

統計力学I 講義ノート

中西 秀

2024年4月24日

目次

第0章	はじめに	4
第1章	気体分子運動論	6
1.1	分布関数	6
1.2	Maxwell分布	8
1.3	気体の圧力	9
1.4	速度分布と速さ分布	11
1.5	平均運動エネルギー	12
第2章	統計力学の背景	13
2.1	コイントス — 二項分布	13
2.1.1	大きな N の二項分布	13
2.2	ポアソン分布	15
2.3	平衡状態	17
第3章	孤立系における等確率の原理と小正準集団	19
3.1	調和振動子の集まり	19
3.2	微視的に区別できる状態の数	20
3.3	系の時間発展	21
3.4	等確率の原理	21
3.5	小正準集団	22
3.6	エネルギーの配分	22
第4章	エントロピーと温度	26
4.1	エントロピーに対するボルツマンの関係式	26
4.2	温度	26
4.2.1	温度と熱の移動	27
4.3	エントロピーが示量変数であること	29
第5章	小正準集団の例題 — 理想気体	31
5.1	理想気体の量子状態	31
5.2	理想気体の状態数	32
5.3	理想気体のエントロピー	34
5.4	理想気体の温度と状態方程式	34
5.5	付録：系の体積が変わる場合の最大確率状態	35
第6章	小正準集団の例題 — 2準位系	37
6.1	2準位系の量子状態	37

6.2	エントロピーと温度	37
6.3	弱く相互作用した多準位粒子からなる系	38
6.3.1	ラグランジュの未定乗数法	41
第7章	熱浴に接した系と正準集団	45
7.1	量子状態の出現確率	45
7.2	エネルギーの出現確率	47
7.2.1	最大確率のエネルギー	48
7.2.2	エネルギー分布の幅	48
7.2.3	エネルギーの分散と熱容量の関係 (別法)	49
7.3	自由エネルギー	50
7.3.1	熱力学的関係式	51
7.4	弱く相互作用した部分系の集まり	52
7.5	例題: 調和振動子の集まり	52
7.6	例題: 理想気体	53
7.7	統計力学的エントロピーと情報エントロピー	54
第8章	統計力学の古典近似	56
8.1	古典近似がよい条件	56
8.2	古典力学の位相空間と量子状態の対応	57
8.2.1	例: 一次元調和振動子	57
8.2.2	ボーア・ゾンマーフェルトの量子化条件	59
8.3	エルゴード仮設	59
8.4	古典近似による正準集団	59
8.4.1	例: 1次元局在調和振動子の集合	60
第9章	粒子浴に接した系と大正準集団	61
9.1	最大確率を与える状態	61
9.2	粒子浴に接した系が従う統計則	62
9.2.1	粒子数の平均	64
9.2.2	粒子数のゆらぎ	64
9.3	熱力学的ポテンシャル	64
9.4	例題: 理想気体の大分配関数	66
9.5	付録:	66
第10章	TP 集団とギブスの自由エネルギー	68
10.1	熱浴に接して体積が変化する系	68
10.1.1	最大確率を与える体積	69
10.1.2	体積の揺らぎ	69
10.2	TP 集団	70
10.3	平均体積と体積の揺らぎ	71
10.4	例: 理想気体	72
10.5	付録: TP 集団の導出の別法	72

第 11 章 多粒子系の量子状態：フェルミ分布とボース分布	74
11.1 多粒子系の量子状態	74
11.1.1 区別できない同種粒子	74
11.1.2 スピン内部自由度	75
11.2 量子状態の占有数表示	75
11.3 フェルミ分布とボース分布	76
11.3.1 一粒子状態の占有確率	76
11.3.2 平均占有数	76
11.3.3 化学ポテンシャル	77
11.3.4 低温および高温での状態	78
11.4 付録：2 粒子系の量子状態	78
11.4.1 1 粒子系の量子力学	78
11.4.2 2 粒子系の量子状態	79
11.4.3 同種 2 粒子系の量子状態	80
第 12 章 力学から統計力学へ— 非平衡統計力学入門	82
12.1 古典力学	82
12.1.1 解析力学	82
12.1.2 位相空間	83
12.1.3 Liouville の定理	83
12.1.4 正準分布	84
12.2 量子力学	85
12.2.1 量子力学のブラケット表示	85
12.2.2 純粋状態と混合状態	86
12.2.3 密度演算子	86
12.2.4 正準集団を表す密度演算子	88

第0章 はじめに

この講義では、統計力学の基本的な事項について議論します。この講義の基礎となる科目は熱力学で、受講生はその内容を理解している必要があります。

Feynman は、我々の自然認識のうちで最も重要なものは原子仮説 (*Atomic Hypothesis*)、即ち「全てのものは原子からできている」ということであると述べています¹。実際、我々の自然観の根幹は、

「世界は原子からできており、その原子は基本的な力学法則
(ニュートン力学あるいは量子力学、電気力学など) に従う」

というところにあります。例えばニュートン力学による記述では、系を構成する質点の位置と運動量が指定されると系の状態が決まり、系の時間発展が予測できます。系のエネルギーは保存し、また、力学法則は時間反転に対して対称です。

しかし、世界を構成している原子は非常に小さく、その数は途方もなく多いので、一つ一つの原子の振る舞いが分かったとしても、それがアボガドロ数程度も集まった系の全体としての振る舞いは、理解できません。実際、マクロな物質系の振る舞いは、力学で記述される個々の粒子の振る舞いとはとはかけ離れたもののように見えます。例えば、力学の基本法則は全て時間反転対称性を持っています。すなわち、全ての物理過程は、それを時間を反転させてもやはり力学法則とは矛盾しません。しかし、マクロな世界ではそんなことはありません。割れたコップは元には戻りませんし、全ての人は年を取って老いてゆき、若返ることはないのです。

統計力学の目的は、力学法則に従うミクロな原子的世界観に基づきマクロな系の振る舞いを記述することです。一方、ミクロな原子的世界観に基づかず、マクロな系の振る舞いを現象論的に記述する学問体系は熱力学とよばれており、それ自体自己完結した体系で、その結果は実験的に精密に検証されています。熱力学では、エネルギーや仕事、体積など、力学と共通の概念以外に、温度、熱、エントロピーといった熱力学独自の概念が出てきます。これらの概念は、力学に基づいてどのように理解できるのでしょうか？

統計力学は、微視的法則である力学と巨視的法則である熱力学との橋渡しをする学問です。理論の実験的な検証は、多くの場合、巨視的な現象に対して行われているので、統計力学によって力学的記述が熱力学と

¹ファイマン物理学 I

整合することが示されて初めて、力学的世界観が実証的に基礎付けられると言えます。

この講義では、温度、熱、エントロピーといった巨視的な系を記述する概念が、力学的にどのように理解されるかを学んでゆきます。

これは、統計力学Iの講義をする為に作った講義ノートです。講義中にノートをとる負担を軽減する為に配布します。講義に出席せずにノートだけを見ても内容は理解できません。教科書と講義の内容と合わせて利用して下さい。

また、統計力学を本格的に勉強するには、指定した教科書だけでは十分ではありません。より進んだテキストで勉強されることをお勧めします。

第1章 気体分子運動論

現代的な統計力学が定式化される前に、原子論に基づき、気体の振る舞いを古典力学によって記述しようとする試みがあった。それを気体分子運動論という。この章では、気体の状態方程式というマクロな情報から、気体分子の速度分布というミクロな情報が、どのようにして得られるのかを見てみる¹。

1.1 分布関数

体積 V の容器に N 個の気体分子が入った系を考える。この系のマクロな性質は圧力 P や温度 T といった熱力学量によって記述され、温度が十分高い時にはそれらの間に理想気体の状態方程式

$$PV = nRT \quad (1.1)$$

の関係が成り立つことが実験的に知られている。ここで、 n は気体のモル数、 R は気体定数と呼ばれ

$$R \doteq 8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (1.2)$$

という値の物理定数である。

一方、古典力学的な立場からは、この系の状態は全構成粒子の位置と運動量 (あるいは速度) によって記述される：

$$\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i), \quad \mathbf{v}_i = (v_{xi}, v_{yi}, v_{zi}); \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (1.3)$$

ところが、今問題にしている系は巨視的なので、粒子数 N はアボガドロ数程度の非常に大きな数だ。その為に、分子の位置と速度を全て知ることは勿論できないし、逆に、個々の粒子の位置と速度が系全体のマクロな系の性質と直接関係があるわけでもない。マクロな系の性質は、構成粒子の統計的な性質、即ち、粒子の位置と速度の分布関数によって記述されるだろう。

系の粒子の位置と速度の分布関数を

$$f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) \quad (1.4)$$

と書く。これは、粒子の位置が (x, y, z) を中心とする一辺が dx, dy, dz の微小な直方体の中にあり、かつその速度が速度空間の (v_x, v_y, v_z) を中心とする微小な幅 dv_x, dv_y, dv_z の区間にある粒子の数が

$$f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) dx dy dz dv_x dv_y dv_z \quad (1.5)$$

¹この議論は、*J.C. Maxwell, Phil. Mag. Vol. 19, pp. 19-32. (1860); Vol. 20, pp. 21-37 (1860). "Illustrations of the Dynamical Theory of Gases"* による。

で与えられるような関数である。

空間的に一様な系では、系の性質は場所 (x, y, z) によらないので、分布関数も位置座標 (x, y, z) に依存しない：

$$f(v_x, v_y, v_z). \quad (1.6)$$

系に含まれる全粒子数が N であることから、この分布関数は規格化条件

$$\begin{aligned} N &= \iiint_{\text{可能な速度}} \left(\iiint_{\text{容器の内部}} f(v_x, v_y, v_z) dx dy dz \right) dv_x dv_y dv_z \\ &= V \iiint_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \end{aligned} \quad (1.7)$$

を満たさなければならない。ただし積分は、位置座標 (x, y, z) について3重、速度 (v_x, v_y, v_z) について3重の、合計6重の定積分で、座標の積分範囲は系が占める空間（容器の内部）、速度積分は可能なすべての速度、即ち、各速度成分に対しては無限区間 $(-\infty, \infty)$ で行う。ここで、2番目の等式を導く際に、被積分関数が位置によらないので (x, y, z) の積分が系の体積 V を与えることを用いた。

容器が静止している時、粒子の平均速度

$$\begin{aligned} \langle v_x \rangle &\equiv \frac{\int v_x f(v_x, v_y, v_z) dx dy dz dv_x dv_y dv_z}{\int f(v_x, v_y, v_z) dx dy dz dv_x dv_y dv_z} \\ &= \frac{V}{N} \int v_x f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \end{aligned}$$

はゼロとなる²。粒子の速度の2乗平均は

$$\begin{aligned} \langle v_x^2 \rangle &\equiv \frac{\int v_x^2 f(v_x, v_y, v_z) dx dy dz dv_x dv_y dv_z}{\int f(v_x, v_y, v_z) dx dy dz dv_x dv_y dv_z} \\ &= \frac{V}{N} \int v_x^2 f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \end{aligned} \quad (1.8)$$

等によって与えられ、これは勿論ゼロではない。

問題 1.1 (平均と分散) 物理量 x の分布関数が $f(x)$ で与えられる時、 x の関数 $A(x)$ の平均 $\langle A \rangle$ は

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(x) f(x) dx}{\int f(x) dx}$$

で与えられることを説明せよ。また、その分散が

$$\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$$

で与えられることを示せ。

問題 1.2 (分布関数の変数変換) 物理量 x についての分布関数を $f(x)$ とする。 $y = 2x$ のとき、 y についての分布関数 $g(y)$ は $g(y) = \frac{1}{2} f\left(\frac{y}{2}\right)$ で与えられることを説明せよ。

²積分は多重定積分。簡単のため、多重積分記号および積分範囲を省略した。以下、積分は定積分で、積分範囲は変数の取りうる範囲であるが、式が煩雑になるのを避けるためこれらを省略することがある。

