i=1}^N H \sigma_i - J \sum_{i=1}^N \sigma_i \sigma_{i+1}, \quad \text{ただし } \sigma_{N+1} = \sigma_1 \quad (5.25)$$

分配関数は

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} \exp \left[\beta \sum_{i=1}^N (H \sigma_i + J \sigma_i \sigma_{i+1}) \right] \\ &= \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} \prod_{i=1}^N \exp \left[\beta \left(H \frac{\sigma_i + \sigma_{i+1}}{2} + J \sigma_i \sigma_{i+1} \right) \right] \end{aligned} \quad (5.26)$$

となる。ここで正方行列に関する公式

$$\text{対角和 (トレース)} \quad \sum_s A_{ss} = \text{Tr } A$$

$$(A^N)_{ss'} = \sum_{s_2} \sum_{s_3} \cdots \sum_{s_N} A_{ss_2} A_{s_2 s_3} \cdots A_{s_{N-1} s_N} A_{s_N s'}$$

により、(5.26)は2行2列の行列

$$A = \begin{pmatrix} \{+1, +1\} \text{成分} & \{+1, -1\} \text{成分} \\ \{-1, +1\} \text{成分} & \{-1, -1\} \text{成分} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \exp[\beta(H+J)] & \exp[-\beta J] \\ \exp[-\beta J] & \exp[\beta(-H+J)] \end{pmatrix} \quad (5.27)$$

を用いて

$$Z = \text{Tr } A^N \quad (5.28)$$

で計算することができる。(転送行列の方法)ここで行列 A の2つの固有値を λ_1, λ_2 (ただし $\lambda_1 > \lambda_2$) とすれば、行列の対角和は固有値の和で与えられることから

$$Z = \text{Tr } A^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N = \lambda_1^N [1 + (\lambda_2/\lambda_1)^N]$$

したがって、 $N \gg 1$ のとき

$$\log Z = N \log \lambda_1 \quad (5.29)$$

となる。2行2列の行列 A の固有値は簡単に計算できて

$$\lambda_1 = e^{\beta J} \cosh \beta H + e^{-\beta J} \sqrt{1 + e^{4\beta J} \sinh^2 \beta H} \quad (5.30)$$

である。今の場合、1スピンあたりの磁化すなわち $\bar{\sigma}$ は、 $\beta H = h$ として

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{N} \frac{\partial \log Z}{\partial h} = \frac{\partial \log \lambda_1}{\partial h} = \frac{1}{\lambda_1} \frac{\partial \lambda_1}{\partial h}$$

から計算することができ、磁化率は

$$\chi = \frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial H} = \frac{e^{2J/kT}}{kT} \quad (5.31)$$

となる。高温ではキュリーの法則が成り立つが、 $T \rightarrow 0$ では T^{-1} よりも更に急激な発散を示す。互いに平行になろうとする交換相互作用のため、低温ではわずかな磁場でもスピンの整列するからである。2次元以上の格子上にイジングスピンの配置された系では、ある有限温度 T_C で磁化率が発散し、2次相転移を示す。 T_C 以下の温度では自発磁化 ($\lim_{H \rightarrow 0} \bar{\sigma} \neq 0$) が現れる。

このように最も単純化されたイジングモデルであっても、スピン間の相互作用が入ったとたんに計算は圧倒的に難しくなり、2次元系の計算には更に高度な職人芸を要し、3次元系では今のところ厳密な解法はお手上げの状態である。

平均場近似 1次元系の解で見たように、スピン間の交換相互作用は結果的に磁場を強める相乗効果を持つ。このような現象を一般に協力現象という。このことを計算に積極的にアイディアとして取り込むのが平均場近似（または分子場近似）である。スピン（磁気モーメント）の間の交換相互作用は、普通、格子上の最近接スピンの間にだけ働くとしても差し支えない。この場合、格子点 i にある1つのスピン σ_i のエネルギーは

$$\mathcal{H}_i = -(H + J \sum_{i'} \sigma_{i'}) \sigma_i \quad (5.32)$$

と書くことができる。 i' は格子点 i に隣接する格子点を表し、2次元正方格子では前後左右に4個、3次元立方格子では前後左右上下に6個の最近接点がある。スピン σ_i の期待値を求める際に、その周りの $\sigma_{i'}$ を（これから求めるべき）期待値 $m = \bar{\sigma}$ で置き換えてしまおうというのが平均場近似の基本的な考え方である。すなわち、最近接格子点が z 個あるとして、(5.32)の()の中を

$$\bar{H} = H + zJm$$

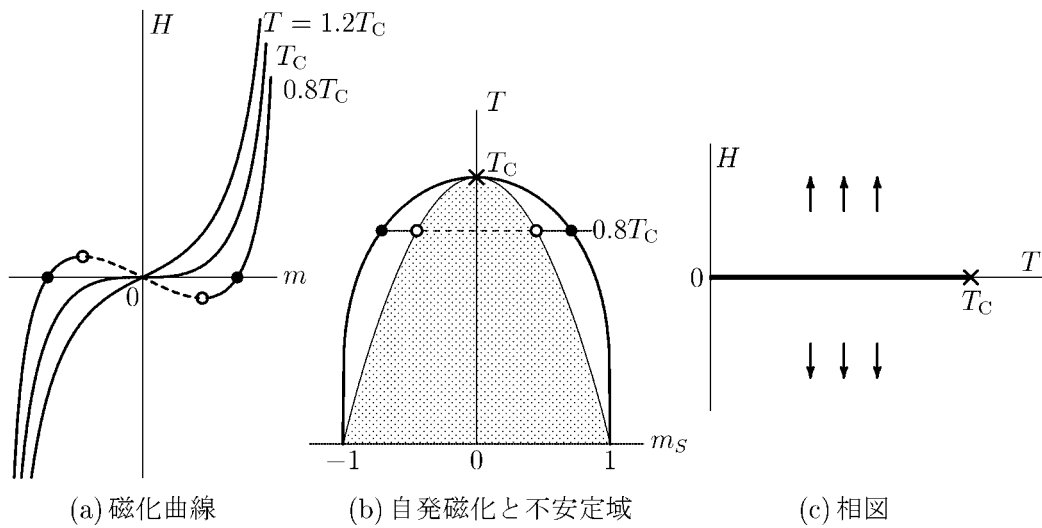


図 5.5 平均場近似

で置き換え, (5.22) を用いて磁場 \bar{H} 中での σ_i の期待値 m を

$$m = \tanh(\beta \bar{H}) \quad (5.33)$$

で与えれば, 未知数 m が満たすべき方程式

$$m = \tanh\left(\frac{H + zJm}{kT}\right) \quad (5.34)$$

が得られる。まず, 磁場 H したがって m も微小として, (5.23) を用いて (5.34) の右辺を展開すれば

$$m \simeq \chi_0(T)(H + zJm) \quad (5.35)$$

となり, これを m について解きなおして磁化率

$$\chi(T) = \frac{m}{H} = \frac{\chi_0}{1 - zJ\chi_0} = \frac{C}{T - T_C} \quad (T_C = zJ/k) \quad (5.36)$$

が得られる。これをキュリー-ワイスの理論という。 T_C をキュリー温度といい, 磁化率は有限温度 $T \rightarrow T_C + 0$ で発散し, T_C 以下では自発磁化 ($\lim_{H \rightarrow 0} \sigma \neq 0$) を生じる可能性がある。

実際, (5.34) は H を m, T の関数⁴ として解くことができ, 今の場合の状態方程式

$$\frac{H(m, T)}{kT_C} = \frac{T}{2T_C} \log \frac{1+m}{1-m} - m \quad (5.37)$$

が得られる。図 5.5(a) のように, 確かに $T < T_C$ では $H = 0$ で $m \neq 0$ の解 (●点), すなわち自発磁化をもつ。自発磁化 $m_S(T)$ の温度依存性は, (5.37) で $H = 0$ と置くことにより

$$\frac{T}{T_C} = 2m_S / \log \frac{1+m_S}{1-m_S}$$

⁴ $y = \tanh x$ の逆関数は, $x = \tanh^{-1} y = \log \sqrt{(1+y)/(1-y)}$ である。

で与えられる。その様子は図5.5(b)に示されている。磁化曲線(図5.5(a))は $T < T_C$ では極大・極小(○点)を持ち、この間では勾配が負、 $\chi = (\partial m / \partial H)_T < 0$ となるため熱力学的に不安定で、この間の状態(図5.5(a)の破線部、(b)の陰影部)は実現されない。また、上の状態方程式を用いれば $T < T_C$ における磁化率も計算することができ、

$$\chi(T) = \left(\frac{\partial m}{\partial H} \right)_{H=\pm 0} \simeq \frac{C}{2(T_C - T)}$$

となり、やはり $T \rightarrow T_C - 0$ で発散する。すなわち、 $H = 0$ に沿って温度 T を変化させるとき、臨界点 T_C で磁化率が不連続(発散)を示すから、2次相転移となる。これに対して、 T_C 以下で温度を一定にして磁場 H を変化させるときは、 $H = 0$ で磁化 $m(T, H)$ が $\pm m_S$ の間を不連続に変化するから、モル体積が不連続に跳ぶ液体-気体の間の相転移と同じく1次相転移となる。図5.5(c)の相図に示されているように、 T -軸上で $T < T_C$ 部分(太線部)が相境界を表す不連続線になる。

このように平均場近似は、比較的簡単な計算により現実に近い結果を得ることが出来る優れた近似法である。細部を検討すれば、磁化率の発散の仕方が実際の強磁性体で観測されるものと異なり、また、1次元系($z = 2$)でも有限温度で磁化率が発散し相転移を示すなどの欠点はある。これは、(5.32)を用いて σ_i の期待値の計算をする際に、スピンの間には相関があり確率的に独立には扱えないにもかかわらず、その隣接スピン変数 σ_{ij} を期待値 m で置き換えてしまったことによる。特に臨界点近くでは結果的に相関が非常に強くなり、近似が悪くなるのである。しかしながら、物理的な洞察から出発した近似法で計算し本質に迫るといふ、物理学における典型的な理論的探究方法の一例になっており、やはり洞察に基づいて様々な改良が行われている。

5.5 実在気体の状態方程式*

最後に分子間の相互作用を無視できない実在気体を考えよう。希薄気体の極限で理想気体となるから、分子数の密度 n が小さい場合、状態方程式は次のように n を用いて展開することができる。

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + B_2(T)n + B_3(T)n^2 + \dots \quad (5.38)$$

この展開をビリアル展開、係数をビリアル係数という。第2ビリアル係数 $B_2(T)$ は体積の次元をもち、以下で示すように分子間の相互作用のポテンシャル $\phi(r)$ を用いて

$$B_2(T) = \int_0^\infty [1 - e^{-\phi(r)/kT}] 2\pi r^2 dr \quad (5.39)$$

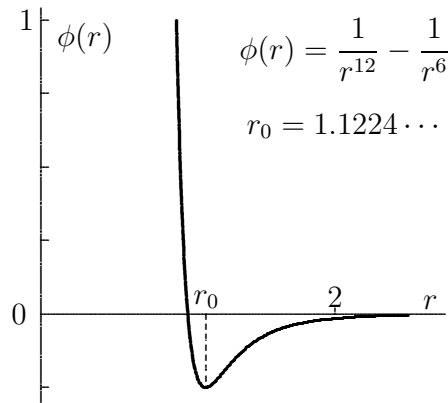


図 5.6 分子間ポテンシャル (レナード-ジョーンズ形の例)

で与えられる。分子間力は図 5.6 のような短距離力 (ある距離より外ではほぼ 0) であるから、次の問 3 から推測されるように (5.39) の $B_2(T)$ は 1 分子の体積程度の量になる。