1.2 Maxwell分布

気体分子の速度分布関数 $f(v_x, v_y, v_z)$ の具体的な形は、以下のような2つの仮定をすると、簡単な考察によって求めることができる。

等方性の仮定：速度の分布は、その方向によらない。

独立性の仮定：速度の直交成分 v_x, v_y, v_z の各分布は互いに独立。

速度の分布がその方向によらないということは、速度分布関数が速度ベクトル \mathbf{v} の各成分の関数ではなく、速度の大きさ、あるいは v^2 のみの関数として表されるということだ：

$$f(v_x, v_y, v_z) = h(v^2). \quad (1.9)$$

複数の確率変数の分布が独立であるとは、1つの変数の分布の形がその他の変数の値によらないということである。これから、分布関数がそれぞれの変数の分布関数の積で表されることが直ちに分かる。速度分布関数の場合、各速度成分の分布関数を $g(v_x)$ とすると

$$f(v_x, v_y, v_z) = g(v_x)g(v_y)g(v_z) \quad (1.10)$$

と書ける(但し、 f の規格化条件が満たされるように g を定義したとする)。

この2つから、

$$h(v^2) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)$$

が得られる。さて、これに $v_y = v_z = 0$ を代入すると $v^2 = v_x^2$ なので、

$$h(v_x^2) = g(0)^2 g(v_x) \quad \text{即ち} \quad g(v_x) = h(v_x^2)/g(0)^2$$

となり、(1.10)式より分布関数 $h(v^2)$ は

$$h(v^2) = \frac{1}{g(0)^6} h(v_x^2)h(v_y^2)h(v_z^2) \quad (1.11)$$

を満たさなければならないことが分かる。

この関係式(1.11)を満たす分布関数 $h(v^2)$ は

$$h(v^2) = Ae^{-\alpha v^2} \quad (1.12)$$

の形に限られることを以下に示す。但し、 A および α は正の定数。

証明： $a \equiv g(0)$ とすると、関係式(1.11)は

$$h(x+y+z) = \frac{1}{a^6} h(x)h(y)h(z)$$

と書ける。

まず、 $x = y = z = 0$ を代入して、 $h(0) = a^3$ が得られる。次に、この式の両辺を y および z で微分した後 $y = z = 0$ を代入すると、

$$h''(x) = \frac{1}{a^6} h(x)h'(0)h'(0) = \alpha^2 h(x), \quad (1.13)$$

ただし、 $\alpha^2 = h'(0)^2/a^6$ ($\alpha > 0$) とおいた。この微分方程式の一般解は

$$h(x) = Ae^{-\alpha x} + Be^{+\alpha x} \quad (1.14)$$

であるが、分布関数 f は規格化できなければならないので、 $B = 0$ である。■

よって、

$$f(v_x, v_y, v_z) = h(v^2) = Ae^{-\alpha(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} \quad (1.15)$$

の形になることが分かった。規格化条件 (1.7) より、(1.12) 式に現れる A と α は関係式

$$\begin{aligned} N &= V \iiint_{-\infty}^{\infty} Ae^{-\alpha v^2} dv_x dv_y dv_z \\ &= VA \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v_x^2} dv_x \right]^3 = VA \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad (1.16)$$

を満たす。

問題 1.3 (分布の独立性) センター入試の受験生の数学の点数 x と国語の点数 y の 2 つの点数についての 2 変数分布関数 $f(x, y)$ を考える。数学の点の分布と国語の点の分布が独立であるということは、例えば、国語の点が 50 点の人だけ集めてその人達の数学の点の分布を見ても、国語の点が 100 点の人だけ集めてその人達の数学の点の分布を見ても、両者は同じ形 (相似形) をしているということである³。この場合、 $f(x, y)$ は数学の点数の分布 $g(x)$ と国語の点数の分布 $h(y)$ の積に比例している

$$f(x, y) \propto g(x)h(y)$$

ということを説明せよ。また、比例係数いくらか求めよ。

問題 1.4 (分布の独立性) サイコロを 2 回振って、1 回目に出た目の数を a 、2 回目目の数を b とすると、 a の分布と b の分布は独立である。では、 $x = a + b$ 、 $y = ab$ としたとき、 x と y の分布は独立か独立でないか? 説明せよ。

問題 1.5 (微分方程式の一般解) 微分方程式 (1.13) の一般解が (1.14) で与えられることを示せ。また、 $B \neq 0$ ならば f が規格化できないことを説明せよ。

1.3 気体の圧力

分布関数の形 (1.12) が分かったので、これと巨視的な物理量である圧力 P との関係を考えてみよう。

³つまり、ある人の国語の点を知っても、その人の数学の点について何の情報も得られないということ。

気体の圧力は、気体分子が壁に衝突した際に壁から受ける撃力の反作用である。 x 軸に垂直な壁を考える。速度 $\boldsymbol{v} = (v_x, v_y, v_z)$ の粒子が弾性衝突してはねかえり、速度 $\boldsymbol{v}' = (-v_x, v_y, v_z)$ になったとする。この粒子が壁から受けた力積の x 成分は、衝突の前後の運動量の差に等しいので、

$$\Delta p_x = -2mv_x$$

である。ただし、分子の質量を m とした。

速度 (v_x, v_y, v_z) ($v_x > 0$) の分子のうち、時間 Δt の間に衝突するのは壁からの距離が $v_x \Delta t$ 以内のものなので、時間 Δt に壁の面積 ΔS に衝突する分子の速度分布は

$$\Delta S v_x \Delta t f(v_x, v_y, v_z)$$

で与えられる (図 1.1 参照)。その間に壁が受ける撃力の力積は

$$\int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z 2mv_x \times \Delta S v_x \Delta t \times f(v_x, v_y, v_z)$$

となる⁴。これが、巨視的には気体の圧力による力積 $P \Delta S \Delta t$ として観測されているものなので、圧力の表式

$$P = \int_0^\infty dv_x \int_{-\infty}^\infty dv_y \int_{-\infty}^\infty dv_z 2mv_x^2 f(v_x, v_y, v_z) \quad (1.17)$$

を得る。これに、分布関数 f の表式 (1.12) を代入すると、

$$P = 2mA \left[\int_0^\infty dv_x v_x^2 e^{-\alpha v_x^2} \right] \left[\int_{-\infty}^\infty dv_y e^{-\alpha v_y^2} \right]^2 = \frac{mA}{2\alpha} \left(\frac{\pi}{\alpha} \right)^{3/2}$$

となる。これに (1.16) 式を用いて A を消去すると、

$$PV = \frac{m}{2\alpha} N$$

を得るが、これは理想気体の状態方程式 (1.1) に一致しなければならない。両者を比較して

$$\alpha = \frac{m}{2} \frac{N}{nRT} = \frac{m}{2} \frac{1}{k_B T}$$

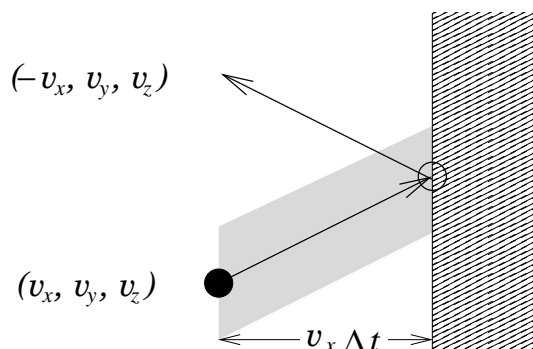


図 1.1: 壁に衝突する気体分子。速度の x 成分が $v_x (> 0)$ の粒子は、壁からの距離が $v_x \Delta t$ までのものが、時間 Δt の間に壁に衝突する。

⁴壁に衝突する粒子は $v_x > 0$ のものだけなので、 v_x 積分は $[0, \infty)$ で行う。

を得る。但し、

$$k_B = \frac{R}{N/n} = \frac{R}{N_A} \doteq 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

で Boltzmann 定数と呼ばれている。ここで、 N_A はアボガドロ数

$$N_A \doteq 6.02 \times 10^{23} \text{ 1/mol.}$$

これより、気体の速度の分布関数 f として、

$$f(v_x, v_y, v_z) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{mv^2}{2k_B T} \right] \quad (1.18)$$

を得た。これを Maxwell 分布または Maxwell-Boltzmann 分布という。

問題 1.6 (ガウス積分) ガウス積分の公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$$

を証明せよ。さらに、これを用いて以下の積分を求めよ。

$$I_1 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx, \quad I_2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx.$$

問題 1.7 (Maxwell 分布の規格化) Maxwell 分布 (1.18) が規格化条件 (1.7) を満たすことを確かめよ。

1.4 速度分布と速さ分布

Maxwell の速度分布 (1.18) は $\mathbf{v} = 0$ で最大値をとる “3次元釣鐘状” の形をしている。その分布の幅は

$$\sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (1.19)$$

程度で、温度の平方根に比例している。速度分布である Maxwell 分布 (1.18) から、速さ $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$ の分布 $F(v)$ を求めてみよう。

速さ分布を用いると、速さ v と $v + dv$ の間にある粒子の数は $F(v)dv$ で与えられる。これを 3次元速度空間で定義された速度分布 f を用いて表す。半径 v と半径 $v + dv$ の球面の間 (球殻) にある粒子の数は、この球殻の速度空間での体積 $4\pi v^2 dv$ を用いて $h(v^2)4\pi v^2 dv$ で与えられる。ここで式 (1.15) を用いた。両者が等しいという関係式

$$F(v)dv = h(v^2)4\pi v^2 dv$$

から、速さ分布として

$$F(v) = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} 4\pi v^2 \exp \left[-\frac{mv^2}{2k_B T} \right] \quad (1.20)$$

を得る。これは、 $v = 0$ でゼロとなり、分布のピークは速さが Maxwell 分布の幅 (1.19) に等しいところにあることが分かる。

問題 1.8 (速さ分布) 気体分子の速さ分布 (1.20) の概形をグラフに描け。分布のピークの位置が式 (1.19) で与えられることを示せ。

1.5 平均運動エネルギー

Maxwell 分布を用いて気体分子の平均運動エネルギーが求められる。分布の等方性を用いると、運動エネルギーは

$$\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}m \left(\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \right) = \frac{3}{2}m \langle v_x^2 \rangle$$

と表されるので、Maxwell 分布 (1.18) をもちいて式 (1.8) を計算すると

$$\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T \quad (1.21)$$

を得る。これから、

$$\frac{1}{2}m \langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2}m \langle v_y^2 \rangle = \frac{1}{2}m \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T$$

すなわち、一方向あたり $\frac{1}{2}k_B T$ のエネルギーが配分されるということが分かる。これは、古典統計力学におけるエネルギー等分配則と呼ばれるものの例である。

これを用いると 1 モルの単原子理想気体の内部エネルギー U は

$$U = N_A \frac{3}{2} k_B T$$

で与えられ、定積比熱 C_V は

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} N_A k_B = \frac{3}{2} R$$

となることが分かる。また、(1.21) 式より気体分子の 2 乗平均速度 (root-mean-square speed) は

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \quad (1.22)$$

となり、温度の平方根に比例し分子の質量の平方根に反比例する。

問題 1.9 (気体分子の速度) 室温での水素分子および酸素分子の 2 乗平均速度 (1.22) を求めよ。

第2章 統計力学の背景

非常に多数の独立な確率変数の和や平均の分布には、中心極限定理と大数の法則に由来するいくつかの際立った特徴がある。ここでは、コイントスを例にその幾つかを見てゆく。

2.1 コイントス — 二項分布

コインを投げると表 (Head) か裏 (Tail) がそれぞれ $1/2$ の確率で出る。そのコインを2回投げた時、表が2回でる確率は $(1/2)^2$ 、表と裏が一回ずつでる確率は $2 \times (1/2)^2$ 、裏が2回でる確率は $(1/2)^2$ となることは、高校の数学で習った。一般に、コインを N 回投げて表が n 回でる確率 $P(n; N)$ は

$$P(n; N) = {}_N C_n \times \left(\frac{1}{2}\right)^N = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{1}{2}\right)^N \quad (2.1)$$

で与えられ、これは二項分布 (binomial distribution) と呼ばれている。

2.1.1 大きな N の二項分布

この分布は、 N が大きいときにガウス分布と呼ばれているものに近づく。このことを以下に示そう。

まず、階乗に対してスターリングの近似 (Stirling's approximation)

$$\ln n! \approx n(\ln n - 1) \quad (2.2)$$

を用いて、次に $\ln P(n; N)$ が最大となる $n = N/2$ の回りにテーラー展開する。すると、2次までの近似で

$$\ln P(n; N) \approx -\frac{2}{N} \left(n - \frac{1}{2}N\right)^2 + \dots$$

となる。これより

$$P(n; N) \propto \exp \left[-\frac{2}{N} \left(n - \frac{1}{2}N\right)^2 \right]$$

をうるが、全ての場合の確率を足し合わせると1となるという規格化条件から比例係数、即ち、規格化因子を決めると

$$P(n; N) = \frac{1}{N} \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \exp \left[-\frac{2}{N} \left(n - \frac{1}{2}N\right)^2 \right] \quad (2.3)$$

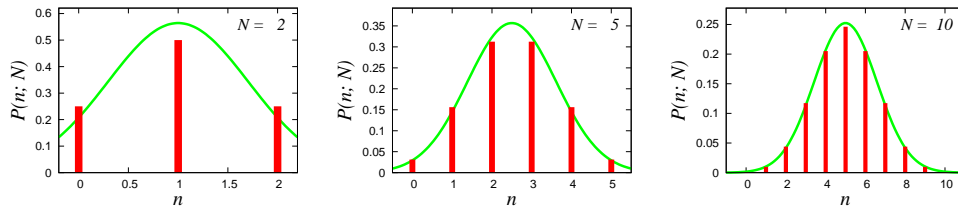


図 2.1: 2項分布とガウス分布の比較。赤のヒストグラムは二項分布 (2.1)、緑の曲線はその近似式 (2.3) をプロットしたものの。

を得る¹。

問題 2.1 二項分布 (2.1) から式 (2.3) を導け。

変数を“表の回数” n から“表の割合” $x = n/N$ に変換すると、 x についての確率分布 $P_G(x; N)$ は式 (2.3) より

$$P_G(x; N) = \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \exp \left[-2N \left(x - \frac{1}{2} \right)^2 \right] \quad (2.4)$$

となる。

分布関数 (2.3) および (2.4) はガウス分布 (*Gaussian distribution*) と呼ばれている。即ち、この結果は

非常に多数回コイントスをしたとき、表がでる割合はガウス分布に従う

ということを示している。これは、確率統計学でよく知られている中心極限定理 (*central limit theorem*) の一例である。

式 (2.4) は、

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_G(x; N) dx = 1$$

と規格化されているので、 x の平均 $\langle x \rangle$ と分散 $\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$ は

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x P_G(x; N) dx = \frac{1}{2}, \quad (2.5)$$

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \left(x - \frac{1}{2} \right)^2 P_G(x; N) dx = \frac{1}{4N} \quad (2.6)$$

と与えられる²。これから、分布 (2.4) の幅は $1/\sqrt{N}$ 程度であることが分かる。

問題 2.2 式 (2.4) 式を変数 x の分布関数と見たときに、式 (2.3) から $1/N$ の因子を除かないといけないのはなぜか説明せよ。

¹上の比例式および等式は、スターリングの公式を使っているので厳密な表式ではない。しかし、 N が非常に大きな場合にはその差が問題になることはないので、比例式または等式と表記した。以降も同様。

² x の定義からは $0 \leq x \leq 1$ であるが、 N が大きい時には式 (2.6) で与えられる関数の値は区間 $[0, 1]$ の外では非常に小さくなるので、積分範囲を $(-\infty, \infty)$ としたことによる誤差は非常に小さい。

問題 2.3 式 (2.4) 式を変数 x の関数としてグラフに描け。

問題 2.4 式 (2.5) および (2.6) を自分で計算せよ。

これから、 N 回コイントスをしたときの表の数 $n = xN$ の平均と分散は

$$\langle n \rangle = \frac{1}{2}N, \quad \langle \Delta n^2 \rangle = N^2 \langle \Delta x^2 \rangle = \frac{1}{4}N$$

であることが分かる。ただし、平均からのずれを $\Delta n = n - \langle n \rangle$, $\Delta x = x - \langle x \rangle$ などと記した。実際に N 回コインを投げたときの結果が平均 (期待値) からどれくらいずれるかは、標準偏差

$$\sqrt{\langle \Delta n^2 \rangle} = \frac{1}{2}\sqrt{N}$$

でおおよそ与えられる。これらより、平均に対する相対的なずれ

$$\frac{\sqrt{\langle \Delta n^2 \rangle}}{\langle n \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \rightarrow 0 \quad (N \rightarrow \infty)$$

となり、 N が大きくなると $1/\sqrt{N}$ のようにゼロに近づくことが分かる。これは、

非常に多数回の試行を行った時、その結果の平均が期待値から大きく外れることはほとんどない

ということを表している。このことは大数の法則 (*the law of large numbers*) と呼ばれている。

問題 2.5 二項分布 (2.1) を近似してガウス分布 (2.3) を導く際に、 $\ln P(n; N)$ を最大値を与える n の周りにテーラー展開した。もし、 $P(n; N)$ をテーラー展開したらどうなるだろうか？その近似は正当化できるか？

2.2 ポアソン分布

体積 V の容器中に N 個の気体分子が入っているとする³。その容器の微小な部分 (体積 v) の中に気体分子が n 個入っている確率 $P(n)$ を求めよう。但し、 $V \gg v$ および $N \gg n$ とする。

容器の中の気体分子の平均数密度 ρ は $\rho = N/V$ なので、 n の平均値 \bar{n} は $\bar{n} = v\rho$ である。また、個々の分子が体積 v の中にある確率 p は $p = v/V$ であるから、確率 $P(n)$ はやはり二項分布で与えられ、

$$P(n) = p^n (1 - p)^{N-n} {}_N C_n \quad (2.7)$$

³以下では、気体分子の間の相互作用は無視し、一つひとつの気体分子は独立に振る舞うとする。

となる。これを以下のように変形する。

$$\begin{aligned}
 P(n) &= p^n (1-p)^{N-n} \frac{N!}{n!(N-n)!} \\
 &= \frac{p^n}{n!} (1-p)^{N-n} \frac{N!}{(N-n)!} \\
 &= \frac{\bar{n}^n}{n!} \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{N-n} \frac{N(N-1)(N-2)\cdots(N-n+1)}{N^n} \\
 &= \frac{\bar{n}^n}{n!} \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{(N/\bar{n})\bar{n}} \left(1 - \frac{\bar{n}}{N}\right)^{-n} \frac{N}{N} \cdot \frac{N-1}{N} \cdots \frac{(N-n+1)}{N}
 \end{aligned}$$

但し、

$$p \equiv \frac{v}{V} = \frac{\bar{n}}{N}$$

を用いた。

ここで、平均値 \bar{n} を一定にしたまま $N \rightarrow \infty$ の極限をとると

$$P_{\bar{n}}(n) \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} P(n) = \frac{e^{-\bar{n}}}{n!} \bar{n}^n \quad (2.8)$$

を得る。但し、自然対数の底の定義

$$e = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} (1 + \epsilon)^{1/\epsilon}$$

を用いた。

式 (2.8) をポアソン分布 (*Poisson distribution*) と呼ぶ。これは、非常に多くの気体分子 (N) があるにもかかわらず、一つ一つが体積 v に入る確率は小さいので、全体の中から僅かな数の分子しか体積 v に入らない ($n \ll N$) 場合の確率分布である。一般にポアソン分布は、非常に多くの可能性の中から僅かな数のものだけが実現する場合の実現回数の分布として現れる。このことを小数の法則 (*the law of small numbers*) と呼ぶことがある。

式 (2.8) は規格化条件、

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_{\bar{n}}(n) = 1 \quad (2.9)$$

を満たし、平均、分散がそれぞれ

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n P_{\bar{n}}(n) = \bar{n}, \quad \langle (n - \bar{n})^2 \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} (n - \bar{n})^2 P_{\bar{n}}(n) = \bar{n} \quad (2.10)$$

となることが示される。すなわち、ポアソン分布では平均と分散が等しい。

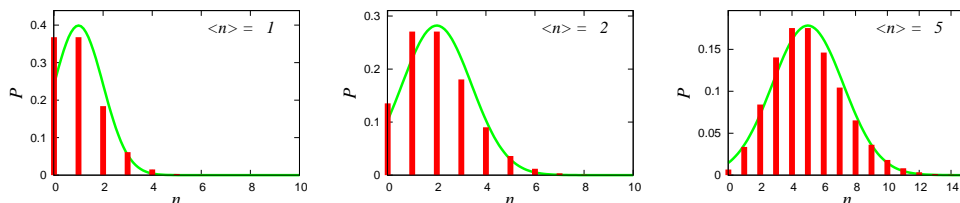


図 2.2: ポアソン分布とそのガウス分布による近似の比較。赤のヒストグラムはポアソン分布 (2.8)、緑の曲線はその近似式 (2.11) をプロットしたもの。

問題 2.6 ポアソン分布 (2.8) が規格化条件 (2.9) を満たすこと、およびその平均と分散が式 (2.10) で与えられることを示せ。

問題 2.7 ポアソン分布にしたがうと思う確率事象の例を 3 つあげよ。それぞれの例において、個々の事象の起こる確率、およびそれが起こる機会の数ほどのようなものか考えよ。

問題 2.8 $\bar{n} = 1, 2, 5, 10$ の場合のポアソン分布のグラフを書いてみよ。

問題 2.9 スターリングの公式を用いて、 $\bar{n} \gg 1$ の時、ポアソン分布 (2.8) がガウス分布

$$P_{\bar{n}}(n) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{n}}} \exp \left[-\frac{1}{2\bar{n}}(n - \bar{n})^2 \right] \quad (2.11)$$

で近似されることを示せ。

2.3 平衡状態

穴の開いた壁でしきられた左右 2 つの同じ体積の部屋からなる容器に、 N 個の気体分子が入っているとす。気体分子は壁の穴を通じて時おり左右の部屋を行き来できるものとし、一つひとつの気体分子は等確率で左右の部屋にいるとする。

左 (右) の部屋にいる分子の数 N_L (N_R) の分布は、コイントスの場合と同じ二項分布 (2.1) に従い、その平均および分散は

$$\langle N_L \rangle = \frac{N}{2}, \quad \langle (N_L - \langle N_L \rangle)^2 \rangle = \frac{N}{4}$$

となる。また、これらから平均値のまわりの相対的な揺らぎは

$$\frac{\sqrt{\langle (N_L - \langle N_L \rangle)^2 \rangle}}{\langle N_L \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

となる。ここで、 N が非常に大きいときに、左右の分子の数の差の N との比が

$$\left| \frac{N_L - N_R}{N} \right| > \delta$$

となる確率を考えてみる。変数を N_R (または N_L) から

$$y \equiv \frac{N_L - N_R}{N} = 2\frac{N_L}{N} - 1$$

に変えると、その分布関数 $P(y)$ は、以前に求めた式 (2.4) より直ちに

$$P(y) = \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \exp \left[-\frac{N}{2}y^2 \right] \quad (2.12)$$

と求まるので、 $|y| > \delta$ となる確率は

$$1 - \int_{-\delta}^{\delta} P(y) dy = 2 \int_{\delta}^{\infty} \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \exp \left[-\frac{N}{2}y^2 \right] dy$$

で与えられる。

この式を見積もると、気体分子の数がアボガドロ数程度 $N \approx 10^{24}$ の時には、左右の分子数の相対的な差 δ がわずか百万分の一 (10^{-6}) ずれる確率でも、 $10^{-10^{12}}$ 程度でしかないことが分かる。つまり、ほとんど確実に、左右の部屋に“同数”の気体分子が入っているということが分かる。この例を一般化していうと、

非常に多数の粒子を含む巨視的な系では
最も起こりそうな状態が確実に実現する。

となる。

この様な、ほとんど確実に実現する巨視的な系の状態を、統計力学では平衡状態 (*equilibrium state*) と呼ぶ。それに対して、左右の分子数が異なる状態は非平衡状態 (*non-equilibrium state*) である。仮に初期に左右の分子数が異なる非平衡状態にあったとしても、時間とともに“確実に”左右の粒子数の差は減少し、やがて左右の粒子数が“同じ”平衡状態へ達する。そして一旦、粒子数が同じ平衡状態に達してしまうと、二度と再び粒子数の異なる非平衡状態に戻ることはない⁴。

この様な、非平衡状態から平衡状態への一方的な時間変化の過程を不可逆過程 (*irreversible process*) と言い、巨視的な系における時間反転対称性の破れの起源と考えられている。

問題 2.10 気体分子の数がアボガドロ数程度 $N \approx 10^{24}$ の時、左右の分子数の相対的な差 δ が 10^{-6} 以上ずれる確率は、どのようにして見積もることができるか。また、 $10^{-10^{12}}$ はどのくらい小さな数か？ 思いつく小さな数と比較してみよ。

⁴ 正確には「ほとんどありえない」と言う意味だが、粒子数がアボガドロ数程度の巨視的な系ではそのような確率は現実的にゼロと区別がつかない程度に小さい。

第3章 孤立系における等確率の原理と小正準集団

この章では、統計力学の基本原則である等確率の原理を、調和振動子の集まりを例に説明する。

3.1 調和振動子の集まり

N 個の局在した調和振動子¹からなる系を考えよう。調和振動子の固有角振動数はすべて同じで ω とする。一つの調和振動子の量子力学的なエネルギー固有状態はゼロまたは正の整数値をとる量子数 n で指定できて、その状態のエネルギー e_n は

$$e_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega; \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad (3.1)$$

で与えられることは、量子力学の講義で習う。ここで \hbar はプランク定数 h を 2π で割ったもので、その値はおおよそ

$$\hbar \equiv 1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

である。

それぞれの粒子（調和振動子）の状態が、

$$\begin{aligned} &1 \text{ 番目の調和振動子の量子数 } n_1 \\ &2 \text{ 番目の調和振動子の量子数 } n_2 \\ &\dots \\ &N \text{ 番目の調和振動子の量子数 } n_N \end{aligned}$$

のように与えられると、 N 粒子系の量子状態は全ての粒子の量子数の組、

$$(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) \quad (3.2)$$

で指定される。ただし、 n_i はすべてゼロまたは正の整数である。

粒子間の相互作用がない場合には、系のエネルギー E はそれぞれの粒子のエネルギーの和

$$E = \sum_{i=1}^N e_{n_i} = \sum_{i=1}^N \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \equiv \left(M + \frac{N}{2}\right) \hbar\omega \quad (3.3)$$