問 3 分子を半径 a の剛体球, すなわち $\phi(r) = \infty$ ($r < 2a$), $\phi(r) = 0$ ($r \geq 2a$) とするとき, $B_2(T)$ を求めよ。 [答 . $B_2 = 16\pi a^3/3 = 1$ 分子の体積の 4 倍]

ビリアル展開係数は, 6.1 節のビリアル定理を用いれば以下のようにして導かれる。ポテンシャルエネルギー Ψ (ふさい, ふし-) が, 分子間の相互作用の Φ (ふあい) と, 各分子と壁との間の相互作用による ξ (くし-, くさい) の和から成り立っており, 分子 i の位置を r_i として

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) + \sum_{i=1}^N \xi(\mathbf{r}_i)$$

と書けるとする。このとき, ビリアル定理 (5.9) において $f = 3N$ とすれば

$$\sum_{i=1}^N \overline{\mathbf{r}_i \cdot \nabla_i \Phi} + \sum_{i=1}^N \overline{\mathbf{r}_i \cdot \nabla_i \xi} = 3NkT \quad (5.40)$$

が得られる。ただし, $\nabla_i = (\partial/\partial x_i, \partial/\partial y_i, \partial/\partial z_i)$ である。左辺第 2 項において, $-\nabla_i \xi$ は分子 i が壁から受ける力, したがって $\nabla_i \xi$ は分子 i が壁に及ぼす力 f_i である。これを全分子について加えた量の平均値が, 気体が壁に及ぼす圧力を与えることを考慮すると, 左辺第 2 項は壁面上での積分に置き換えることができ, 次式を得る。

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \overline{\mathbf{r}_i \cdot \nabla_i \xi} &= \sum_{i=1}^N \overline{\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i} = \oint \mathbf{r} \cdot P \mathbf{n} dS \\ &= P \oint \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} dS = P \int (\nabla \cdot \mathbf{r}) dV = 3PV \end{aligned} \quad (5.41)$$

ただし, ガウスの発散定理, および $\nabla \cdot \mathbf{r} = \partial x/\partial x + \partial y/\partial y + \partial z/\partial z = 3$ を用いた。 (5.41)

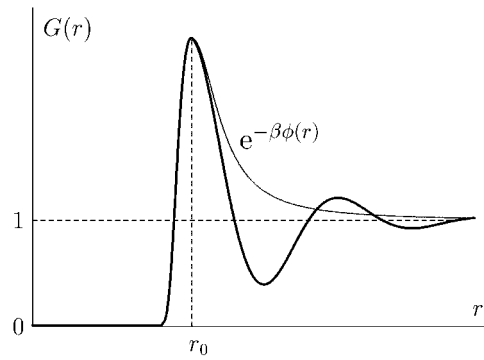


図5.7 2分子相関関数 $G(r)$ とその近似 $e^{-\phi(r)/kT}$

を (5.40) に代入すれば，分子間の相互作用を含んだ次の状態方程式が導かれる。

$$PV = NkT - \frac{1}{3} \sum_{i=1}^N \overline{\mathbf{r}_i \cdot \nabla_i \Phi} \quad (5.42)$$

分子間の相互作用は，普通は2分子間のポテンシャル $\phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$ を用いて

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

で与えられるものを考えればよい。この場合

$$\nabla_i \Phi = \sum_{j \neq i}^N \nabla_i \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = - \sum_{j \neq i}^N \nabla_j \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

より

$$\begin{aligned} \sum_i^N \mathbf{r}_i \cdot \nabla_i \Phi &= \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{r}_i \cdot \nabla_i \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = - \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \mathbf{r}_i \cdot \nabla_j \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \\ &= \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \nabla_i \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N r_{ij} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}} \end{aligned} \quad (5.43)$$

したがって

$$\sum_i^N \overline{\mathbf{r}_i \cdot \nabla_i \Phi} = \frac{1}{2} \overline{\sum_i^N \sum_{j \neq i}^N r_{ij} \frac{d\phi(r_{ij})}{dr_{ij}}} = \frac{N(N-1)}{2} \overline{r \frac{d\phi(r)}{dr}} \quad (5.44)$$

となる。ただし $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ である。これを用いれば， $N \gg 1$ として (5.42) は次式となる。

$$PV = NkT - \frac{N^2}{6} \overline{r \frac{d\phi(r)}{dr}} \quad (5.45)$$

さらに，1つの分子の中心から距離 r の点に他の分子が見出される確率を表す2分子相関

関数 $G(r)$ を用いれば, 第2項の平均値は

$$\overline{r \frac{d\phi}{dr}} = \frac{1}{V} \int_0^\infty r \frac{d\phi}{dr} G(r) 4\pi r^2 dr$$

と表すことが出来る。分子間の相互作用は短距離力であって, $d\phi(r)/dr$ は分子の直径程度の範囲でだけ有効な値を持つから, 積分は1分子の体積程度になり, この平均値は V^{-1} 程度の量と考えてよい。したがって(5.42)は

$$\frac{PV}{NkT} = 1 - \frac{2\pi n}{3kT} \int_0^\infty r^3 \frac{d\phi(r)}{dr} G(r) dr \quad (5.46)$$

となる。この式は低密度に限らず一般に成り立つ厳密な関係式であって, 液体のような高密度の場合にも適用できる。2分子相関関数 $G(r)$ はX線や中性子線を用いた散乱実験により測定されるので, (5.46)を用いれば, 液体中での分子間力を推定することが出来る。

2分子相関関数 $G(r)$ は一般に密度 n に依存するから, (5.46) はまだビリアル展開(5.38)の形になっていない。今の目的は密度 n についての展開係数を求めることであるから, $G(r)$ を $n \rightarrow 0$ の極限值で近似することが出来る。2分子間の相関は, 注目している2分子以外の分子の影響を無視すれば, 1つの分子を中心とする位置エネルギー $\phi(r)$ 中での理想気体の分布の問題となり, 低密度の極限では

$$G(r) \simeq e^{-\phi(r)/kT}$$

としてよい。ただし $G(\infty) = 1$ とした。このとき, (5.46)の積分は

$$\begin{aligned} \int_0^\infty r^3 \frac{d\phi(r)}{dr} e^{-\phi(r)/kT} dr &= kT \int_0^\infty r^3 \frac{d}{dr} [1 - e^{-\phi(r)/kT}] dr \\ &= kT r^3 [1 - e^{-\phi(r)/kT}] \Big|_0^\infty - 3kT \int_0^\infty [1 - e^{-\phi(r)/kT}] r^2 dr \quad (5.47) \end{aligned}$$

となり, 第1項は $\phi(\infty) = 0$, $\phi(0) = \infty$ を用いれば0となる。これより第2ビリアル係数 $B_2(T)$ の公式(5.39)が得られる。

6章 応用(2)——調和振動子系

今度は、気体と並んでよく現れる調和振動子系を考える。固体の性質から熱放射まで応用範囲は広い。ここでは同時に、古典力学から量子力学への移行の問題も扱う。

6.1 調和振動子系の等分配則

ハミルトニアンが

$$\mathcal{H}_1 = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} \quad (6.1)$$

で与えられる質量 m 、角振動数 ω (振動数 $\nu = \omega/2\pi$) の1次元調和振動子を考える。1振動子の分配関数は

$$Z_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2} \right) \right] \frac{dqdp}{h} = \frac{2\pi}{\beta h \omega} = \frac{1}{\beta h \nu}$$

で与えられる。これを用いれば、エネルギーの期待値は

$$\overline{E}_1 = -\frac{\partial \log Z_1}{\partial \beta} = \frac{1}{\beta} = kT \quad (6.2)$$

となる。すなわち、今度は座標 q もハミルトニアンに2次式で入ってくるため、位置エネルギーについても等分配則が適用され、

$$\frac{1}{2} m \omega^2 \overline{q^2} = \frac{1}{2m} \overline{p^2} = \frac{1}{2} kT \quad (6.3)$$

が成り立っており、振動数 ν によらず $\overline{E}_1 = 2 \times (kT/2) = kT$ である。

6.2 デュロン-プティの法則

普通の固体では、分子は周りの分子との間に働く図5.6のような相互作用のもとで結合して規則的な格子を作っており、各分子は釣り合いの位置である格子点の近くで振動している。微小振動だけを考えるなら、これは図6.1のような最近接分子がばねで結合された振動子系のモデルで表すことが出来よう。

このような3次元振動子系の場合にも、連成振動の議論を一般化すれば、自由度 $3N$ に対応する $3N$ 個の独立な基準振動に分解することが出来る。このとき、各基準振動に対してその振動数によらず(6.2)が成り立つから、エネルギーの期待値は

$$\overline{E} = 3NkT$$

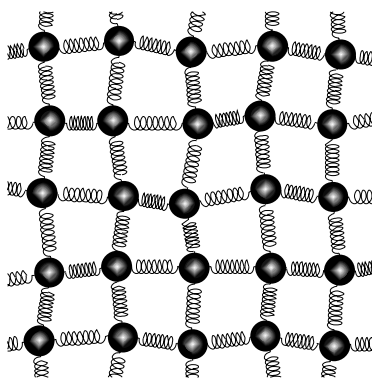


図 6.1 固体の結合振動子模型

となる。1モルの分子から成る固体では $N = N_A$ とおき，モル比熱として次式が得られる。

$$C_V = 3N_A k = 3R \quad (6.4)$$

固体では $C_P \simeq C_V$ であり， $C_P \simeq 3R$ をデュロン-プティの法則という。実際の固体では低温になるとこの法則は成り立たなくなり，熱力学第3法則の要請¹ により

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_P(T) = \lim_{T \rightarrow 0} C_V(T) = 0 \quad (6.6)$$

となることが知られている。たとえば，ほとんどの純粋物質の固体では低温で

$$C_P(T) \propto T^3 \quad (6.7)$$

が観測される。これを固体比熱の T^3 則という。

6.3 量子力学的調和振動子

量子力学によれば，調和振動子のすべてのエネルギー状態が実現されるのではなく，エネルギー E_1 が [注) $h\nu$ は，ドイツ語式に「ハーニュー」と読むことが多い。]

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu, \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (6.8)$$

¹ 熱力学第3法則により，圧力一定のとき

$$\begin{aligned} 0 &= \lim_{T \rightarrow 0} S(T) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{TS(T)}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{d}{dT} TS(T) = \lim_{T \rightarrow 0} \left[S(T) + T \frac{dS(T)}{dT} \right] \\ &= \lim_{T \rightarrow 0} S(T) + \lim_{T \rightarrow 0} C_P, \quad \text{よって} \quad \lim_{T \rightarrow 0} C_P = 0 \end{aligned} \quad (6.5)$$

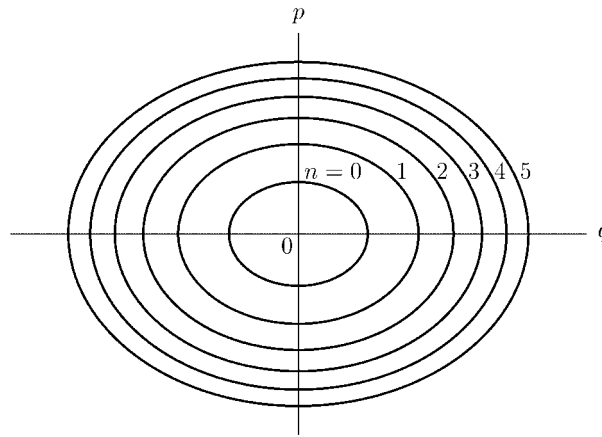


図 6.2 調和振動子の量子条件

に等しいような飛び飛びの状態だけが固有状態として許される。これは、古典力学に対応させれば、調和振動子の位相空間における軌道（楕円）

$$\frac{q^2}{2E_1/m\omega^2} + \frac{p^2}{2mE_1} = 1$$

の囲む面積 $A = \pi\sqrt{(2E_1/m\omega^2)(2mE_1)} = E_1/\nu$ が、量子条件

$$A = \left(n + \frac{1}{2}\right)h, \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