¹ 「局在した」という修飾語は空間的に固定されたという意味だが、ここでは「区別できる」という意味に用いる。即ち、振動子としては同じだが、それぞれ異なる場所に固定されているので、例えば調和振動子 1 と 2 は区別できる。

で与えられる。ただし、

$$M = \sum_{i=1}^N n_i \quad (3.4)$$

とする。

3.2 微視的に区別できる状態の数

ここで、あるエネルギー E を持つ系の、微視的に区別できる量子状態の数 $W_N(E)$ を考える²。系全体の量子状態は n_i の組 (3.2) で区別されるので、状態数 $W_N(E)$ は、エネルギー E に対応する整数 M に対して、

$$\text{式 (3.4) を満たす } 0 \text{ または正の整数の組 (3.2) の数} \quad (3.5)$$

で与えられる。これは、

$$N \text{ 人の区別できる人に } M \text{ 個の区別できないものを配る} \\ \text{場合の数} \quad (3.6)$$

に等しい。この場合の数が ${}_{M+N-1}C_{N-1}$ で与えられることは、高校の数学で既に学んでいる。その結果、求める状態数 $W_N(E)$ は

$$W_N(E) = {}_{M+N-1}C_{N-1} = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!} \quad (3.7)$$

で与えられることが分かる。この状態数 $W_N(E)$ は、 N および M がアボガドロ数程度の時、非常に大きな数である。

問題 3.1 (3.5) と (3.6) が等しいことを説明せよ。

問題 3.2 (3.6) の場合の数が、組み合わせの数 ${}_{M+N-1}C_{N-1}$ で与えられることを説明せよ。

問題 3.3 $N, M \gg 1$ の時、スターリングの近似式を用いて、式 (3.7) で与えられる $W_N(E)$ の対数が、

$$\ln W_N(E) \approx N \left[\left(1 + \frac{M}{N}\right) \ln \left(1 + \frac{M}{N}\right) - \frac{M}{N} \ln \frac{M}{N} \right] \quad (3.8)$$

となることを示せ。この表式から、 N および M がアボガドロ数程度の非常に大きい数の時、 $W_N(E)$ がどの程度の大きさの数か考察せよ。同程度の大きな数の例をほかに示せるか？

²より正確には、エネルギー E の状態を表す基底ベクトルの数、すなわち状態空間の次元である。

3.3 系の時間発展

この系がどのように振る舞うか考えよう。ある時刻にそれぞれの調和振動子がエネルギー固有状態にあったとする。その時、系の状態はある数字の組 (3.2) で表されるが、振動子間の相互作用がなければ、その状態は定常状態なので時間がたっても変化しない。

しかし、粒子の間にわずかでも相互作用があれば、式 (3.2) で表される状態は定常状態でないので、時間とともにシュレディンガー方程式に従って別の状態に遷移する。一般には、様々な数字の組 (3.2) で表される状態の重ね合わせ状態になる。しかし、実際にどのように状態を遷移してゆくかは、相互作用の詳細、即ちハミルトニアン of 具体的な形に依存する。更に、巨視的な系の場合には粒子数が非常に多く、微視的に非常に複雑な時間発展をする。そのため、仮に正確なハミルトニアンが与えられたとしても、シュレディンガー方程式を実際に解いて系の時間発展を求めることは通常不可能である。

ただ、エネルギー保存則は成り立っているはずなので、

系が孤立していて外界とのエネルギーのやりとりがなければ、
系のエネルギーは一定である

ということだけは確実に言える。

粒子間の相互作用が強いとき系のエネルギーは単純には表されない。しかし、相互作用が充分弱ければ、系のエネルギーは各粒子のエネルギーの和 (3.3) で近似できるだろう。そのような場合には、例えば N 個の調和振動子系は、全エネルギーが E のとき、式 (3.7) で与えられる $W_N(E)$ 個の量子状態の、ある重ね合わせ状態で表されるはずである。

3.4 等確率の原理

そこで、統計力学では以下のような非常に荒っぽい仮定をする。

孤立した巨視的な系では、エネルギー一定の量子状態³がすべて、長い時間には等確率で実現する。

これを、**等確率の原理** (*The principle of equal a priori probabilities*) という⁴。統計力学はこの等確率の原理の下に構成されている。

この等確率の原理が実際に成り立っているかどうかは、具体的な系に対しては、量子力学など力学法則を用いて確かめることができるはずだが、巨視的な系に対してそれを確かめることは、ほとんどの場合不可能である。そういう意味で、この等確率の原理は「仮設 (仮定)」であるが、統計力学がこの上に築かれているという意味で、これは**統計力学の基本原則**である。この原理の正当性は、これにもとづいて導き出された結果が、

³「微視的な差異を区別する状態」という意味で「微視的状态」と記述していたが、「微視的な系の状態」と誤解する人がいたので、より具体的に「量子状態」と記述することにした。

⁴「エネルギー一定」の代わりに「物理的に許された」あるいは「実現可能な」と言うこともある。エネルギー以外に保存量がない場合には、孤立系で実現可能な状態はエネルギー一定の状態である。

- 熱力学などの他の自然を記述する学問体系と矛盾しないか、
- 実際の現象を定量的に正しく記述しているかどうか、

によって、検証されなければならない⁵。

3.5 小正準集団

上で述べたように、統計力学では巨視的な系の振る舞いを確率を用いて記述する。そのための数学的道具として、統計集団（アンサンブル、*ensemble*）を導入する。即ち、

考えている系の可能な量子状態の集合を考え、
それぞれの状態に対して出現確率を与えたもの

を統計集団と呼ぶ。エネルギー E の巨視的な孤立系に対しては、等確率の原理に対応して

考えている系のエネルギー E の量子状態の集合を考え、
それらに等しい出現確率を与えた統計集団

を考える。それをエネルギー E の小正準集団あるいはミクロカノニカルアンサンブル (*micro canonical ensemble*) とよぶ。

3.6 エネルギーの配分

等確率の原理を用いて何がどのように導き出されるかを例示するため、以下のような簡単な問題を考える。

弱く相互作用している N 個の調和振動子が、A と B の2つの部分系に分かれていたとする。部分系 A に N_A 個、部分系 B に N_B 個の調和振子が属しており、それぞれの部分系のエネルギーを E_A および E_B とする：

$$N_A + N_B = N \quad (3.9)$$

$$E_A + E_B = E. \quad (3.10)$$

この時、系が等確率の原理に従っているとして、部分系のエネルギーがどのように確率分布するだろうか？以下では簡単のために、式 (3.1) の $1/2$ の項、即ちゼロ点エネルギーを無視して

$$E_A = M_A \hbar \omega, \quad E_B = M_B \hbar \omega$$

とする。

⁵ 実のところ「等確率の原理」が文字通りの意味で成り立っているかどうか、統計力学の正当性を保証するわけでもない。というのは、エネルギー一定の状態すべてが実際に実現するために必要な時間は、巨視的な系の場合には天文学的な時間になり、通常の測定時間よりも遥かに長いからだ。ところが、このような場合でも等確率の原理の下に得られた結果が実際の測定結果によく一致する。実際に何が統計力学を保証しているかについて、最近でも活発に議論されている。

系全体のエネルギー E の状態数 $W_N(E)$ のうち、部分系 A のエネルギーが E_A 、部分系 B のエネルギーが E_B である全系の状態数は $W_{N_A}(E_A) \times W_{N_B}(E_B)$ である。このことを用いると、全エネルギー E のときに系 A のエネルギーが E_A 、系 B のエネルギーが $E_B (= E - E_A)$ となる確率 $P(E_A, E_B)$ は、等確率の原理に基づくと、

$$P(E_A, E_B) = \frac{W_{N_A}(E_A)W_{N_B}(E_B)}{W_N(E)} \quad (3.11)$$

である。 N が非常に大きいとき、この確率は E_A の関数としてどのように振る舞うか、以下で調べる。

最大確率のエネルギー配分： まず、確率が最大となる E_A を求めよう。そのために、式 (3.11) の分子の対数をとったものを

$$\Sigma(E_A, E_B) \equiv \ln\left(W_{N_A}(E_A)W_{N_B}(E_B)\right)$$

と定義する。スターリングの近似式から導いた式 (3.8) を用いると

$$\begin{aligned} \Sigma(E_A, E_B) = & N_A \left[\left(\frac{N_A + M_A}{N_A} \right) \ln \left(\frac{N_A + M_A}{N_A} \right) - \frac{M_A}{N_A} \ln \frac{M_A}{N_A} \right] \\ & + N_B \left[\left(\frac{N_B + M_B}{N_B} \right) \ln \left(\frac{N_B + M_B}{N_B} \right) - \frac{M_B}{N_B} \ln \frac{M_B}{N_B} \right] \end{aligned}$$

を得る。確率 $P(E_A, E_B)$ が最大となる E_A で $\Sigma(E_A, E_B)$ も最大になるので、

$$\frac{d}{dE_A} \Sigma(E_A, E_B) = 0 \quad (3.12)$$

を満たす E_A を求めれば良い。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dE_A} \Sigma(E_A, E_B) &= \frac{\partial \Sigma(E_A, E_B)}{\partial E_A} + \frac{dE_B}{dE_A} \frac{\partial \Sigma(E_A, E_B)}{\partial E_B} \\ &= \frac{\partial \Sigma(E_A, E_B)}{\partial E_A} - \frac{\partial \Sigma(E_A, E_B)}{\partial E_B} \end{aligned}$$

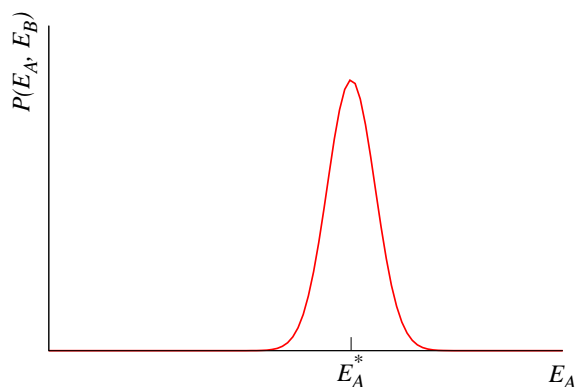


図 3.1: 確率分布 $P(E_A, E_B)$ の E_A 依存性。

と

$$\frac{\partial}{\partial E_A} = \frac{dM_A}{dE_A} \frac{\partial}{\partial M_A} = \frac{1}{\hbar\omega} \frac{\partial}{\partial M_A}, \quad \frac{\partial}{\partial E_B} = \frac{1}{\hbar\omega} \frac{\partial}{\partial M_B},$$

を用いると、式 (3.12) より

$$\left[\ln \left(\frac{N_A + M_A}{N_A} \right) - \ln \left(\frac{M_A}{N_A} \right) \right] - \left[\ln \left(\frac{N_B + M_B}{N_B} \right) - \ln \left(\frac{M_B}{N_B} \right) \right] = 0$$

を得る。これより、

$$\frac{E_A}{N_A} = \frac{E_B}{N_B} = \frac{E}{N} \quad (3.13)$$

すなわち、部分系 A と B の 1 粒子あたりの平均エネルギーが等しいとき、すなわち粒子数の比で部分系にエネルギーが配分されるときに、確率 $P(E_A, E_B)$ が最大になる。確率を最大にする配分を E_A^* 、 E_B^* とすると、式 (3.13) より

$$E_A^* = \frac{N_A}{N} E, \quad E_B^* = \frac{N_B}{N} E$$

で与えられる。

エネルギー配分の揺らぎ： 次に、最大確率を与えるエネルギー配分のまわりの揺らぎを求める。そのためには、 $\Sigma(E_A, E_B)$ を E_A の関数とみなして、 $E_A = E_A^*$ のまわりに $(E_A - E_A^*)$ の 2 次までテーラー展開すれば良い。

$$\begin{aligned} \Sigma(E_A, E_B) &= \Sigma(E_A^*, E_B^*) + \frac{d}{dE_A} \Sigma(E_A, E_B) \Big|_{E_A=E_A^*} (E_A - E_A^*) \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dE_A^2} \Sigma(E_A, E_B) \Big|_{E_A=E_A^*} (E_A - E_A^*)^2 + \dots \quad (3.14) \end{aligned}$$

1 次の項、即ち右辺第二項は E_A^* の定義 (3.12) よりゼロとなる。2 次の項を計算すると

$$\frac{d^2}{dE_A^2} \Sigma(E_A, E_B) \Big|_{E_A=E_A^*} = -\frac{N}{E(E + N\hbar\omega)} \left(\frac{N}{N_A} + \frac{N}{N_B} \right) \quad (3.15)$$

を得る。式 (3.14) の右辺第 1 項は E_A によらない定数なので、エネルギー配分の確率 (3.11) は E_A の関数として

$$P(E_A, E_B) \propto \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{N}{E(E + N\hbar\omega)} \left(\frac{N}{N_A} + \frac{N}{N_B} \right) (E_A - E_A^*)^2 \right] \quad (3.16)$$

と近似できる。比例係数は確率の規格化条件より決まる。

これはガウス分布で、 N_A と N_B が同程度、すなわち $N_A, N_B \sim N$ のとき、分布の幅は $O(\sqrt{N})$ であるから、エネルギーの相対揺らぎは

$$\frac{\sqrt{\langle (E_A - E_A^*)^2 \rangle}}{E_A^*} \sim O\left(\frac{1}{\sqrt{N}}\right) \quad (3.17)$$

となる。すなわち、 N が非常に大きな数のとき相対揺らぎは非常に小さい。

問題 3.4 部分系 A と B のエネルギーがそれぞれ E_A および E_B となる全系の状態数は、部分系の状態数 $W_A(E_A)$ と $W_B(E_B)$ の積で与えられることを説明せよ。また、このことから式 (3.11) を説明せよ。

問題 3.5 テイラー展開 (3.14) の一次の項がゼロになることを説明せよ。

問題 3.6 式 (3.15) を導出せよ。

問題 3.7 確率の規格化条件より、式 (3.16) の比例係数を導け。

問題 3.8 E_A の分布が式 (3.16) で与えられるとき、 E_A の分散を求めよ。

問題 3.9 粒子数 N がアボガドロ数程度のとき、相対ゆらぎ (3.17) はどの程度か？

第4章 エントロピーと温度

前章では、等確率の原理、即ちマクロな孤立系の振る舞いについての統計力学における基本的な仮定について述べた。この章では、力学に基づく微視的な記述と熱力学に基づく巨視的な記述の橋渡しをする、ボルツマンの関係式について議論する。統計力学は等確率の原理とボルツマンの関係式の下に構成されている。

4.1 エントロピーに対するボルツマンの関係式

エネルギー E の孤立系を考える。前章と同様に、その場合の系の可能な量子状態の数を $W(E)$ とする。ボルツマンは、この系の熱力学エントロピー $S(E)$ が

$$S(E) = k_B \ln W(E) \quad (4.1)$$

で与えられることを見出した。ここで k_B はボルツマン定数と呼ばれている物理定数で、気体定数 R をアボガドロ数 N_A で割ったものである：

$$k_B = \frac{R}{N_A} \doteq 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K.}$$

式 (4.1) はボルツマンの関係式 (*Boltzmann's entropy formula*) と呼ばれ、量子力学によって求められる状態数と、熱力学量であるエントロピーの関係を与える。この関係式は力学量と熱力学量とを関係づける非常に重要なものであるが、全く自明でない。以下で、式 (4.1) で与えられるエントロピーが、熱力学から期待される性質を満たすことを見てゆこう。

4.2 温度

系のエントロピーが式 (4.1) で与えられると、熱力学的なエントロピーの定義式

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (4.2)$$

を逆に用いて、系の温度を決められる。即ち、熱力学の第一法則

$$(\text{エネルギーの増分}) = (\text{吸収した熱量}) - (\text{した仕事})$$

より、系の体積が一定で仕事をしない場合を考えると、 $dQ = dE$ なので、式 (4.2) は

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} \quad (4.3)$$

となる。この式とボルツマンの関係式 (4.1) から系の温度が与えられる。

まず、式 (4.1) と (4.3) で与えられる系の温度が、熱力学の第 2 法則と矛盾しないこと、即ち、温度の異なる 2 つの系を接触させると、熱は温度が高い系から低い系に流れることを示そう。

4.2.1 温度と熱の移動

外界から孤立していてエネルギーが一定の系を考える。系は A と B の 2 つの部分系からなるとし、それらの間で熱のやりとりがある場合を考える。系のエネルギーを E 、そのときの系の状態数を $W(E)$ とする。また全系のエネルギー E が部分系 A と B にそれぞれ E_A と E_B に分配されている場合の全系の状態数を $W(E_A, E_B)$ とする。するとそれは、部分系 A および B の状態数 $W_A(E_A)$ および $W_B(E_B)$ を用いて

$$W(E_A, E_B) = W_A(E_A)W_B(E_B)$$

と表される。

系のエネルギーが E のときに、そのエネルギーが部分系 A に E_A 、部分系 B に E_B と配分される確率 $P(E_A, E_B)$ は、等確率の原理から

$$P(E_A, E_B) = \frac{W(E_A, E_B)}{W(E)} = \frac{W_A(E_A)W_B(E_B)}{W(E)} \quad (4.4)$$

であたえられる。但し、

$$E_A + E_B = E$$

である。

さて、初期状態で系のエネルギーが部分系に適当に配分されていたとする。部分系 A と B を熱的に接触させるとどうなるであろうか？ 初期の E_A および E_B が $P(E_A, E_B)$ を最大にするものであれば、そのまわりの揺らぎは事実上いつも無視でき、巨視的にはエネルギー配分はそこから変化しないであろう。第 2 章の最後に述べたように、巨視的な系では最大確率を与える状態が熱力学的な平衡状態に対応しているのである。一方、初期の配分が最大確率を与えないものであれば、ほぼ確実にエネルギーは確率 $P(E_A, E_B)$ がより大きくなるように移動して、最大確率を与える配分になったところで止まるであろう。

このことを、式 (4.3) の与える温度との関係で見してみる。

最大確率状態では部分系の温度が等しい

最大確率の時

$$\frac{dP(E_A, E_B)}{dE_A} = 0$$

を満たす。確率が最大の時、確率の対数も最大になるので、この条件は

$$\frac{d \ln P(E_A, E_B)}{dE_A} = 0$$

としても良い。全エネルギー E は一定で、従って、式 (4.4) の分母も定数であることに注意すると、この条件は

$$\frac{dS_A(E_A)}{dE_A} - \frac{dS_B(E_B)}{dE_B} = 0 \quad (4.5)$$

とかける。ただし、部分系のエントロピーが

$$\begin{aligned} S_A(E_A) &= k_B \ln W_A(E_A) \\ S_B(E_B) &= k_B \ln W_B(E_B) \end{aligned}$$

で与えられることを用いた。

部分系の温度 T_A および T_B は部分系のエントロピーを用いて式 (4.3) で定義されるので、式 (4.5) は

$$\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \quad (4.6)$$

を与える。つまり、

最大確率を与えるエネルギー配分、すなわち、平衡状態では
部分系の温度が等しい

ことが示せた。

熱は温度が高い方から低い方へ移動する

では、初期状態で式 (4.5) が満たされていない場合、例えば

$$\frac{dS_A(E_A)}{dE_A} - \frac{dS_B(E_B)}{dE_B} > 0 \quad (4.7)$$

の場合はどうなるであろうか？ この場合は、式 (4.3) で定義される部分系の温度は、

$$\frac{1}{T_A} > \frac{1}{T_B} \quad \text{即ち} \quad T_A < T_B$$

である。式 (4.7) は、式 (4.4) より

$$\frac{d \ln P(E_A, E_B)}{dE_A} > 0 \quad \text{即ち} \quad \frac{dP(E_A, E_B)}{dE_A} > 0$$

を意味するので、この場合は確率 $P(E_A, E_B)$ が E_A の増加関数であることが分かる。

つまり、 $T_A < T_B$ の時には、エネルギーが部分系 B から A へ移動すると、系の状態の確率が増加する。同様に、 $T_B < T_A$ の場合には、部分系 A から B へエネルギーが移動すると確率が増加することも示せる。即ち、式 (4.3) で導入された温度は、

温度が高い方から低い方へエネルギー（熱）が移動する

こととつじつまが合っていることが示された。

つまり、2つの系が熱平衡の場合には温度が等しく、温度が等しくない2つの系が熱接触すると高温の系から低温の系へ熱が移動するという、熱力学における温度の性質を満たしていることが分かる。

4.3 エントロピーが示量変数であること

次に、ボルツマンのエントロピー (4.1) が示量的であること、即ち、平衡状態で部分系のエントロピーの和が全系のエントロピーになっていること

$$S = S_A + S_B \quad (4.8)$$

を示す。

全系のエントロピーは全系の状態数の対数

$$S(E) = k_B \ln W(E)$$

で与えられるが、全系の状態数は部分系の状態数を用いて

$$W(E) = \sum_{E_A + E_B = E} W_A(E_A) W_B(E_B) \quad (4.9)$$

と表される。ここで和は $E_A + E_B = E$ を満たす全ての可能な E_A と E_B の組についてとる。

部分系 A と系 B が平衡状態にある時のエネルギー分配を E_A^* および E_B^* とすると、部分系のエントロピーは

$$S_A(E_A^*) = k_B \ln W_A(E_A^*), \quad S_B(E_B^*) = k_B \ln W_B(E_B^*)$$

である。ところが、明かに不等式

$$W(E) = \sum_{E_A + E_B = E} W_A(E_A) W_B(E_B) > W_A(E_A^*) W_B(E_B^*)$$

が成り立つので、両辺の対数をとって k_B をかけると

$$S(E) > S_A(E_A^*) + S_B(E_B^*) \quad (4.10)$$

となり、式 (4.8) は満たされていない。

しかし以下のような考察から、マクロな系ではこの両辺の差は非常に小さく、事実上、等式 (4.8) が成り立っているとしてよいことが分かる。

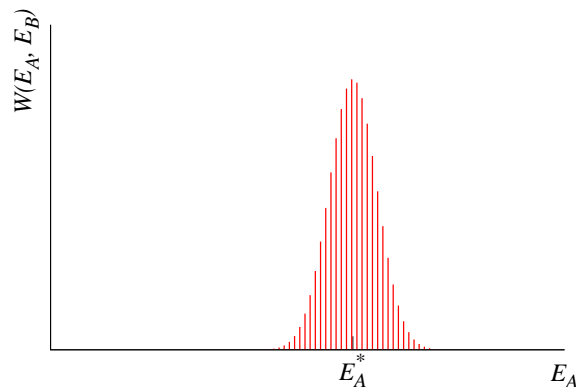


図 4.1: 状態数のヒストグラム。 E_A^* を中心に \sqrt{N} 本程度の項がゼロとは異なる値をとる。

即ち、平衡状態のエネルギー分配 E_A^* および E_B^* は式 (4.9) の右辺の和の項の中で最大項を与える。しかし、前章の考察から分布の幅が \sqrt{N} 程度であるので、 $W_A(E_A)W_B(E_B)$ を E_A の関数、 $W_A(E_A)W_B(E - E_A)$ と見なしたとき、和に大きな寄与を与える項は $E_A = E_A^*$ のまわりの \sqrt{N} 項程度であることが分かる。つまり、式 (4.9) は大雑把には

$$W(E) \approx \sqrt{N} W_A(E_A^*) W_B(E_B^*) \quad (4.11)$$

と近似できる。

右辺にある因子 \sqrt{N} はけっして小さな数ではない。ところが以下のような考察から、両辺の対数をとると、これに由来する項は無視できることが分かる。即ち、この両辺の対数をとってエントロピーで表すと

$$\begin{aligned} S(E) &= k_B \ln W(E) \\ &\approx S_A(E_A^*) + S_B(E_B^*) + k_B \ln \sqrt{N} \end{aligned} \quad (4.12)$$

となる。確かに右辺の最後の項があるので不等式 (4.10) が成り立っている。しかし、最初の2項は

$$S_A(E_A^*) \sim O(N_A), \quad S_B(E_B^*) \sim O(N_B)$$

とアボガドロ数の程度（オーダー）であるのに対して、最後の項は $\ln N$ 程度なので最初の2項に比べて非常に小さい。マクロな系では全く無視できる。

問題 4.1 式 (4.9) を説明せよ。

問題 4.2 式 (4.11) の \sqrt{N} の因子を無視したときの右辺と左辺の差はどの程度か？ また、式 (4.12) の右辺第3項の大きさは、その他の項と比べてどの程度か？ 式 (4.11) においては \sqrt{N} の因子は無視できないのに、式 (4.12) ではその項からくる右辺の最後の項は無視できるということは、どういふことか、考察せよ。

問題 4.3 第3章で扱った N 個の調和振動子系に対して、エントロピー S 、および温度 T をエネルギーの関数として求めよ。また、その結果から、エネルギーを温度の関数として求めよ。

第5章 小正準集団の例題 – 理想気体

この章では、ボルツマンの式から定義した温度が絶対温度となることを示す。具体的には、孤立した理想気体の系を考え、それに対してボルツマンの関係式を用いてエントロピーを求める。そのエントロピーから系の温度と圧力を求めると、理想気体の状態方程式が得られることを示す。即ち、ボルツマンの関係式から求めた温度は、気体温度計で測った絶対温度に一致する。