を満たすような状態である。したがって、隣り合う飛び飛びの軌道間の面積は h となり、3章で仮定したとおり、1自由度の位相平面の面積 h あたり1つの状態が対応している。

このように、量子力学では最初から躊躇なく「状態の数」という考えを用いることができる。調和振動子に対する分配関数は、(4.7) で $g_i = 1$ として

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(n+1/2)h\nu} = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \quad (6.9)$$

となり、エネルギーの期待値は以下のように振動数 ν に依存し、 $kT \ll h\nu$ で等分配則が著しく破れている。(図 6.5(b) : 横軸は $kT/h\nu$ に相当する。)

$$\overline{E_1} = -\frac{\partial \log Z_1}{\partial \beta} = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (6.10)$$

第1項は(6.8)の()の中の $1/2$ による項で零点エネルギーと呼ばれ、定数のため省略しても以下の比熱の計算に影響しないが、得られる比熱の形はこれと関係づけられる。(問1)

アインシュタインは、固体を振動数 ν が全て等しい $3N$ 個の結合しない独立な振動子の集まりと仮定して、上の結果より固体の比熱を求めた。すなわち(6.10)より

$$\frac{d\overline{E_1}}{dT} = k \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \quad (6.11)$$

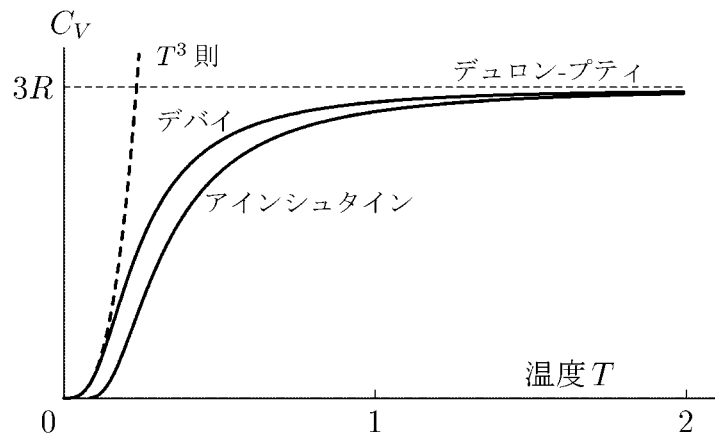


図6.3 固体の比熱（温度単位：アインシュタインでは $h\nu/k$ ，デバイでは Θ_D ）

であるから，これを $3N_A$ 倍することにより，モル比熱は次式で表される。

$$C_V = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \quad (6.12)$$

高温では $h\nu \ll kT$ より， $C_V \simeq 3R$ となり，デュロン-プティの法則(6.4)に一致する。一方，低温 $h\nu \gg kT$ では

$$C_V \simeq 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-h\nu/kT}$$

となり，(6.6)が成り立っている。これは，実現されるエネルギーの値が連続ではなく飛び飛びであるという量子効果が低温で著しいことによる。すなわち，図6.2で示されているように，エネルギーの最小単位（エネルギー量子） $h\nu$ よりも kT が小さくなるような低温では，箱に入るエネルギー量子の数は箱の大きさ kT に比例しなくなるためである。

問1 比熱(6.12)のデュロン-プティの値 $3R$ からの不足部分は

$$\frac{1}{3N_A} \int_0^\infty [3R - C_V(T)] dT = \frac{h\nu}{2}$$

を満たすこと，すなわち零点エネルギーに相当することを示せ。高温の状態から熱を除去して絶対零度まで到達しても，零点エネルギーだけは除去できないと理解して良いだろう。

6.4 デバイの比熱理論

このように比熱 C_V が $T \rightarrow 0$ で0になることは量子力学を適用することで説明されるが，(6.12)は減少が急激過ぎて実際の固体の T^3 則には合わない。これは，振動子の振動数が全て等しいとしたためである。これに対してデバイは，後で述べるような考察に基づいて次

の形の振動数の分布を仮定した。

$$g(\nu)d\nu = \begin{cases} (9N/\nu_D^3) \nu^2 d\nu & (\nu \leq \nu_D) \\ 0 & (\nu > \nu_D) \end{cases} \quad (6.13)$$

ν_D は基準振動の個数を有限個にするため導入された振動数の上限で、係数は総自由度

$$\int_0^{\nu_D} g(\nu)d\nu = 3N \quad (6.14)$$

から決めたものである。モル比熱は、 $N = N_A$ として1振動子の比熱(6.11)に振動数の分布(6.13)をかけて積分することにより

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{9N_A k}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \frac{(h\nu/kT)^2 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \nu^2 d\nu \\ &= 3R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} 3x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx \end{aligned} \quad (6.15)$$

となる。 $\Theta_D = h\nu_D/k$ はデバイ温度と呼ばれる。高温 ($T \gg \Theta_D$) では

$$\frac{3x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = 3x^2 \left(1 + \frac{5}{12}x^2 + \dots \right) \simeq 3x^2$$

により再びデュロン-プティの法則が得られるが、低温 ($T \ll \Theta_D$) に対しては²

$$\int_0^{\infty} 3x^4 \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{5} \quad (6.16)$$

より、モル比熱 C_V に対する以下の T^3 則が導かれる。

$$C_V \simeq \frac{12\pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (6.17)$$

² 展開

$$\frac{1}{e^x - 1} = \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-nx}$$

を利用して次の積分公式が得られる。

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{z-1} dx}{e^x - 1} = \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^{z-1} e^{-nx} dx = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z} \int_0^{\infty} x^{z-1} e^{-x} dx = \Gamma(z)\zeta(z)$$

$\Gamma(z)$ はガンマ関数 (p.35) で、 $z \geq 1$ の整数に対して $\Gamma(z) = (z-1)!$ である。 $\zeta(z)$ はツェータ関数で、

$$\zeta(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z} \quad (z > 1)$$

で定義され、 $\zeta(2) = \pi^2/6$ 、 $\zeta(4) = \pi^4/90$ 、... である。以上を用いて求める定積分(6.16)の値が決まる：

$$\int_0^{\infty} \frac{3x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = - \int_0^{\infty} 3x^4 \left(\frac{1}{e^x - 1} \right)' dx = 12 \int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 12\Gamma(4)\zeta(4) = \frac{4\pi^4}{5}$$

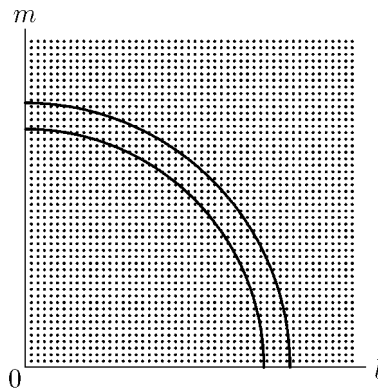


図 6.4 基準振動の分布

実際には、デバイ温度 Θ_D を固体の種類に応じて比熱の結果が実験値に最もよく合うように決める。このように固体の結合振動子モデルは比熱についてはよい結果を与えるが、調和振動子の平均の長さそのものは、ばねののびが単振動によりプラスマイナスで平均=0となり温度によらないから、熱膨張現象に関しては全く無力である。(演習問題 21)

(6.13) の導出 固体を一辺の長さ L の立方体とすれば、基準振動は3つの正整数 (l, m, n) を用いた定在波

$$u(x, y, z, t) = \sin(2\pi\nu t) \cos\left(\frac{l\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{m\pi y}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi z}{L}\right)$$

で表される。これを波の速度 c の波動方程式 [注：図 6.1 のような結合だけではこの式は導けない。]

$$\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

に代入すれば、

$$(2\pi\nu)^2 = (\pi c/L)^2 (l^2 + m^2 + n^2)$$

$$\nu = \frac{c}{2L} \sqrt{l^2 + m^2 + n^2}, \quad (l, m, n = 1, 2, 3, \dots)$$

となり、基準振動数 ν は正整数の組 (l, m, n) で決定される上記の値だけが許される。すなわち、基準振動は (l, m, n) で表される3次元空間の第1象限 $(l, m, n > 0)$ に、単位体積当たり1個の割合で一樣に分布する。したがって、振動数が ν と $\nu + d\nu$ の間の値をとる基準振動の数 $g(\nu)d\nu$ は、 (l, m, n) 空間の半径 $\sqrt{l^2 + m^2 + n^2} = 2L\nu/c$ と $2L(\nu + d\nu)/c$ の球で挟まれた第1象限の体積に等しいから、

$$g(\nu)d\nu = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2L}{c}\right)^3 [(\nu + d\nu)^3 - \nu^3] = \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu, \quad (V = L^3)$$

となる。ただし、固体中の波では、波長 c/ν が格子間距離よりも短いものは存在しないから、振動数 ν には必ず上限がある。また、実際の固体中を伝わる波には速度の異なる縦波と横波がある。縦波と横波の速度をそれぞれ c_1, c_2 とし、横波には2つの偏りがあることを考慮すると、基準振動の分布は

$$g(\nu)d\nu = 4\pi V \left(\frac{1}{c_1^3} + \frac{2}{c_2^3} \right) \nu^2 d\nu \quad (6.18)$$

となる。(6.13) と (6.18) で係数が異なるのは、デバイの理論では振動数の上限を未知のパラメータとして、係数を基準振動の総数に対する条件 (6.14) から決めているからである。

6.5 プランクの熱放射式

以上の議論は熱放射系，すなわち温度 T の容器（または容器内の物体）の表面から放射・吸収され熱平衡に達している電磁波にも適用することができる。電磁波は横波であるから，偏りの自由度 2 を考慮すれば，振動数の分布として (6.18) より

$$g(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (6.19)$$

が得られる。ここでは c_2 として光速度 c を用いた。真空中の電磁波の場合は固体と違って，いくらでも波長の短い波が可能であるから，振動数 ν に上限はない。電磁場のエネルギーは，適当な変数（一般化座標）を導入することにより，各振動数に対応する調和振動子の集団に等価な形に書くことができる。そこで，1 振動子の平均エネルギー (6.10)（図 6.5 参照）に振動数分布をかければ， ν と $\nu + d\nu$ の間のエネルギーの分布則

$$E(\nu)d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \quad (6.20)$$

が得られる。ただし，(6.10) の零点エネルギーは省略し，また，単位体積 ($V = 1$) あたりの分布とした。これを波長 $\lambda = c/\nu$ についての分布に書き換えれば，プランクの熱放射式

$$I(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (6.21)$$

となる。これは，温度 T の物体と熱平衡状態にある電磁場における波長 λ の成分の強度分布をあらわす。図 6.5(b) のように振動子へのエネルギー配分が波長によって著しく偏っているため，強度が最大となる波長 λ_{\max} は温度 T によって異なる。これにより，熱せられた物体の色が温度によって変わることが初めて説明された。これに対し古典力学による等分配則に基づけば，1 振動子あたりのエネルギー kT を用いて，(6.21) は

$$I_{cl}(\lambda)d\lambda = \frac{8\pi kT}{\lambda^4} d\lambda$$

となり，温度が上ればどの波長の電磁波も一律に強められるだけで，分布の形に変化はない。この式はレイリー-ジーンズの熱放射式と呼ばれ，長波長域での近似になっている。

単位体積あたりの電磁場のエネルギー密度 u は，(6.20) を積分し，65 ページ脚注のツェータ関数に関する積分公式を用いれば次式となる。

$$u = \frac{8\pi}{c^3} \int_0^\infty \frac{h\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{kT}{h}\right)^4 \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \alpha T^4 \quad (6.22)$$

$$\text{ただし } \alpha = \frac{8\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} = 7.566 \times 10^{-16} \text{ J/m}^3 \text{ K}^4$$