5.1 理想気体の量子状態

物質はすべて波と粒子の2重性を備えており、運動量 p をもつ粒子はドブロイの関係式

$$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$

で与えられる波長 λ の波としての性質を持っている。ここで h はプランク定数、 \hbar はそれを 2π で割ったもの、 k は波数 $2\pi/\lambda$ である。

まず、一次元系を考える。長さ L の領域に閉じ込められた自由粒子の波長は、周期境界条件を課すと、 L の整数分の一

$$\lambda = \frac{L}{n} \equiv \lambda_n; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

に限られ、その結果、運動量も

$$p = \hbar \frac{2\pi n}{L} \equiv \hbar k_n; \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (5.1)$$

というとびとびの値をとる。この式では、運動量が正と負の両方の値をとりうることに対応して、 n の値には全ての整数値が許されるとした。

一辺 L の直方体に閉じ込められた3次元自由粒子を考えると、可能な粒子の運動量は、

$$\mathbf{p} = \hbar \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z) \equiv \hbar \frac{2\pi}{L} \mathbf{n}; \quad n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (5.2)$$

となり、粒子の状態は整数値を成分に持つ3次元ベクトル \mathbf{n} で指定できる。その時の粒子のエネルギーは

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L} \right)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

で与えられる。

この様な粒子が N 個集まった系全体の状態は、

$$\begin{aligned} 1 \text{ 番目の粒子の状態} & \quad \mathbf{n}_1 \\ 2 \text{ 番目の粒子の状態} & \quad \mathbf{n}_2 \\ & \quad \dots \\ N \text{ 番目の粒子の状態} & \quad \mathbf{n}_N \end{aligned}$$

のように、整数値の成分を持つ 3次元ベクトル N 個の組 $(\mathbf{n}_1, \mathbf{n}_2, \dots, \mathbf{n}_N)$ で指定される。その時の系の全エネルギーは

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = \frac{(2\pi\hbar)^2}{2mL^2} \sum_{i=1}^N \mathbf{n}_i^2 \quad (5.3)$$

で与えられる。

5.2 理想気体の状態数

ΔE を微視的な大きさのエネルギー巾として、 $W(E)$ を全エネルギーが $E - \Delta E$ と E の間にある系の状態数とする¹。 $\Omega(E)$ を全エネルギーが E 以下の系の状態数とすると、 $W(E)$ は

$$W(E) = \Omega(E) - \Omega(E - \Delta E) \quad (5.4)$$

のように $\Omega(E)$ を用いて導かれる。

式 (5.4) を用いて状態数 $W(E)$ を求めるために、まず $\Omega(E)$ を求める。全エネルギーは式 (5.3) で与えられるので、エネルギー E 以下の状態数は

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{n}_i^2 \leq \frac{2mL^2}{(2\pi\hbar)^2} E \equiv R^2 \quad (5.5)$$

を満たす $3N$ 次元空間の整数座標上の格子点の数に等しい。式 (5.5) は半径

$$R = \sqrt{\frac{2mL^2}{(2\pi\hbar)^2} E}$$

の $3N$ 次元球を表す。格子点 1 つあたりの体積は 1 だから、式 (5.5) を満たす格子点の数はこの $3N$ 次元球の体積にほぼ等しい。一般の d 次元の球の体積の公式

$$V_d(R) = A_d R^d; \quad A_d \equiv \frac{2\pi^{d/2}}{d\Gamma(d/2)} \quad (5.6)$$

を用いると、エネルギー E 以下の状態数 $\Omega(E)$ は

$$\Omega(E) \approx \frac{1}{N!} A_{3N} \left(\frac{L}{2\pi\hbar} \sqrt{2mE} \right)^{3N} \quad (5.7)$$

¹ 単にエネルギー E の状態数としなかったのは、状態のエネルギーは離散的なので、任意に E をとると厳密に一致する状態数はほとんどいつもゼロとなるからである。この場合 $W(E)$ は ΔE にも依存するが、後述するように、それによるエントロピー $S(E)$ の ΔE 依存性は無視できるほど小さい。

で与えられる。但し、 $\Gamma(n)$ はガンマ関数と呼ばれる特殊関数

$$\Gamma(n) \equiv \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt \quad (5.8)$$

で、階乗 $(n-1)!$ を複素変数に拡張したものである。右辺の最初の $1/N!$ の因子は N 個の気体分子が区別できないことからくる²。

ここで、次元 d がアボガドロ数程度の非常に大きな次元の球の体積と、その厚さ ΔR の球殻の体積

$$S_d(R, \Delta R) \equiv V_d(R) - V_d(R - \Delta R)$$

について、以下の一見奇妙な関係に注意しよう。すなわち、式 (5.6) から

$$\frac{S_d(R, \Delta R)}{V_d(R)} = 1 - \left(1 - \frac{\Delta R}{R}\right)^d$$

なので、球殻の厚さが薄く $\Delta R/R \ll 1$ であっても、次元 d が極めて大きく $d \gg R/\Delta R$ であれば、右辺第2項は1に比べてずっと小さく

$$S_d(R, \Delta R) \approx V_d(R) \quad (5.9)$$

となり、球殻の体積が球の体積にほぼ等しい。つまり、アボガドロ数程度の大きな次元の空間では、リンゴは殆ど皮だけでできている！

式 (5.4) に対して同様の議論をすると、式 (5.7) を用いて

$$W(E) \approx \Omega(E) = \frac{1}{N!} \frac{2\pi^{3N/2}}{3N\Gamma(3N/2)} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} (2mE)^{3N/2} \quad (5.10)$$

を得る。但し、 $V = L^3$ は系の体積。

問題 5.1 不等式 (5.5) は、変数 $n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}, n_{2x}, \dots, n_{Nz}$ を座標軸とした $3N$ 次元空間において、半径 R の“球”の内部を表すことを説明せよ。

問題 5.2 半径 R の d 次元球の体積の公式 (5.6) を導出せよ。

問題 5.3 粒子が区別できない場合、式 (5.7) に因子 $1/N!$ が必要なことを説明せよ。また、この因子 $1/N!$ は近似的なものであることを説明せよ。

問題 5.4 $\epsilon \ll 1$ であっても、 d が非常に大きく、 $\epsilon d \gg 1$ であれば

$$(1 - \epsilon)^d \ll 1$$

であることを示せ。ヒント： $\epsilon \ll 1$ に対して $(1 - \epsilon)^{1/\epsilon} \approx 1/e$

² 粒子が区別できない場合は、一粒子の状態を指定する N 個のベクトル \mathbf{n}_i の並べる順序を変えたものは同じ状態を表す。 \mathbf{n}_i がすべて異なる場合には、これらを並べる順列の数 $N!$ だけ同じ状態があるので、 $N!$ で割らなければならない。 \mathbf{n}_i のなかに同じものがいくつかある場合にはこの因子は $N!$ より小さいが、全エネルギー E が大きい \mathbf{n}_i の値として可能な範囲が広い場合には偶然2つが同じものになることは滅多に起こらないので、この近似は良い。一方、 E が小さい時にはこの近似は良くない。

5.3 理想気体のエントロピー

さて、上で得た状態数を用いて系のエントロピーを求める。ボルツマンの関係式より

$$\begin{aligned}
 S &= k_B \ln W \approx k_B \ln \Omega \\
 &= -Nk_B (\ln N - 1) \\
 &\quad + Nk_B \left(\ln V - 3 \ln 2\pi\hbar + \frac{3}{2} \ln \pi + \frac{3}{2} \ln(2mE) \right) \\
 &\quad - k_B \ln \Gamma \left(\frac{3}{2}N \right) - k_B \ln \frac{3}{2}N
 \end{aligned} \tag{5.11}$$

となるが、 N が大きな整数の場合にガンマ関数の対数が

$$\ln \Gamma \left(\frac{3}{2}N \right) \approx \frac{3}{2}N \left(\ln \left(\frac{3}{2}N \right) - 1 \right) \tag{5.12}$$

と近似できることを用いて

$$S = Nk_B \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m}{3(2\pi\hbar)^2} \cdot \frac{E}{N} \right) + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} \right] \tag{5.13}$$

をえる。ただし、式 (5.11) の最後の項は、他の項に比べて無視できることを用いた。その結果、エントロピーは ΔE に依存しないことに注意。

問題 5.5 n が正の整数のとき、ガンマ関数の値は

$$\Gamma(n+1) = n!, \quad \Gamma \left(n + \frac{1}{2} \right) = \frac{(2n)!}{2^{2n} n!}$$

で与えられる。これとスターリングの近似式を用いて、 $N \gg 1$ の場合の近似式 (5.12) を導け。

5.4 理想気体の温度と状態方程式

このエントロピーを用いると系の温度 T は

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE} = Nk_B \frac{3}{2} \frac{1}{E} \tag{5.14}$$

となる。これを逆に解いてエネルギーを温度で表すと、古典統計力学のエネルギー等分配則

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T \tag{5.15}$$

が得られる。

前節で求めたエントロピーの表式 (5.13) は、エントロピーをエネルギー E と体積 V の関数として与えている。そこで、熱力学の関係式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{P}{T} \tag{5.16}$$

を用いると、

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{Nk_B}{V} \quad (5.17)$$

即ち、理想気体の状態方程式

$$PV = Nk_B T \quad (5.18)$$

が得られる。

これらの結果は、ボルツマンの関係式と熱力学の関係式を用いて求めた温度が、理想気体による気体温度計ではかった絶対温度であることを示している。このことは、ボルツマンのエントロピーの表式が熱力学的エントロピーとして適切であることの状況証拠である。

問題 5.6 理想気体のエントロピーの表式 (5.13) の微分を実行して、式 (5.14) および式 (5.17) を計算せよ。

問題 5.7 微小な準静的過程における熱力学の第一法則

$$dE = TdS - PdV$$

から、熱力学関係式 (5.16) を導け。

5.5 付録：系の体積が変わる場合の最大確率状態

これまでは系の体積が固定されているとして議論を進めてきた。理想気体の状態数 (5.10) のように、一般には状態数はエネルギーの他に系の体積にも依存するので、外から一定の圧力 P_{ex} が加わっているという条件で最大確率の状態を求めてみよう。系は熱的には孤立していて、外界とのエネルギーのやりとりは体積変化に伴う仕事だけとする。

断面積 A のシリンダーにピストンで上から閉じ込められた系を考える。ピストンには質量 m の重りがのせられており、ピストンの高さを x とする。すると、系の体積 V 、外からかけられた圧力 P_{ex} はそれぞれ、

$$V = Ax, \quad P_{\text{ex}} = mg/A$$

で与えられる。但し、 g は重力加速度。系のエネルギー E と重りの位置エネルギー mgx の合計は一定で変化しないので、それを E_0 とすると

$$E + mgx = E_0 \quad \text{定数}$$

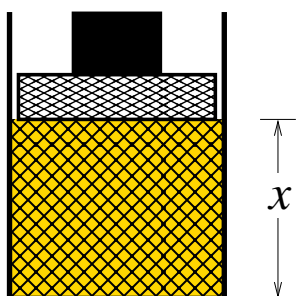


図 5.1: シリンダーに閉じ込められた系。シリンダーの断面積は A で、ピストンの上に質量 m の重りが乗っているとす。

が成り立つ。系の状態数はエネルギー E と体積 V の関数であるが、それらをピストンの高さ x で表わされているので、

$$W(E, V) = W(E_0 - mgx, Ax)$$

と書ける。すると、系のエントロピーも同様に x の関数として

$$S(E, V) = k_B \ln W(E, V) = S(E_0 - mgx, Ax) \quad (5.19)$$

と表される。

ここで、等確率の原理を用いると、最大確率の状態では W 、即ち S が最大であるので、平衡状態 (最大確率状態) のピストンの高さ x は、条件

$$\frac{dS}{dx} = 0$$

によって決まる。これは式 (5.19) より

$$-mg \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V + A \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = 0$$

となり、温度の式より

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = \frac{mg/A}{T} = \frac{P_{\text{ex}}}{T}$$

を得る。熱力学関係式 (5.16) と比較すると、

$$P = P_{\text{ex}}$$

即ち、

系の圧力 P が外からかけられた圧力 P_{ex} に等しいとき、
最大確率、即ち、平衡状態である

ことが分かる。

第6章 小正準集団の例題 – 2 準位系

小正準集団の次の例題として、各粒子に2つの状態がある N 粒子系を考える。分子には実際は無限個の状態があるが、近似的に2準位系として扱える場合がある。例えばレーザー理論などでは2準位近似はよく用いられる。