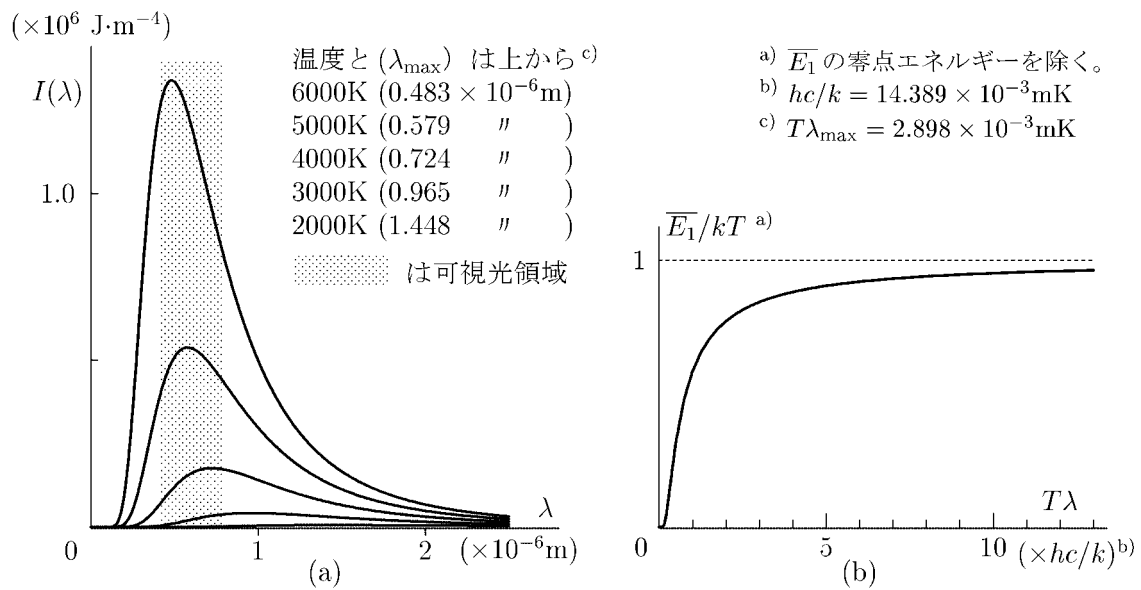


図 6.5 プランクの熱放射式 (a) と 1 振動子あたりのエネルギー配分 (b)

これは、熱力学で圧力 P とエネルギー密度 u の間に成り立つ関係 $P = u/3$ を用いて導かれるシュテファン-ボルツマンの法則³ であり、ここでは係数まで決定することができた。さらに、単位面積への衝突数の公式 (1.8) で粒子 (光子) の速さはすべて光速 c とし、粒子数密度 n の代わりにエネルギー密度 u を代入することにより、放射エネルギー流の公式

$$Q = \frac{cu}{4} = \sigma T^4$$

が得られ、係数 (シュテファン-ボルツマン定数) $\sigma = c\alpha/4$ の値は

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^2 h^3} = 5.6705 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$$

となる。統計力学では、関係式 $P = u/3$ も大分配関数を計算することにより直接導くことができる。(演習問題 25 参照) なお、(6.22) を温度 T で微分すればわかるように、電磁場の定積比熱も T^3 則に従うが、固体と違い振動数の上限がないため全温度域で成り立つ。

問 2 熱放射のエネルギー強度が最大となる波長 λ_{max} が温度に反比例することを示せ。

[$\lambda_{\text{max}} T = 2.898 \times 10^{-3} \text{ mK}$ 。これをウィーンの変位則という。]

³ $dU = TdS - PdV$ より

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = \frac{T}{3} \frac{du}{dT} - \frac{u}{3}$$

一方、 $U = u(T)V$ より $(\partial U/\partial V)_T = u$, 以上より $du/u = 4dT/T$, よって $u \propto T^4$ 。

7章 量子統計

すでに古典統計にも利用してきたように，量子力学では状態が連続ではなく飛び飛びで，状態の数を数えることができるという，統計力学にとっては大変つごうのよい構造を持っていた。しかしながら一方で量子力学的粒子は，同種粒子は番号づけて区別することをしないという約束があると同時に，その種類に応じて異なる統計的規則に従うため，状態数を数え上げる際に注意を要する。

7.1 量子統計

3章の最後でふれたように，量子力学では同種粒子は番号づけて区別することをしない¹ので，状態数を数えるときに注意を要する。1粒子のエネルギー準位を $\{\epsilon_i\}$ ($i = 1, 2, 3, \dots$) で表すとき，量子統計では

どの準位を何個の粒子が占拠しているか？

だけで状態を区別する。つまり，各準位を占拠している粒子数の組 $\{n_i\}$ で状態が決まる。さらに量子統計では，粒子の種類によって準位の占拠可能数 n_i に関して以下の2通りの規則がある。

(a) ボーズ-アインシュタイン統計 (BE 統計)

同一準位をいくらでも占拠することができ， $n_i = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$ である。

(b) フェルミ-ディラック統計 (FD 統計)

同一準位を2つ以上の粒子が占拠することはできず， $n_i = 0, 1$ だけである。

(a) の性質を持つ粒子をボーズ粒子 (ボゾン)，(b) の性質を持つ粒子をフェルミ粒子 (フェルミオン) という。光子や質量数が偶数の ${}^4\text{He}$ などの原子核は前者，電子・陽子・中性子あるいは ${}^3\text{He}$ 原子核などは後者である。

これに対して古典統計では

どの粒子がどの準位を占拠しているか？

¹ 粒子が十分離れているときにはもちろん区別できるが，衝突前に仮に番号1, 2を付けておいても，接近して2粒子の波動関数が重なり合ったあと再び離れたときに，どちらが「元1」か「元2」かを問うことはできないであろう。したがってこのことが意味を持つのは，衝突を繰り返しながら粒子が全体積を動きまわる気体のような場合であって，量子力学的粒子であっても固体のように運動が局在している場合は，番号づけられるとしても差し支えない。これは逆に古典力学的粒子の場合に $N!$ で割る必要がなかったのと同様である。

で状態を区別する。こうして状態数を数えたあと、必要ならば N 個の同種粒子の置き換え数 $N!$ で割ったものを、特にマクスウェル-ボルツマン統計 (MB 統計) という。

ボーズ分布 系全体の粒子数 $N = \sum_i n_i$ 、エネルギー $E = \sum_i n_i \epsilon_i$ のどちらか、あるいはその両方を決めておいて可能な状態数を数え上げるのは、エネルギー準位の構造がごく簡単な場合を除いて一般にはやっかいである。(ミクロカノニカル分布の方法 演習問題 22) 実はこの場合には粒子数を制限しない大きいカノニカル分布の方法が最も便利である。占拠数を表す整数の組 $\{n_i\}$ に 1 つの状態が対応するから、大分配関数を求める (4.18) において状態数 $G_N(E) = 1$ とおき、可能な整数の組 $\{n_i\}$ について和をとるだけでよいのである。

ボーズ粒子の場合、 $n_i = 0, 1, 2, \dots$ であるから、大分配関数は等比級数の公式を利用して次式で与えられる。

$$\begin{aligned}\Xi(T, V) &= \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta(E-\mu N)} = \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \dots e^{-\beta \sum (\epsilon_i - \mu) n_i} \\ &= \prod_i \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_i - \mu) n_i} = \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}} \\ \log \Xi(T, V) &= - \sum_i \log(1 - e^{-\beta\epsilon_i + \alpha}), \quad (\alpha = \beta\mu)\end{aligned}\tag{7.1}$$

ここでも、 $\beta\mu = \alpha$ とおいた。これを用いれば、(4.20)、(4.21) により

$$\bar{E} = - \frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta} = \sum_i \frac{\epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i + \alpha}}{1 - e^{-\beta\epsilon_i + \alpha}} = \sum_i \frac{\epsilon_i}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}\tag{7.2}$$

$$\bar{N} = \frac{\partial \log \Xi}{\partial \alpha} = \sum_i \frac{e^{-\beta\epsilon_i + \alpha}}{1 - e^{-\beta\epsilon_i + \alpha}} = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}\tag{7.3}$$

となる。したがって、エネルギー ϵ_i の準位を占拠する粒子数の期待値²は

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1}\tag{7.4}$$

となる。これはボーズ分布と呼ばれ、古典統計のマクスウェル-ボルツマン分布に対応する。全粒子数の期待値を与える (7.3) は、粒子数 N が与えられている場合に、化学ポテンシャル μ を N および温度 T 、体積 V の関数として決める条件として用いることができる。

電磁波を粒子と見なした光子 (フォトン) もボーズ粒子であり、(7.4) において $\mu = 0$ 、 $\epsilon_i = h\nu$ とおき、エネルギー $h\nu$ と状態密度 (振動数分布) $g(\nu)$ をかければ、前章の (6.20) が得られる。すなわち、熱放射中の振動数 ν の電磁波の強度は、エネルギー量子 $h\nu$ を持つ光子の数に比例すると考えればよい。この場合の化学ポテンシャル $\mu = 0$ は、光子が容器

² これで安心できなければ、最初に $\beta\mu \sum_i n_i = \sum_i \alpha_i n_i$ とし、 $\log \Xi(T, V) = - \sum_i \log[1 - \exp(-\beta\epsilon_i + \alpha_i)]$ 、 $\bar{n}_i = \partial \log \Xi / \partial \alpha_i = 1 / [\exp(\beta\epsilon_i - \alpha_i) - 1]$ と計算した後、すべての $\alpha_i = \beta\mu$ に戻せばよい。

(物体)の表面から自由に放射・吸収されるため光子の総数に制限が付かないことに対応する。(演習問題24)

固体中の振動, すなわち音波に粒子像を適用したもの(量子化という)は音量子(フォノン)と呼ばれ, やはりボーズ粒子の性質をもつ。

フェルミ分布 フェルミ粒子の場合は $n_i = 0, 1$ だから, 計算はさらに簡単で

$$\begin{aligned}\Xi(T, V) &= \sum_{\{n_i\}} e^{-\beta(E-\mu N)} = \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots e^{-\beta \sum (\epsilon_i - \mu)n_i} \\ &= \prod_i \sum_{n_i=0}^1 e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)n_i} = \prod_i (1 + e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}) \\ \log \Xi(T, V) &= \sum_i \log(1 + e^{-\beta\epsilon_i + \alpha}), \quad (\alpha = \beta\mu)\end{aligned}\tag{7.5}$$

となる。同様にエネルギーおよび粒子数の期待値

$$\bar{E} = -\frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta} = \sum_i \frac{\epsilon_i e^{-\beta\epsilon_i + \alpha}}{1 + e^{-\beta\epsilon_i + \alpha}} = \sum_i \frac{\epsilon_i}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}\tag{7.6}$$

$$\bar{N} = \frac{\partial \log \Xi}{\partial \alpha} = \sum_i \frac{e^{-\beta\epsilon_i + \alpha}}{1 + e^{-\beta\epsilon_i + \alpha}} = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}\tag{7.7}$$

が得られ, エネルギー ϵ_i の準位を占拠する粒子数の期待値は

$$\bar{n}_i = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} + 1}\tag{7.8}$$

となる。これをフェルミ分布という。ボーズ粒子とフェルミ粒子で統計が全く異なるのに両分布の違いは分母の ± 1 だけという, 覚えやすい結果である。

7.2 量子理想気体

体積 V の容器に入れられた, 相互作用のない自由粒子系の場合, エネルギーは運動エネルギー $\epsilon = p^2/2m$ だけであり, エネルギーが ϵ と $\epsilon + d\epsilon$ の間にある 1 粒子状態数は, μ 空間の体積

$$V \times 4\pi p^2 dp = 2\pi V (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