6.1 2準位系の量子状態

N 個の局在粒子からなる系を考える。各粒子は2つの量子状態1または2のどちらかにある。それぞれの状態のエネルギーを ϵ_1 および ϵ_2 ($\epsilon_1 < \epsilon_2$) とし、状態1にある粒子の数を N_1 、状態2にある粒子の数を N_2 個とする。すると、系の粒子数 N およびエネルギー E は

$$N = N_1 + N_2 \quad (6.1)$$

$$E = N_1\epsilon_1 + N_2\epsilon_2 \quad (6.2)$$

と表される。この時、全系を記述する量子状態の数 W は

$$W = {}_N C_{N_1} = \frac{N!}{N_1! N_2!} \quad (6.3)$$

である。

式(6.3)は N_1 と N_2 で表されているが、式(6.1)および(6.2)を逆に解くことにより、 N_1 と N_2 は N と E の関数と見ることが出来るので、状態数 W も N と E の関数である。

問題 6.1 微視的に区別できる全系の量子状態の数が式(6.3)で与えられることを説明せよ。

6.2 エントロピーと温度

式(6.3)より系のエントロピーは

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W \\ &= k_B \left[N (\ln N - 1) - N_1 (\ln N_1 - 1) - N_2 (\ln N_2 - 1) \right] \\ &= N k_B \left[- \left(\frac{N_1}{N} \right) \ln \left(\frac{N_1}{N} \right) - \left(\frac{N_2}{N} \right) \ln \left(\frac{N_2}{N} \right) \right] \end{aligned} \quad (6.4)$$

と与えられる。Wと同様、このSもEとNの関数と見なせる。

この表式を用いて系の温度Tは以下のように計算できる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{dS}{dE} = \frac{\partial S}{\partial N_1} \frac{dN_1}{dE} + \frac{\partial S}{\partial N_2} \frac{dN_2}{dE} \\ &= \frac{k_B}{\Delta\epsilon} \ln \frac{N_1}{N_2} \end{aligned} \quad (6.5)$$

但し、2つの状態のエネルギー差を

$$\Delta\epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1$$

と表した。

式(6.5)を逆に解いて N_1, N_2 を温度の関数として表すことにより

$$N_1 = N \frac{1}{1 + e^{-\Delta\epsilon/k_B T}} \quad (6.6)$$

$$N_2 = N \frac{e^{-\Delta\epsilon/k_B T}}{1 + e^{-\Delta\epsilon/k_B T}} \quad (6.7)$$

$$E = N \left(\epsilon_1 + \Delta\epsilon \frac{e^{-\Delta\epsilon/k_B T}}{1 + e^{-\Delta\epsilon/k_B T}} \right) \quad (6.8)$$

を得る。最後に、エネルギーを温度で微分して、2準位系の比熱（熱容量）Cの表式

$$C = \frac{dE}{dT} = N k_B \left(\frac{\Delta\epsilon}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-\Delta\epsilon/k_B T}}{(1 + e^{-\Delta\epsilon/k_B T})^2} \quad (6.9)$$

を得る。

式(6.9)で与えられる比熱は熱エネルギー $k_B T$ が2準位のエネルギー差の半分 $\Delta\epsilon/2$ に相当する温度にピークを持つ。この様に温度の関数として一つのピークを持つ比熱をショットキー型 (Schottky type) といい、2準位系に特徴的な比熱のタイプである。

問題 6.2 比熱（熱容量）の表式(6.9)を求めよ。

問題 6.3 式(6.9)の低温領域 $k_B T \ll \Delta\epsilon$ および高温領域 $k_B T \gg \Delta\epsilon$ での近似表式を求めよ。それらを用いて、温度の関数として比熱をグラフに描け。

6.3 弱く相互作用した多準位粒子からなる系

M 個の量子状態を持つ粒子 (M 準位粒子) が N 個集まった系を考える。 i 番目の状態のエネルギーを $\epsilon_i (i = 1, 2, 3, \dots, M)$ とする。系全体は孤立しており、粒子同士は弱く相互作用しているものとする。また、粒子は同等であるが、局在しているので互いに区別できるものとする。

いま、系全体の中で、

$$\begin{aligned}
 &1 \text{ 番目の状態にある粒子の数を } N_1, \\
 &2 \text{ 番目の状態にある粒子の数を } N_2, \\
 &\quad \quad \quad \dots \\
 &i \text{ 番目の状態にある粒子の数を } N_i, \\
 &\quad \quad \quad \dots
 \end{aligned} \tag{6.10}$$

とする。全粒子数は N なので、 N_i は

$$N = \sum_{i=1}^M N_i \tag{6.11}$$

を満たさなければならない。系の全エネルギー E は N_i と

$$E = \sum_{i=1}^M \epsilon_i N_i \tag{6.12}$$

の関係がある。また、 N_i ($i = 1, 2, \dots, M$) が与えられた時、区別可能な系の量子状態の数 \mathcal{W} は

$$\mathcal{W}(N_1, N_2, \dots, N_M) = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_M!} \tag{6.13}$$

である。ここで、 \mathcal{W} が N_i ($i = 1, \dots, M$) の関数であることを明示した。

さて、孤立系の統計力学的性質は、原理的にはミクロカノニカル集団を用いて調べることができる。すなわち、エネルギー E が与えられたとき、系全体の状態数をエネルギーの関数として求め、それから求めたエントロピーをエネルギーで微分することにより系の温度を求めるという手順で系を調べるのである。しかし、この手順を具体的実行するのは、2準位系以外 ($M \geq 3$) では特別な場合を除いて面倒だ。理由は、 N と E が与えられても N_i ($i = 1, 2, \dots, M$) が一組に決まらないからである。すなわち、与えられた N と E の下での状態数 \mathcal{W} は、式 (6.11) と式 (6.12) を満たす N_i の組すべてについての式 (6.13) の和、

$$\mathcal{W} = \sum_{N=\sum_i N_i, E=\sum_i \epsilon_i N_i} \mathcal{W}(N_1, N_2, \dots, N_M) \tag{6.14}$$

となり、一つの \mathcal{W} で与えられない。

ところが、粒子数 N がアボガドロ数程度のマクロな系では、すでに見てきた幾つかの例と同様に、右辺の項のうち、最大値 \mathcal{W}^* を与える N_i^* およびその近傍の寄与が圧倒的に大きく、右辺の和は

$$\mathcal{W} \approx c N^a \mathcal{W}(N_1^*, \dots, N_M^*) \equiv c N^a \mathcal{W}^* \tag{6.15}$$

と近似できるであろう。ここで、 c は比例係数、 a は $1/2$ 程度のべき指数で、 $c N^a$ は \mathcal{W}^* と同様の寄与を与える項の数の見積もりとする。すると、系のエントロピーは

$$S = k_B \ln \mathcal{W} = k_B (\ln \mathcal{W}^* + \ln c + a \ln N)$$

で与えられる。ところが、最大項 W^* の値は非常に大きく、対数をとっても N のオーダーの値なので、右辺の第 1 項以外は完全に無視でき、系のエントロピーは非常に良い近似で

$$S = k_B \ln W^* \quad (6.16)$$

と表される。即ち、等確率の原理に基づけば、最大確率を与える N_i^* の組のごく近傍が実現する確率がそうでない場合に比べて非常に大きく、それが熱力学的平衡状態に対応している。

そこで、問題は「 W^* は何か?」、即ち

問題: 与えられた N および E に対して条件 (6.11) および (6.12) を満たす N_i ($i = 1, 2, \dots, M$) の組のうち、式 (6.13) で与えられる状態数 W を最大にするものは何か?

ということになる。

議論を進める前に、式 (6.11)~(6.13) を状態 i にある粒子の割合

$$p_i \equiv \frac{N_i}{N} \quad (6.17)$$

を用いて書き直しておく :

$$1 = \sum_i \frac{N_i}{N} = \sum_i p_i \equiv \mathcal{N} \quad (6.18)$$

$$\frac{E}{N} = \sum_i \epsilon_i \frac{N_i}{N} = \sum_i \epsilon_i p_i \equiv \mathcal{E} \quad (6.19)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \ln W &= (\ln N - 1) - \frac{1}{N} \sum_i N_i (\ln N_i - 1) = - \sum_i \frac{N_i}{N} \ln \frac{N_i}{N} \\ &= - \sum_i p_i \ln p_i \equiv \mathcal{S} \end{aligned} \quad (6.20)$$

問題: 条件 (6.18) および (6.19) を満たす p_i ($i = 1, 2, \dots, M$) の組のうち、式 (6.20) で与えられる \mathcal{S} を最大にするものは何か?

いま、仮に p_i の値を微小量 δp_i ずらして

$$p_i \rightarrow p_i + \delta p_i$$

としたとする。それによる \mathcal{S} の微小変化 $\delta \mathcal{S}$ は δp_i の一次のオーダーで

$$\delta \mathcal{S} = \frac{1}{N} \delta(\ln W) = - \sum_i (\ln p_i + 1) \delta p_i \quad (6.21)$$

で与えられる。 δp_i や $\delta \mathcal{S}$ のように、仮想的に変化させた微小量のことを変分と呼ぶ。

もし、 \mathcal{S} を最大にするように p_i が与えられているとすると、 p_i の変分に対して \mathcal{S} の変分はゼロ、即ち停留になる。逆に、この変分ゼロという条件から \mathcal{S} を最大にする p_i を求めることができる。

仮に、 p_i に何の条件もなく、 δp_i をすべて独立にとれるのであれば、任意の変分 δp_i に対して式 (6.21) がゼロとならなければならないので、 δp_i の係数は全てゼロ、即ち、

$$\ln p_i + 1 = 0 \quad \Rightarrow \quad p_i = e^{-1}$$

となる。しかし、これは明らかにおかしい。

今の問題では、 p_i は式 (6.18) および (6.19) を満たさなければならず、 p_i の変分もその範囲で取らなければならない。そのような条件の下での変分を $\delta' p_i$ と書くことにする。すると、 $\delta' p_i$ の満たすべき条件は、

$$\delta' \mathcal{N} = \sum_i \delta' p_i = 0 \quad (6.22)$$

$$\delta' \mathcal{E} = \sum_i \epsilon_i \delta' p_i = 0 \quad (6.23)$$

と表され、 \mathcal{S} を最大にする p_i はこの条件付き変分 $\delta' p_i$ に対して

$$\delta' \mathcal{S} = - \sum_i (\ln p_i + 1) \delta' p_i = 0 \quad (6.24)$$

を満たす。すなわち、

問題: p_i が条件 (6.18) および (6.19) を満たし、変分 $\delta' p_i$ が条件 (6.22) および (6.23) を満たす範囲で任意のものに対して、式 (6.24) を満たす p_i の組はどう与えられるか

となった。今は、 $\delta' p_i$ は互いに独立ではないので、式 (6.24) において $\delta' p_i$ の係数はゼロではない。

問題 6.4 N_i ($i = 1, 2, \dots, M$) が与えられた時の状態数が式 (6.13) となることを説明せよ。

6.3.1 ラグランジュの未定乗数法

この様な、拘束条件の下での最大値問題はラグランジュの未定乗数法 (*Lagrange's method of undetermined multiplier*) を用いて解ける。最初に、この方法の手順を説明して、その後、どうしてこの方法で解が得られるかを示す。

手順： (i) まず、束縛条件 (6.18) および (6.19) に対応して2つの未定乗数 α および β を導入し、

$$\tilde{\mathcal{S}} \equiv \mathcal{S} - \alpha \mathcal{N} - \beta \mathcal{E} \quad (6.25)$$

を考える。

(ii) 次に、束縛条件なしに \tilde{S} を最大にする p_i を求める。即ち、それぞれ独立で任意の変分 δp_i に対して、

$$\begin{aligned}\delta\tilde{S} &= \delta S - \alpha\delta N - \beta\delta E \\ &= -\sum_i (\ln p_i + \alpha + \beta\epsilon_i) \delta p_i = 0\end{aligned}\quad (6.26)$$

を満たす p_i を求める。ただし $\alpha + 1$ を改めて α と定義し直した。この解 p_i は未定乗数 α および β に依存する。

(iii) 最後に、乗数 α および β を束縛条件 (6.18) および (6.19) を満たすように決める。すると、その結果得られた p_i は求める解になっている。

これが解になっていること： こうして得られた p_i が束縛条件を満たすのは、未定乗数 α と β をそのように決めたのであるから、当然である。これが、束縛条件を満たす変分 δp_i に対して、 $\delta S = 0$ となることを示せばよい。

これは、以下のように簡単に示せる：このように求めた p_i は式 (6.26) を満たす。即ち、 \tilde{S} は任意の変分 δp_i に対して $\delta\tilde{S} = 0$ なのだから、変分を束縛条件を満たすものに制限して δp_i としてもやはりゼロ、即ち

$$\delta'\tilde{S} = \delta'S - \alpha\delta'N - \beta\delta'E = 0\quad (6.27)$$

である。一方、束縛条件を満たす変分 δp_i は式 (6.22) および (6.23) を満たし $\delta'N = 0$ および $\delta'E = 0$ なので、結局式 (6.27) より $\delta'S = 0$ を満たすことが分かる。