に対応づけられる。ただし, $p = \sqrt{2m\epsilon}$ の関係を用いた。したがって, エネルギー状態密度は, これを h^3 で割ることにより

$$g(\epsilon)d\epsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} d\epsilon\tag{7.9}$$

で与えられる。ただし、粒子がスピン角運動量を持つ場合、1つのエネルギー準位をスピン量子数に応じて2個以上の粒子が占拠できる（縮退という）ことがあるが、ここではこのことを無視している。2重に縮退する電子の場合については7.5節で修正する。

これを用いれば、全粒子数に対する条件(7.3)，(7.7)は

$$\frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \mp 1} = \frac{N}{V} \quad (7.10)$$

となる。分母の複合 \mp の $-$ はボーズ粒子， $+$ はフェルミ粒子に対応する。この式により未知変数である化学ポテンシャル $\mu(T, V, N)$ が決まる。

7.3 古典統計と量子統計

ボーズ分布(7.4)，フェルミ分布(7.8)ともに条件 $e^{\beta(\epsilon-\mu)} \gg 1$ が成り立つときは、分母の第一項が十分大きいのであるから

$$\bar{n}_i \simeq e^{\beta\mu} e^{-\beta\epsilon_i} (\ll 1) \quad (7.11)$$

となり、古典統計のマクスウェル-ボルツマン分布(3.5)に一致する。 $\bar{n}_i \ll 1$ が成り立っているということは、1つの準位を2つ以上の粒子が占拠することはめったにないということであり、ボーズ-アインシュタイン統計とフェルミ-ディラック統計の規則の違いはほとんど意味を持たなくなつて一致し、両者ともマクスウェル-ボルツマン統計に移行するのである。

この場合、化学ポテンシャルを決める式(7.10)は、 $\epsilon = x^2$ とおき、ガウス積分の公式(p.10, 脚注)を用いると

$$\frac{N}{V} \simeq \frac{2\pi}{h^3}(2m)^{3/2} e^{\beta\mu} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} e^{-\beta\epsilon} d\epsilon = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\beta\mu} \quad (7.12)$$

となり、条件 $e^{\beta\mu} \ll 1$ は

$$\frac{N}{V} \ll \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (7.13)$$

と表せるから、これを満たすような低密度または高温では古典的に扱ってよいと言える。これは、 $h/\sqrt{2\pi mkT}$ が長さの次元を持つ量³であることを考慮すれば、(7.13)は

$$\text{粒子間の平均距離} \left(\frac{V}{N} \right)^{1/3} \gg \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (7.14)$$

³ $p^2/2m = 3kT/2$ より、熱運動による分子の運動量の揺らぎ（不確定性） $\Delta p_T = \sqrt{3mkT}$ に対応する位置（座標）の揺らぎ $\Delta x_T = h/\Delta p_T = h/\sqrt{3mkT}$ と同程度の長さであり、これは粒子が波動的に振る舞う距離（粒子の波束の幅）の目安となる。通常的气体（例：常温の空気）では、分子間距離 $(V/N)^{1/3} \sim 3.3 \times 10^{-9}\text{m}$ （p.6）に対して、右辺は O_2 分子で $h/\sqrt{2\pi mkT} \sim 1.8 \times 10^{-11}\text{m}$ （原子の大きさ程度）になる。

と書くこともできる。この条件が、自由粒子系を古典統計で扱うことができる目安を与える。量子効果が著しく現れる例については以下の最後の2節で扱う。たいていの粒子は粒子間の相互作用が働いているため、この条件が成り立たないような高密度あるいは低温でなお自由粒子として扱える実例はそう多くはない。

BE統計, FD統計, MB統計の関係 簡単な例について, 3種類の統計の違いを調べてみよう。『 N 個の同種粒子を V 個の番号づけられた箱に仕分ける』場合の数を考える。

- (a) BE統計 最初から粒子を全く区別しない場合, N 個並んだ粒子の間に重複を許して $V - 1$ 本の仕切を入れる場合の数で

$$W_{\text{BE}} = {}_{N+V-1}C_N = \frac{(N+V-1)!}{N!(V-1)!}$$

- (b) FD統計 同じく, 1つの箱に2つ以上の粒子は入れない場合, V 個の箱から粒子の入っている N 個の箱を選ぶ場合の数で (ただし $N \leq V$ のときのみ)

$$W_{\text{FD}} = {}_V C_N = \frac{V!}{N!(V-N)!}$$

- (c) MB統計 粒子が区別できるとして数えてから $N!$ で割る場合, 各々の粒子が「どの箱に入るか」で V 通りずつの場合があるから

$$W_{\text{MB}} = \frac{V^N}{N!}$$

ここで

$$\frac{(N+V-1)!}{(V-1)!} = V(V+1)(V+2)\cdots(V+N-1) > V^N \quad (\text{be})$$

$$\frac{V!}{(V-N)!} = V(V-1)(V-2)\cdots(V-N+1) < V^N \quad (\text{fd})$$

を用いれば

$$W_{\text{FD}} < W_{\text{MB}} < W_{\text{BE}}$$

となり, 古典MB統計は両量子統計の中間の値を与えることになる。1つの箱に入る粒子数の平均値 N/V が「希薄条件」 $N/V \ll 1$ を満たしているとき, 上の2式 (be), (fd) はいずれも $\simeq V^N$ とおくことができ, MB統計の結果に接近することは自明であろう。このことから, 両量子統計は, 規則の差異が意味を持たなくなる古典極限で一致し, MB統計に移行すると考えられる。あるいは逆に, MB統計において $N!$ で割るギブスの補正が, 正しい古典統計を与えていると言えよう。

7.4 ボーズ-アインシュタイン凝縮*

自由ボーズ粒子系では化学ポテンシャル μ は (7.10), すなわち

$$\frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^{x-\beta\mu} - 1} = \frac{N}{V} \quad (7.15)$$

より，密度 $n = N/V$ と温度 T の関数として決まるが， $\epsilon = p^2/2m \geq 0$ に対して被積分関数の分母が0にならないためには， $\mu < 0$ でなければならない。積分は $\mu = 0$ でも分子の \sqrt{x} のため収束し， $\mu = 0$ で最大となる。したがって⁴

$$\text{左辺の最大値} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \zeta(3/2) < \frac{N}{V} \quad (7.16)$$

では(7.15)が満たされない。実際，密度 $n = N/V$ を一定とするとき，十分高温では(7.12)より

$$\mu \simeq kT \left(\log n - \frac{3}{2} \log T + \text{constant} \right) < 0 \quad (7.17)$$

であり，図7.1(a)で示されているように温度が下がるにしたがい μ は増大し，

$$\left(\frac{2\pi mkT_C}{h^2} \right)^{3/2} \zeta(3/2) = n \quad (7.18)$$

で決まる臨界温度 $T_C(n)$ で $\mu = 0$ となる。上記の理由により $\mu > 0$ にはなり得ないから，以後 $T < T_C$ では $\mu = 0$ である。温度を下げるか，あるいは圧縮して密度 n (したがって T_C) を大きくして， $T < T_C(n)$ になった状態では，全粒子数と上の最大値 ($\times V$) の差

$$\begin{aligned} N_0 &= N - V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} \\ &= N - V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \zeta(3/2) \end{aligned}$$

に相当する N_0 個の粒子は，圧力に寄与しない運動量 $p = 0$ ，すなわち $\epsilon = p^2/2m = 0$ の最低準位に集中せざるを得ない。ボーズ粒子ではこれが許される。これをボーズ-アインシュタイン凝縮という。(7.18)を用いれば，凝縮粒子数の比率は

$$\frac{N_0(T)}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^{3/2} \quad (T < T_C) \quad (7.19)$$

と書くことができ，図7.1(b)のような振舞いを示す。

⁴ $\zeta(z)$ は p.65 の脚注で定義したツェータ関数で，半整数に対しては， $\zeta(3/2) = 2.612375\dots$ ， $\zeta(5/2) = 1.341487\dots$ ，またガンマ関数は， $\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}$ ， $\Gamma(3/2) = \sqrt{\pi}/2$ ， $\Gamma(5/2) = 3\sqrt{\pi}/4$ である。なお

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{s^n}{n^z} = \phi(z, s) \quad (z > 1, |s| \leq 1 \text{ または } z > 0, |s| < 1)$$

を変形されたツェータ関数 (アペル関数) といい， $\phi(z, 1) = \zeta(z)$ である。これを用いると $\beta\mu \leq 0$ のとき

$$\frac{1}{\Gamma(z)} \int_0^\infty \frac{x^{z-1} dx}{e^{x-\beta\mu} - 1} = \phi(z, e^\alpha), \quad (\alpha = \beta\mu)$$

と書くことができる。なお，部分積分することにより $d\phi(z, e^\alpha)/d\alpha = \phi(z-1, e^\alpha)$ の関係が得られる。

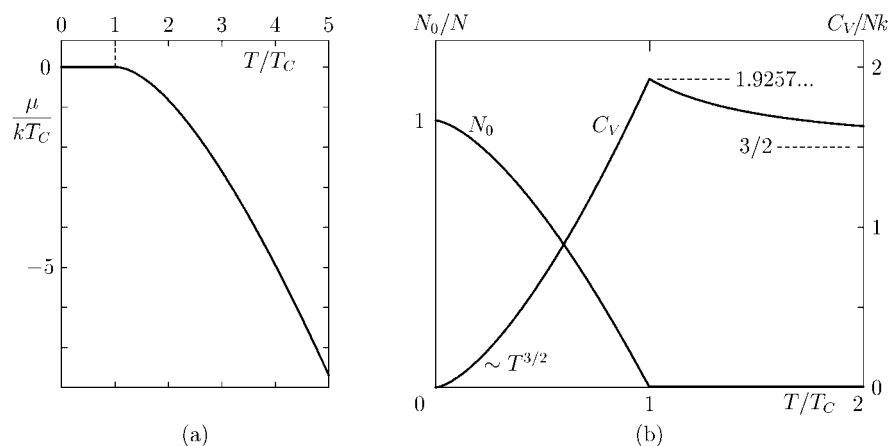


図7.1 ボーズ-アインシュタイン凝縮。(a) 化学ポテンシャル, (b) 凝縮比と比熱

一方, エネルギーは

$$\begin{aligned}
 E &= V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} \\
 &= V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{3kT}{2} \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^{x-\beta\mu} - 1} \\
 &= V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{3kT}{2} \phi(5/2, e^\alpha), \quad (\alpha = \beta\mu)
 \end{aligned} \tag{7.20}$$

あるいは T_C の定義 (7.18) を用いて

$$\frac{E}{NkT_C} = \frac{3}{2} \left(\frac{T}{T_C} \right)^{5/2} \frac{\phi(5/2, e^\alpha)}{\zeta(3/2)} \tag{7.21}$$

となる。 $\phi(z, e^\alpha)$ は前ページ脚注の変形されたツェータ関数である。 $T > T_C$ では $\alpha (= \beta\mu)$ が (7.15), あるいは T_C を用いて書き換えた

$$\left(\frac{T_C}{T} \right)^{3/2} = \frac{1}{\zeta(3/2)} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^{x-\beta\mu} - 1} = \frac{\phi(3/2, e^\alpha)}{\zeta(3/2)} \tag{7.22}$$

で決まる温度 T の関数であるため, 比熱は媒介変数 α を介して T/T_C の関数, すなわち

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{15}{4} \frac{\phi(5/2, e^\alpha)}{\phi(3/2, e^\alpha)} - \frac{9}{4} \frac{\phi(3/2, e^\alpha)}{\phi(1/2, e^\alpha)} \tag{7.23}$$

の形にしか書くことができず, 計算は簡単ではない。十分高温 $T \gg T_C$ では

$$\phi(z, s) = s \left(1 + \frac{s}{2z} + \frac{s^2}{3z^2} + \dots \right) < \frac{s}{1-s} \simeq s \quad (s \ll 1)$$

より, $\phi(z, e^{\beta\mu}) \simeq e^{\beta\mu}$ だから

$$E \simeq \frac{3}{2}NkT, \quad C_V \simeq \frac{3}{2}Nk$$

と、当然ながら古典理想気体の結果となる。 $T \leq T_C$ では、 $\mu = 0$ とおき、 $\phi(z, 1) = \zeta(z)$ を用いれば

$$\frac{E}{NkT_C} = \frac{3}{2} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_C}\right)^{5/2} = 0.77027 \left(\frac{T}{T_C}\right)^{5/2} \quad (7.24)$$

となる。これより $T \leq T_C$ における比熱の公式

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{15}{4} \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} = 1.9257 \left(\frac{T}{T_C}\right)^{3/2} \quad (7.25)$$

が得られる。 $T = 0$ では全粒子が $\epsilon = 0$ の準位に落ち込むため身動きできず、可能な配分法はただ一つ、すなわち微視状態数 $W = 1$ 、したがってエントロピーは0であり、熱力学第3法則が成り立っている。したがって少なくとも定積比熱は

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$$

を満たす。図7.1(b)に示されているように比熱は T_C において連続⁵であり、 C_V/Nk の値は T_C で最大値1.9257...に達した後、折り返して理想気体の値3/2に向かって単調減少する。このようにボーズ-アインシュタイン凝縮は相転移の一例であるが、比熱は連続でその勾配が不連続になることから第3種相転移であると考えられる。演習問題23にあるように理想ボーズ気体でも $PV = 2E/3$ が成り立ち、エネルギー(7.20)はもちろん(T についても n についても)連続であるから、これは体積の不連続を伴う普通の凝縮現象とは全く別ものである。温度一定の条件で圧縮して密度 n を大きく(体積 V を小さく)していくに従い、圧力 P は上昇するが、

$$n = n_C(T) = \zeta(3/2) \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \quad (V_C = N/n_C)$$

に達した後は、圧力 $P(= 2E/3V)$ は、(7.20)で $\alpha = 0$ とにおいて

$$P = \frac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)} n_C(T)kT = 0.51351 n_C(T)kT$$

となり一定である。気体-液体の凝縮でも全てが液体に変わるまでの間は密度の異なる2相が共存することで圧力が一定に保たれるが、今の場合は圧力に寄与しない運動量 $p = 0$ の状態への凝縮、いわば運動量空間での凝縮であって、密度は一様なまま連続に変化する。

⁵ $\phi(1/2, 1) = \infty$ である。

$\epsilon = 0$ の状態は運動量 $p = 0$, したがって量子力学的な波動関数の波数 = 0 (波長 = ∞) の状態である。この巨視的な状態にモル規模の数の粒子が落ち込んでいることから, ボーズ-アインシュタイン凝縮した状態を, 巨視的量子状態ということがある。

問1 ヘリウムは常圧では4.2K以下の温度でようやく液体となり, その密度はおよそ $\rho = 1.25 \times 10^2 \text{kg/m}^3$ である。 $m = 6.68 \times 10^{-27} \text{kg}$ として粒子数密度 $n = \rho/m$ を求め, 臨界温度 T_C を計算してみよ。他の諸量は, $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{Js}$, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ とせよ。

[およそ, $T_C \simeq 2.8\text{K}$ となる。これに対して超流動ヘリウムに転移する温度は $T_\lambda = 2.17\text{K}$ である。これは λ 転移と呼ばれ, 超流動性が巨視的な量子現象として理解されることから, 基本的にはボーズ-アインシュタイン凝縮であると考えられているが, 比熱が T_λ で λ 字型の不連続 (または弱い発散) を示し, 第2種の相転移である。]

7.5 強く縮退したフェルミ気体*

次にフェルミ自由粒子の場合を考えてみよう。エネルギーはほとんど連続であると考えて, 分布(7.8)の代わりに

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1} \quad (7.26)$$

を用いることにする。また, 以下で見るように低温での振舞いではエネルギー状態密度の全体の形は本質的ではないので, しばらくは(7.9)のような具体的な形を用いず $g(\epsilon)$ としたまま議論しよう。化学ポテンシャルを決める条件は, 今の場合⁶

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = N \quad (7.27)$$

である。フェルミ分布関数(7.26)は, $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) では

$$f(\epsilon) = \begin{cases} 1 & \epsilon < \mu \text{ のとき} \\ 1/2 & \epsilon = \mu \text{ のとき} \\ 0 & \epsilon > \mu \text{ のとき} \end{cases} \quad (7.28)$$

だから, 完全な階段関数状になる。これより, $T = 0$ における化学ポテンシャルは

$$\int_{-\infty}^{\mu_F} g(\epsilon) d\epsilon = N \quad (7.29)$$

で決まる。この値 μ_F をフェルミ準位またはフェルミポテンシャルという。 $T = 0$ で系は, この準位以下の各状態に1つずつ粒子が詰まり, 最低エネルギー (フェルミエネルギーという)

$$E_0 = \int_{-\infty}^{\mu_F} \epsilon g(\epsilon) d\epsilon \quad (7.30)$$

⁶エネルギー準位 ϵ は下限 ϵ_0 をもつのが普通であるが, これは $g(\epsilon)$ の形に含まれているとして, 積分の下限は $-\infty$ と書いてある。

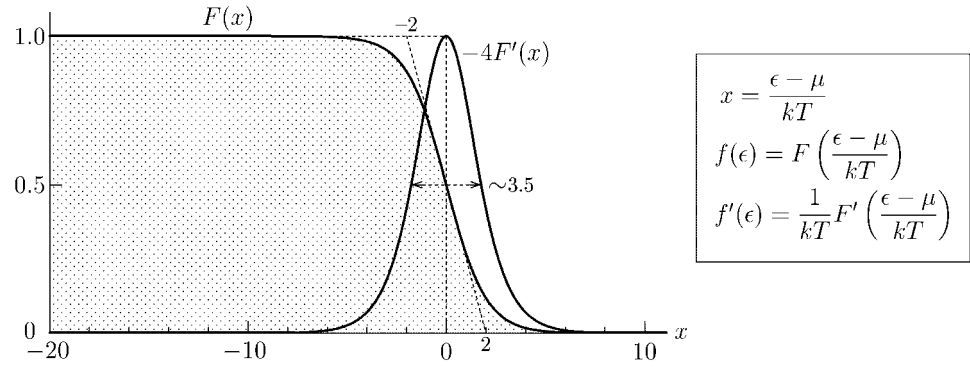


図7.2 縮退が強いときのフェルミ分布

をもつ状態になる。この状態のことを完全に縮退した状態という。この状態もまた全く身動きできない状態で状態数は $W = 1$ ，したがって熱力学第3法則 $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ が成り立っており， $\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0$ でなければならない。これを計算してみよう。

ϵ_0 を最低エネルギー準位として $\mu_F - \epsilon_0$ に対応する温度

$$T_F = (\mu_F - \epsilon_0)/k \quad (7.31)$$

を縮退温度といい，これが量子的効果が現れる温度の目安になる。十分低温，すなわち $T \ll T_F$ では，フェルミ分布 $f(\epsilon)$ は図7.2のように，幅 $\epsilon - \mu \sim 4kT$ 程度のごく狭い範囲内だけで少々崩れかかった階段状の関数になる。これを強い縮退という。

縮退が強い場合，以下のようにして物理量を温度 T についての展開で近似することができる。 $f'(\epsilon)$ は

$$-f'(\epsilon) = \frac{\beta e^{\beta(\epsilon-\mu)}}{(e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1)^2} = \frac{\beta}{(e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1)(e^{-\beta(\epsilon-\mu)} + 1)} \quad (7.32)$$

からわかるように， $\epsilon - \mu$ について偶関数であり，図のように $\epsilon = \mu$ を中心とする $4kT$ 程度の狭い幅の中だけで有効な値をもつ。このことを利用すれば，変化が緩やかで高次まで微分可能な十分なめらかな関数 $\varphi(\epsilon)$ (ふあい)* に対して，展開公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \int_{-\infty}^{\mu} \varphi(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2 \varphi'(\mu)}{6} (kT)^2 + \frac{7\pi^4 \varphi'''(\mu)}{360} (kT)^4 + \dots \quad (7.33)$$

を得ることができる。これを利用して，いくつかの物理量の展開を求めてみよう。

まず，フェルミポテンシャルの定義 (7.29) と，有限温度での粒子数条件 (7.27)，すなわち

$$\begin{aligned} N &= \int_{-\infty}^{\infty} g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \\ &= \int_{-\infty}^{\mu} g(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2 g'(\mu)}{6} (kT)^2 + \dots \end{aligned} \quad (7.34)$$

より N を消去して

$$\int_{\mu_F}^{\mu} g(\epsilon) d\epsilon = -\frac{\pi^2 g'(\mu)}{6} (kT)^2 + \dots \quad (7.35)$$

となり，これより化学ポテンシャルについて以下の展開を得る。

$$\mu = \mu_F - \frac{\pi^2 g'(\mu_F)}{6g(\mu_F)} (kT)^2 + \dots \quad (7.36)$$

同様にしてエネルギーは

$$E_0 = \int_{-\infty}^{\mu_F} \epsilon g(\epsilon) d\epsilon \quad (7.37)$$

$$\begin{aligned} E &= \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon g(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon \\ &= \int_{-\infty}^{\mu} \epsilon g(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2 (g(\mu) + \mu g'(\mu))}{6} (kT)^2 + \dots \\ &= E_0 + \int_{\mu_F}^{\mu} \epsilon g(\epsilon) d\epsilon + \frac{\pi^2 (g(\mu) + \mu g'(\mu))}{6} (kT)^2 + \dots \end{aligned} \quad (7.38)$$

より

$$E = E_0 + \frac{\pi^2 g(\mu_F)}{6} (kT)^2 + \dots \quad (7.39)$$

となる。これより，低温での比熱に対する以下の公式が得られる。

$$C_V \simeq \frac{\pi^2 g(\mu_F)}{3} k^2 T \quad (7.40)$$

自由電子気体の比熱 電子では，スピン自由度のため1つのエネルギー準位を2つまで電子が占拠できるから，エネルギー密度は(7.9)を2倍したもの，すなわち

$$g(\epsilon) = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{\epsilon} = \frac{3N}{2\mu_F^{3/2}} \sqrt{\epsilon}, \quad (\epsilon \geq 0) \quad (7.41)$$

である。ただし，フェルミポテンシャル μ_F は(7.29)に上式を代入して得られる

$$\mu_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \quad (7.42)$$

である。また，フェルミエネルギーは(7.30)より

$$E_0 = \frac{3N}{2\mu_F^{3/2}} \int_0^{\mu_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon = \frac{3N\mu_F}{5}$$

となり，展開は

$$E = \frac{3N\mu_F}{5} \left[1 + \frac{5\pi^2}{12\mu_F^2} (kT)^2 + \dots \right] \quad (7.43)$$

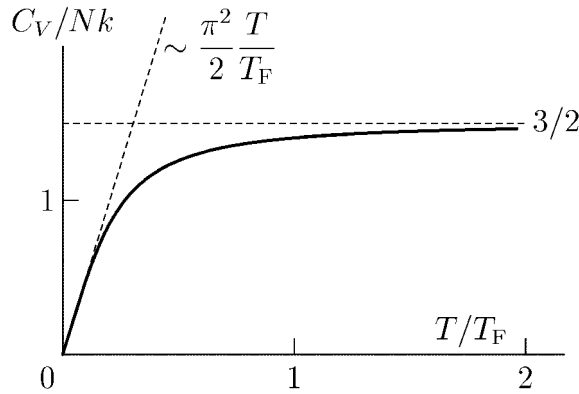


図7.3 フェルミ気体の定積比熱

となる。以上より、低温での電子比熱

$$C_V \simeq \frac{\pi^2}{2\mu_F} Nk^2 T = \frac{\pi^2 Nk}{2} \frac{T}{T_F} \quad (7.44)$$

が得られる。ただし、 $T_F = \mu_F/k$ が今の場合の縮退温度である。

自由フェルミ粒子気体も高温では古典理想気体とみなすことができ、比熱は $C_V = 3Nk/2$ となる。この値は粒子の質量にはよらない(等分配則)から、内部に自由電子を有する金属固体の比熱には、この電子比熱が加わることが予想される。例えば一価金属では、格子振動の比熱(デュロン-プティの法則)とあわせて $C_V = 3Nk + 3Nk/2 = 9Nk/2$ である。しかしながら自由フェルミ粒子気体を古典気体として扱えるのは $T \gg T_F$ であり、普通の金属では T_F は数万~十萬K、これに対してデバイ温度 Θ_D は数百Kであるから、金属固体を考えているような通常の温度域では電子比熱はほとんど影響しない。逆に低温域では格子比熱は T^3 則に従うため、数ケルビン以下の極低温になると上記の T に比例する電子比熱が優位になる可能性が出てくる。

問2 銅の場合、1原子あたり1個の自由電子が供給されて電子気体ができているとして、縮退温度 T_F を求めてみよ。銅の原子量 $M = 63.5 \times 10^{-3} \text{kg/mol}$ 、アボガドロ数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ 、密度 $\rho = 8.93 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ より、 n を求めよ。他の諸量は、 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{Js}$ 、 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ 、電子の静止質量 $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{kg}$ 。 [およそ、 $T_F = 82000 \text{K}$ となる。これに対して銅のデバイ温度はおよそ $\Theta_D = 340 \text{K}$ なので、電子比熱がデバイ比熱(6.17)を上回るようになるのは3K程度以下となる。]

(7.33)の導出

$$\Phi(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} \varphi(\epsilon') d\epsilon', \quad \Phi(-\infty) = 0$$

を用いれば部分積分により

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi'(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = - \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\epsilon) f'(\epsilon) d\epsilon$$

となる。 $\Phi(\epsilon)$ を $\epsilon = \mu$ のまわりで展開して

$$\Phi(\epsilon) = \Phi(\mu) + \Phi'(\mu)(\epsilon - \mu) + \frac{\Phi''(\mu)}{2!}(\epsilon - \mu)^2 + \dots$$

これと, (7.32) で与えられる 偶関数 $f'(\epsilon)$ に対する公式

$$-\int_{-\infty}^{\infty} f'(\epsilon) d\epsilon = f(-\infty) - f(\infty) = 1$$

$$-\int_{-\infty}^{\infty} (\epsilon - \mu)^{2n-1} f'(\epsilon) d\epsilon = 0$$

$$\begin{aligned} -\frac{1}{(2n)!} \int_{-\infty}^{\infty} (\epsilon - \mu)^{2n} f'(\epsilon) d\epsilon &= -2 \cdot \frac{1}{(2n)!} \int_{\mu}^{\infty} (\epsilon - \mu)^{2n} f'(\epsilon) d\epsilon \\ &= 2 \cdot \frac{2n}{(2n)!} \int_{\mu}^{\infty} (\epsilon - \mu)^{2n-1} f(\epsilon) d\epsilon \\ &= 2 (kT)^{2n} \frac{1}{\Gamma(2n)} \int_0^{\infty} \frac{x^{2n-1} dx}{e^x + 1} \\ &= 2 \left(1 - \frac{1}{2^{2n-1}}\right) \zeta(2n) (kT)^{2n} \end{aligned} \quad (7.45)$$

を用いて

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon = \Phi(\mu) + \frac{\pi^2 \Phi''(\mu)}{6} (kT)^2 + \frac{7\pi^4 \Phi^{(4)}(\mu)}{360} (kT)^4 + \dots$$

を得る。(7.45) の積分については, ツェータ関数に関する別の積分公式

$$\frac{1}{\Gamma(z)} \int_0^{\infty} \frac{x^{z-1} dx}{e^x + 1} = -\phi(z, -1) = \left(1 - \frac{1}{2^{z-1}}\right) \zeta(z)$$

を用いた。p.65 の脚注にあるように, $\zeta(2) = \pi^2/6$, $\zeta(4) = \pi^4/90$, \dots である。

8章 演習問題

*印, **印は本文の補足的なもので, やや難しい発展的問題。

- 1 容器の壁にあげられた面積 A の微小な穴から真空中へ気体が噴出する場合, 単位時間あたりの分子流 (p.6 の問2 と同じ) とエネルギー流を求めよ。ただし, 容器内の温度を T , 圧力を P , 分子の質量を m とし, 噴出による分子数の減少を無視できる程度の短時間の範囲で考えよ。
[ヒント . A に衝突するはずの分子がすべて飛び出すと考えればよい。エネルギー流は, 圧力の場合の運動量の代わりに $mv_i^2/2$ をかけた平均値である。]
- 2 温度, 圧力がそれぞれ $(T_1, P_1), (T_2, P_2)$ の気体を壁で隔てておき, 壁に微小な穴をあけたとき, 穴の両側からの分子流が釣り合って正味の分子流を生じないための条件を求めよ。ただし, 小穴の面積を A , 分子の質量を m とせよ。 T_1, T_2 は一定に保たれているとする。この状態でのエネルギー流はどうなるか?
- 3 体積 $2V$ の容器が半分ずつに仕切られ, 一方は真空中で, 他方に温度 T , 圧力 P , 分子の質量 m の気体が入れている。仕切に面積 A の小穴をあけたあと, 両側における圧力は時間的にどのように変化するか? ただし壁の両側とも温度 T は常に一定に保たれているとする。 p.6 の問1 と違い, 前問と同様に逆流があることに注意せよ。
[ヒント . ここでは噴出により分子数が減る分だけ圧力も減っていくことを考慮して時間変化を考えよ。]
- *4 前問で, もし容器が断熱容器であって温度は一定に保たれていない場合には, 容器の両側における温度変化の様子を定性的に論じよ。
[ヒント . 問題1 の結果を用いて考えよ。実際の計算は難しいが, 1分子あたりのエネルギーの時間変化率の式を導くことは可能である。一方が無限に広い真空なら比較的簡単である。]
- *5 質量 m_1, m_2 の2種類の分子1, 2から成る混合気体における異種分子間の相対速度 w_{12} の大きさの平均値を温度 T を用いて表せ。また, 分子1, 2の半径を a_1, a_2 , 分子数密度を n_1, n_2 とするとき, 各分子の平均自由行路を求めよ。
[ヒント . p.5 脚注の式を, 質量が異なる場合に適用せよ。]
- *6 温度 T , 分子数密度 n , 分子の質量 m の気体中を, 半径 R , 質量 $M(\gg m)$ の小さな円板が面に垂直な方向に, 分子の平均の速さ \bar{v} に比べてゆっくりとした速さ u で動くときに受ける抵抗力を求めよ。また, 円板が面内の中心軸のまわりに角速度 ω でゆっくり回転するときに受ける抵抗力のモーメントを求めよ。「ゆっくり」というのは, これらの運動によって分子の速度分布が乱されないという意味である。
[ヒント . 円板が x の負の方向に速さ u で動くとき, 衝突するのは $v_x > -u$ を満たす分子であり, 衝突により与える力積は $2m(v_x + u)$ である。後半の計算においては, 円板の中心を原点とし, 円板内に x 軸, y 軸をとるとき, $\int x^2 dS = \int y^2 dS = \int (x^2 + y^2) dS = \pi R^4/4$ であることを用いよ。]

- 7 容器とともに一様な角速度 ω で回転している温度 T の気体中の圧力分布を求めよ。重力の影響は考えなくてもよい。気体が質量 m_1, m_2 の2種類の分子から成る場合に、分子数の比は場所によってどのように変化するか？
- 8 単原子分子の理想気体における圧力 P とエネルギー密度 u の関係 $P = 2u/3$ を用いて、準静的断熱過程において $PV^{5/3} = \text{一定}$ が成り立つことを熱力学により導け。
- 9 $x = 0$ と $x = L$ に置かれた壁の間の x -軸上を、壁と弾性衝突を繰り返しながら速さ v で往復運動している質量 m の質点の運動を考える。まず、位相空間 (x - p 平面) の軌道が囲む面積を求めよ。次に、 $x = L$ に置かれた壁を v に比べてゆっくりとした速さ u で dL だけ移動したとき、新しい軌道の囲む面積は移動前と変わらないことを示せ。(断熱定理)
- *10 実際の気体では衝突により速度の交換が行われるため、準静的変化では3成分の間のエネルギー等分配則は維持される。したがって上の断熱定理は「 μ 空間の6次元体積が不変」と理解すべきである。単原子分子の理想気体を準静的に断熱圧縮して体積を λ 倍にしたとき、断熱定理によれば分子の運動エネルギーの平均値は何倍になるか？この結果より、断熱過程においては $TV^{2/3} = \text{一定}$ が成り立つことを示せ。
- *11 固定した小さなリングに通した軽い糸の下端に質量 m の質点を結びつけた単振子において、糸を振子の振動に比べてきわめてゆっくりと引き上げて振子の長さ l を短くするとき、振子のエネルギー E と角振動数 ω の比 E/ω が不変量であることを示せ。ただし、 E は最下点における位置エネルギーを除いた振子の力学的エネルギーである。
- 12 信号を受け取ったときに得られる知識の量、すなわち無知の減少量が、信号のもたらした情報量である。 n 種類の文字(数字あるいは記号でもよい)を使って長さ N の信号を作る場合、信号は何通りできるか？この信号が全て等確率で発生するとすれば、1つの信号がもたらす情報量はどれくらいと考えればよいか？
- [ヒント・情報量は信号の長さ(文字情報なら字数あるいは印刷した紙の枚数)に比例すると考えるのが自然であろう。]
- 13 x 軸上を τ 秒に1回、 $1/2$ ずつの確率で右または左へ距離 a だけ飛び移る粒子の運動(ランダムウォーク)を考える。原点から出発して t 秒後に位置 x にいる確率を求め、母関数の方法を用いて x^2 の平均値が t に比例することを示せ。時間が十分たったとき、この確率分布は正規分布に近づくことを示せ。
- [ヒント・ $N = t/\tau$ ステップのうち n ステップは右へ、残りの $N - n$ ステップは左へ、という組み合わせ数を求めればよい。このとき、 $x = [n - (N - n)]a = (2n - N)a$ である。]
- 14 長さが a, b の2つの状態をとる分子 N 個が直線状に結合した高分子がある。2つの状態でエネルギー差 ϵ_0 があるとき、平均長からの「のび」 x と両端に加えなければならない張力 $X = (\partial F/\partial x)_T$ の関係を求めよ。エネルギー差が $\epsilon_0 = 0$ の場合にも張力が必要なのはなぜか？
- 15 エネルギー ϵ が運動量の大きさに比例して $\epsilon = cp$ で与えられ、古典統計に従う粒子から成る理想気体の状態方程式を求め、このような粒子では圧力とエネルギー密度の関係は $P = u/3$ となることを示せ。また、モル比熱 C_V, C_P を求めよ。相対論的なエネルギー $\epsilon = c\sqrt{(mc)^2 + p^2}$ に対して、 $\epsilon = cp$ となるような粒子を超相対論的粒子という。

[ヒント . カノニカル分布の方法で計算せよ。実は $\epsilon = p^2/2m$ の場合より計算は格段に易しい。だから*はついていない。]

- *16 気体の状態方程式を求めるには、分子間の相互作用の位置エネルギーを $\Phi(r_1, r_2, \dots)$ として、分配関数の座標部分

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} \int e^{-\Phi/kT} dr_1 dr_2 \dots$$

だけ計算すればよい。実在気体では分子は大きさ（剛体的な核，ハードコア）を持っており、また、分子間に弱い引力が働く。この2つの要件を以下のようにして具現した気体モデルの状態方程式を求めよ。

- (1) 容器の体積 V を 1 単位あたりの体積 b の格子で分割する。分子は格子点にしか存在できず、1つの格子点には2個以上の分子は滞在できない。
- (2) 分子の配置には関係なく、全ての分子は分子数の平均密度 N/V に比例する負の位置エネルギー $-2Na/V$ ($a > 0$) を持つ。

[ヒント . V/b 個の格子点に N 個の古典粒子を配置する配分法を数え上げよ。もちろん、 $V \gg Nb$, $kT \gg Na/V$ の極限では理想気体の状態方程式が得られることを確かめよ。]

- *17 2次元クーロン力を及ぼしあう正負の点電荷 $\pm Q$ 各 N 個、計 $2N$ 個から成る全体としては中性の2次元荷電気体が、一辺の長さ L (体積 $V = L^2$) の正方形容器に閉じ込められている。荷電粒子はすべて質量 m を持つ質点であり、古典統計に従うとして、以下の設問に答えよ。2つの点電荷 Q_1, Q_2 の間に働く2次元クーロン相互作用のエネルギーは、点電荷間の距離を r_{12} として、 $U_{12} = aQ_1Q_2 \ln(1/r_{12})$ とすればよい。 a は正の定数である。

- (1) 温度 T の熱平衡状態におけるこの荷電気体の圧力を求めよ。
- (2) (1) で求めた結果は、ある温度で $P = 0$ になる形をしているが、実はこれよりも高いある温度 T_C 以下では分配関数が発散して定義されず、荷電気体としては存在できない。この臨界温度 T_C を求めよ。
- (3) $T \leq T_C$ では系はどのような状態になると考えられるか？この場合の状態方程式を求め、 $T > T_C$ とあわせて温度-圧力の関係を図示せよ。

[ヒント . 前問同様に分配関数の座標部分だけ計算せよ。変数変換により各座標の積分区間を $[0, L]$ から $[0, 1]$ へ変換することにより、 L 依存性を取り出すことができる。実際に手をつけてみると意外に易しい。]

- 18 古典統計に従う単原子分子理想気体の大分配関数および化学ポテンシャルを求めよ。

- **19 カノニカル分布の分配関数 $Z_N(T, V)$ は $(\partial \log Z_N / \partial V)_T = P/kT$ を満たすことを (この結果として得られるヘルムホルツ自由エネルギーの定義、 $F = -kT \log Z_N$, $P = -(\partial F / \partial V)_T$ を用いることなく) 直接示せ。

[ヒント . ビリアル係数を計算したときと同じように、壁の位置を $x = L$ として各分子が壁から受ける力の位置エネルギー $\xi(x_i - L)$ を用いて圧力を表現せよ。なお、 $\partial \xi(x_i - L) / \partial x_i = -\partial \xi(x_i - L) / \partial L$ である。最後に分配関数を計算する際には、 $\xi(x - L) = 0$ ($x < L$)、 $\xi(x - L) = +\infty$ ($x \geq L$) とすればよい。]

- 20 質量 m_A, m_B の2種類の分子 A, B それぞれ N_A, N_B 個から成る混合理想気体の自由エネルギーおよびエントロピーを求めよ。次に, A, B が反応して分子 AB を形成する場合, 結合エネルギーを ϵ_0 として, 平衡状態における各分子のモル濃度の間に成り立つ関係を求めよ。
[ヒント . 後半については, A, B, AB の3種類の分子の混合気体と考え, 拘束条件 $N_A + N_{AB} =$ 一定, $N_B + N_{AB} =$ 一定のもとで $\log Z$ を最大にする組み合わせ (N_A, N_B, N_{AB}) を求めよ。]
- *21 1次元の古典的調和振動子のポテンシャルに微小な3次の項が加わり, $\phi(q) = cq^2/2 - bq^3$ ($b > 0$) の形になっているとき, q の期待値を求めよ。ただし, 振幅の平均を $a (\simeq \sqrt{kT/c})$ として, $ba^3 \ll ca^2/2$ の条件が成り立っているとせよ。
[ヒント . カノニカル分布関数を展開せよ。調和振動子では, このような項がない限り $\bar{q} = 0$ であり, 熱膨張を示さない。]
- 22 ミクロカノニカル集団を用いて, 最も確からしい組み合わせとしてマクスウェル-ボルツマン分布を得たのと同じ方法により, ボーズ分布, フェルミ分布を求めよ。
- 23 ボーズ粒子, フェルミ粒子の理想気体でも, 回転などの内部自由度を持たない質点系の場合には, 古典気体と同じく $P = 2u/3$ が成り立つことを示せ。
[ヒント . $PV = kT \log \Xi$ を計算せよ。 $\sqrt{\epsilon} = (2/3)d\epsilon^{3/2}/d\epsilon$ を利用して部分積分せよ。]
- 24 光子は典型的なボーズ粒子である。問題22の方法を適用して, 光子気体では化学ポテンシャルは $\mu = 0$ であることを示せ。
- 25 光子はもちろん相対論的粒子 (問題15) である。光子気体では $P = u/3$ が成り立つことを, 問題23と同様にして $\log \Xi$ を計算することにより導け。
- *26 超相対論的電子気体 (問題15参照) で縮退が強いときの化学ポテンシャル, エネルギーおよび比熱を求めよ。
[ヒント . 状態密度は $g(\epsilon)d\epsilon = 2 \cdot V 4\pi p^2 dp/h^3 = V(8\pi/c^3 h^3)\epsilon^2 d\epsilon$ となる。]
- **27 電子はスピンの値 $\sigma = \pm 1/2$ に応じてスピン磁気モーメント $\mp \eta_B$ を持つため, 磁場 H 中では位置エネルギー $\pm \eta_B H$ を持ち, エネルギー準位は $\epsilon = p^2/2m \pm \eta_B H$ となる。 (η_B はボア磁子と呼ばれる磁気モーメントの最小単位で, 普通は μ_B と書かれるが, ここでは化学ポテンシャルとの混乱を避けた。) これを用いて $T = 0$ で完全に縮退している場合の磁化率を求めよ。
[ヒント . 磁気モーメント $\pm \eta_B$ に応じて電子は $p = 0$ から p_{\pm} の準位までを占拠するとし, それぞれのフェルミ準位 $p_{\pm}^2/2m \mp \eta_B H$ が同じ値になるように p_{\pm} を決めればよい。]
- *28 問題20の後半において, 結合前の A, B 分子はフェルミ粒子 (スピン縮退なしとする), 結合後の AB 分子はボーズ粒子であるとき, $T = 0$ における各分子の構成比を求めよ。簡単のため $m_A = m_B (= m)$, $N_A = N_B (= N)$ とする。
[ヒント . 結合エネルギー ϵ_0 の値に応じて, (i) 全部結合してボーズ粒子になりボーズ凝縮してしまう, (ii) 全く結合しないでフェルミ粒子のまま, (iii) 一部分だけ結合する, の3通りの場合がある。]

索引

- イジングモデル 53
- 位相空間 18
- 位相点 18
- 一般化運動量 18
- 一般化座標 18

- ウィーンの変位則 68

- H 関数 16
- H 定理 16
- エネルギー等分配則 5, 47
- エネルギー密度 4
- エネルギー量子 48
- エルゴード仮説 20
- エルゴード面 18
- エンスコク-チャプマンの方法 16

- 大きいカノニカル分布 43
- 音量子 71

- ガウス積分公式 10
- カノニカル集団 38
- カノニカル分布 38
- 加法性 9
- ガンマ関数 35
- Γ 空間 18

- 気体の格子モデル 53
- ギブス-デュエムの関係 44
- ギブスのパラドックス 36
- ギブスの補正 36, 73
- ギブス-ヘルムホルツの関係 40
- 逆衝突 15
- 逆変換 25
- キュリー温度 56
- キュリーの法則 52, 54
- キュリー-ワイスの理論 56
- 強磁性 54
- 協力現象 55
- 巨視的量子状態 77

- 空間分布 12
- グランドカノニカル分布 43

- 交換相互作用 54

- 古典統計 69
- 混合エントロピー 36
- 混合性 25

- 散乱の断面積 15

- 磁化率 52
- 時間的平均 19
- 時間反転対称性 15
- 2乗平均根速度 10
- 縮退 72, 78
- 縮退温度 78
- シュテファン-ボルツマン定数 68
- シュテファン-ボルツマンの法則 68
- 準静的仕事 6
- 詳細釣り合い 16
- 状態密度 41
- 状態和 39
- 衝突間時間 5
- 衝突項 13, 15
- 衝突数 3
- 衝突数の仮定 14, 16
- 衝突断面積 5
- ショットキー比熱 50

- スターリングの公式 9, 29

- 正規分布 31
- セル 2, 27

- 速度分布 2
- 速度分布関数 2
- 粗視化 25, 27

- 第3種相転移 76
- 帯磁率 52
- 代表点 18
- 大分配関数 43
- 確からしい分布 8
- 単原子気体 5
- 断熱定理 33
- 断熱不変量 33

- 中心極限定理 31
- 超流動 77

- ツェータ関数 65, 74, 81
 強い縮退 78

 T に比例する電子比熱 80
 T - P 分配関数 46
 T^3 則 62
 デバイ温度 65
 デュロン-プティの法則 62
 転送行列の方法 54

 等エントロピー変化 8
 等温圧縮率 44
 等確率の原理 23
 統計集団 21
 統計的平衡 22
 統計平均 20
 等分配則 47
 ドリフト項 13

 2 原子分子 5
 二項分布 30
 2 分子相関関数 60

 熱膨張現象 66
 熱浴 37
 熱力学第 3 法則 62, 76

 パイこね変換 24
 ハミルトニアン 18
 ハミルトンの運動方程式 19
 速さの分布 10
 反強磁性 54
 反衝突 15

 比熱 5
 ビリアル 49
 ビリアル係数 57
 ビリアル定理 49
 ビリアル展開 57

 フェルミエネルギー 77
 フェルミオン 69
 フェルミ準位 77
 フェルミ-ディラック統計 69
 フェルミ分布 71
 フェルミポテンシャル 77
 フェルミ粒子 69
 フォトン 70

 フォノン 71
 負温度 51
 ブラウン運動 1
 プランクの熱放射式 67
 分子カオス 16
 分子場近似 55
 分子噴出 6
 分子無秩序 16
 分配関数 39

 平均エントロピー 38
 平均自由行路 5
 平均自由時間 5
 平均場近似 55
 ヘルムホルツ自由エネルギー 39
 変形されたツェータ関数 74

 ボーズ-アインシュタイン凝縮 74
 ボーズ-アインシュタイン統計 69
 ボーズ分布 70
 ボーズ粒子 69
 母関数 30
 保測変換 24
 ボゾン 69
 ボルツマン因子 38
 ボルツマン定数 4
 ボルツマンの関係式 32
 ボルツマン方程式 13

 マクスウェル分布 8
 マクスウェル-ボルツマン統計 70
 マクスウェル-ボルツマン分布 12, 29

 ミクロカノニカル集団 23
 ミクロカノニカル分布 23
 μ 空間 18

 最もありふれた状態 31

 ゆらぎ 42

 ラグランジュの未定係数法 11
 λ 転移 77
 ランダムウォーク 83

 リウビルの定理 22
 リウビルの方程式 21
 力学系 24
 粒子数のゆらぎ 44

- 粒子だめ 43
- 流体噴出 6
- 量子化条件 34
- 量子統計 69

- 零点エネルギー 63
- レーリー-ジーンズの熱放射式 67
- レーザー 51
- レナード-ジョーンズポテンシャル 58
- 連続の方程式 21