具体的計算： 式 (6.26) は互いに独立で任意の δp_i について成り立つので、 δp_i の係数がすべてゼロ

$$\ln p_i + \alpha + \beta\epsilon_i = 0\quad (6.28)$$

でなければならない。これより直ちに

$$p_i = e^{-\alpha - \beta\epsilon_i}.\quad (6.29)$$

となり、 p_i は α および β の関数として求められる。この p_i を条件式 (6.18) および (6.19) に代入して、

$$1 = \sum_i p_i = \sum_i e^{-\alpha - \beta\epsilon_i}\quad (6.30)$$

$$\frac{E}{N} = \sum_i \epsilon_i p_i = \sum_i \epsilon_i e^{-\alpha - \beta\epsilon_i}\quad (6.31)$$

を得る。これらの式より α と β は決められる。まず α は、式 (6.30) より

$$e^\alpha = \sum_i e^{-\beta\epsilon_i} \equiv f\quad (6.32)$$

と β の関数として与えられる。一方 β は、式 (6.31) より

$$\frac{E}{N} = \frac{1}{f} \sum_i \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (6.33)$$

によって決められる（一般には陽な形には解けない）。結局、式 (6.29) より、 S を最大にする p_i は

$$p_i^* \equiv \frac{N_i^*}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{f} \quad (6.34)$$

で与えられる。

未定乗数 β の意味： 更に、エネルギー一定の条件に対する未定乗数 β は、温度の逆数

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (6.35)$$

となることが示される。

〔証明〕 エントロピー S は式 (6.16) で与えられ、これを式 (6.20) のように p_i を用いて表すと、

$$S \approx k_B \ln \mathcal{W}^* = -k_B N \sum_i p_i^* \ln p_i^* \quad (6.36)$$

となる。 \mathcal{W} を最大にする p_i は式 (6.29)

$$p_i^* = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$$

で与えられ、更にこの中の α および β は

$$1 = \sum_i p_i^*, \quad \frac{E}{N} = \sum_i p_i^* \epsilon_i \quad (6.37)$$

により N と E の関数として与えられるので、結局、 p_i^* も N と E の関数である。

エントロピーの表式 (6.36) より、温度は

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{dS}{dE} = -k_B N \sum_i \frac{dS}{dp_i^*} \frac{dp_i^*}{dE} \\ &= -k_B N \sum_i (\ln p_i^* + 1) \frac{dp_i^*}{dE} \\ &= -k_B N \sum_i (-\alpha - \beta \epsilon_i + 1) \frac{dp_i^*}{dE} \\ &= -k_B N (-\alpha + 1) \sum_i \frac{dp_i^*}{dE} + k_B N \beta \sum_i \epsilon_i \frac{dp_i^*}{dE} \end{aligned} \quad (6.38)$$

で与えられる。これに、式 (6.37) の両辺を E で微分した式

$$0 = \sum_i \frac{dp_i^*}{dE}, \quad \frac{1}{N} = \frac{d(E/N)}{dE} = \sum_i \frac{dp_i^*}{dE} \epsilon_i$$

を用いると、

$$\frac{1}{T} = k_B \beta \quad \text{すなわち、} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

が得られる。

証明終 ■

■ ラグランジュの未定乗数 β が $1/k_B T$ であることの別の証明

系のエントロピーが N_i の関数 $S(N_1, N_2, \dots)$ を最大にする N_i^* に対して、 $S(N_1^*, N_2^*, \dots)$ と与えられることを用いると、このことは以下のように証明できる。

〔別証〕 系の粒子数 N および系のエネルギー E も、 N_i の関数として

$$N = N(N_1, N_2, \dots), \quad E = E(N_1, N_2, \dots) \quad (6.39)$$

と表されているとする。これらの具体的な関数形は以下の議論で不要。

ラグランジュの未定乗数法では、未定乗数 α および β を導入して、 N_i^* は、関数

$$\frac{S(N_1, N_2, \dots)}{k_B} - \alpha N(N_1, N_2, \dots) - \beta E(N_1, N_2, \dots) \quad (6.40)$$

を最大にするように決める。即ち、

$$N_i \longrightarrow N_i + \delta N_i \quad (6.41)$$

に対する変分がゼロ、即ち

$$\frac{1}{k_B} \delta S - \alpha \delta N - \beta \delta E = 0 \quad (6.42)$$

となるように N_i^* は α と β の関数として決められている。更に、 α と β は条件 (6.39) により、 N と E の関数として決められている。

この N_i^* からの変分 δN_i を、 N は一定で E のみ変化するようにとったとする。すると、それに対する S と E の変分は、式 (6.42) で $\delta N = 0$ としたもの

$$\frac{1}{k_B} \delta S - \beta \delta E = 0 \quad (6.43)$$

を満たすので、これから直ちに

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_N = k_B \beta \quad (6.44)$$

が得られる。

証明終 ■

第7章 熱浴に接した系と正準集団

巨視的な孤立系の一部に注目する。注目している部分系を A、残りを B とし、B は A よりずっと大きいとする。全系のエネルギーは保存するが、部分系 A と B は弱く相互作用し熱のやりとりをとする。大きな部分系 B を熱浴 (*heat bath*) または環境 (*environment*) という。全系は等確率の原理に従うとして、部分系 A の量子状態の出現確率を求めてみよう。

7.1 量子状態の出現確率

部分系 A と熱浴 B を合わせた全系は孤立しているので全エネルギーは一定で、それを E_T とする。その時、

系 A が量子状態 n にある確率 P_n

を求めよう。系 A が量子状態 n にある時の系 A のエネルギーを E_n とする。するとその時、熱浴 B のエネルギーは $E_T - E_n$ である。

全系に対して等確率の原理を用いると、ある事象が起こる確率はその事象を起こす全系の状態数に比例する。即ち、確率 P_n は部分系 A が状態 n である全系の状態数に比例し、更に、部分系 A が量子状態 n にある全系の状態数は部分系 B の状態数 $W_B(E_T - E_n)$ に等しい。即ち、 P_n は

$$P_n \propto W_B(E_T - E_n) \quad (7.1)$$

と与えられる。

この右辺の状態数は熱浴のエントロピー S_B を用いて

$$P_n \propto W_B(E_T - E_n) = \exp \left[\frac{1}{k_B} S_B(E_T - E_n) \right]$$

と表わされる。更に、熱浴の方がずっと大きいので $E_n \ll E_T$ であることを用いて、 E_n についてテーラー展開することにより、

$$\begin{aligned} P_n &\propto \exp \left[\frac{1}{k_B} \left(S_B(E_T) - \left. \frac{dS_B}{dE} \right|_{E=E_T} E_n \right) \right] \\ &= \exp \left[\frac{1}{k_B} \left(S_B(E_T) - \frac{E_n}{T} \right) \right] \\ &\propto \exp \left[- \frac{E_n}{k_B T} \right] \end{aligned} \quad (7.2)$$

を得る。ここで、熱浴の温度を T とした¹：

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{dS_B}{dE} \right|_{E=E_T}. \quad (7.3)$$

式 (7.2) の最後の表式の確率 P_n の因子はボルツマン因子 (*Boltzmann factor*) と呼ばれる。このボルツマン因子を系 A のすべての状態に対して和を取ったもの

$$Z = \sum_n e^{-E_n/k_B T} \quad (7.4)$$

は分配関数 (*partition function*)、あるいは状態和 (*sum over states*) と呼ばれ、後で重要な役割を果たす²。これは、確率 (7.2) の規格化因子の逆数になっている。

得られたことをまとめると、温度 T の熱浴に接した系の量子状態 n の出現確率 P_n は、その状態のエネルギー E_n を用いて、

$$P_n = \frac{e^{-E_n/k_B T}}{Z} \quad (7.5)$$

で与えられる³。分布関数 (7.5) で与えられる確率分布をギブス分布 (*Gibbs distribution*) あるいはボルツマン分布 (*Boltzmann distribution*) と呼ぶ。また、量子状態 n の出現確率が式 (7.5) で与えられる統計集団、即ち、

考えている系のすべての量子状態の集合を考え、
それぞれの量子状態の出現確率を式 (7.5) で与えた統計集団

を、温度 T の正準集団 (*canonical ensemble*) と呼ぶ。つまり、

全系に対して等確率の原理を仮定すると、
熱浴に接した系の量子状態の出現確率は、
熱浴の温度の正準集団で与えられる

ことが示された。

問題 7.1 式 (7.1)、即ち、系 A の状態の出現確率が、なぜ熱浴 B の状態数に比例するのか、説明せよ。

問題 7.2 確率 P_n が式 (7.5) で与えられるとき、エネルギーの期待値

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n P_n$$

が、分配関数を用いて

$$\langle E \rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln Z \quad (7.6)$$

で与えられることを示せ。但し、 $\beta = 1/k_B T$ である。

¹すでに第4章で見たように、系 A が最大確率のエネルギーを持つとき、系 A の温度は熱浴の温度に等しい (式 (4.6) 参照)。

²分配関数に於ける n の和は、系の状態 n についての和であって、粒子の和ではない。また、 E_n は状態 n の系のエネルギーであって、 n 番目の粒子のエネルギーではない。

³この P_n は状態 n の出現確率であって、エネルギー E_n の出現確率ではない。

7.2 エネルギーの出現確率

式 (7.5) で与えられるのは、量子状態の出現確率であって、エネルギーの出現確率ではない。もし同じエネルギーの量子状態が2つあれば、それぞれの状態の出現確率が式 (7.5) で与えられるので、そのエネルギーの出現確率は2倍になるからだ。以下で、

部分系 A のエネルギーが E となる確率 $P_A(E)$

がどう表されるか考えてみる。

系 A がエネルギー E の量子状態のうちあるひとつの状態をとる確率は、前節で議論したように

$$\frac{1}{Z} e^{-E/k_B T}$$

で与えられる。系 A のエネルギーが E となる確率は、系 A がエネルギー E の量子状態のどれかを取る確率なので、これに状態数 $W_A(E)$ をかけて、

$$P_A(E) = \frac{1}{Z} W_A(E) e^{-E/k_B T}$$

で与えられる。これを系 A のエントロピー S_A で表すと、

$$P_A(E) = \frac{1}{Z} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E - T S_A(E)) \right] = \frac{1}{Z} e^{-F_A(E)/k_B T} \quad (7.7)$$

となる。ただし、

$$F_A(E) \equiv E - T S_A(E) \quad (7.8)$$

は、系 A のヘルムホルツの自由エネルギー F_A と同様な形をしているが、 T は熱浴の温度で S_A はエネルギー E の関数とみなしたものである⁴。

部分系 A が巨視的であれば、エネルギーの分布関数 (7.7) は鋭いピークを持ち、分布の幅は非常に狭いと予想できる。以下で、最大確率を与えるエネルギー E_0 およびそのまわりの分布の幅を求めてみよう。

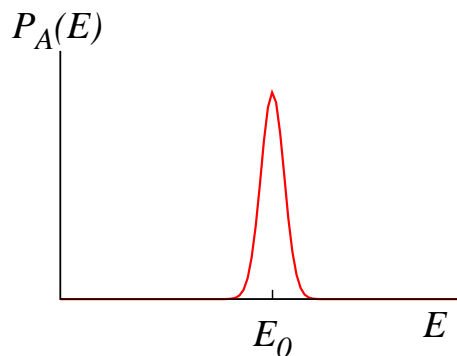


図 7.1: 部分系 A のエネルギー分布

⁴式 (7.8) で与えられる量が熱力学的な自由エネルギーであるためには、 E と T は熱平衡で決まる関係を満たさなければならない。

7.2.1 最大確率のエネルギー

まず、最大確率を与えるエネルギー E_0 は

$$\left. \frac{dF_A(E)}{dE} \right|_{E=E_0} = \left. \frac{d}{dE} (E - TS_A(E)) \right|_{E=E_0} = 0 \quad (7.9)$$

の条件を満たす。この条件は

$$\left. \frac{dS_A}{dE} \right|_{E=E_0} = \frac{1}{T} \quad (7.10)$$

とかけると、左辺は系 A の温度の逆数を与えるので、この式は

系 A の温度が熱浴の温度に等しくなるエネルギーが最大確率を与える

ことを示している。また、式 (7.9) は自由エネルギーを最小にする条件でもあることに注意しよう。

式 (7.9) あるいは (7.10) を満たす E_0 は温度の関数 $E_0(T)$ で、熱力学に於ける平衡状態での系の内部エネルギーと解釈できる。それを式 (7.8) に代入したものは、温度 T での系 A の熱力学的自由エネルギー $F_A(T)$ である：

$$F_A(T) = F_A(E_0(T)) = E_0(T) - TS_A(E_0(T)). \quad (7.11)$$

7.2.2 エネルギー分布の幅

エネルギー分布 $P_A(E)$ の幅を与えるために、式 (7.7) の指数関数の肩を $E = E_0$ のまわりにテーラー展開する：

$$\begin{aligned} E - TS_A(E) &= E_0 - TS_A(E_0) + \left. \frac{d}{dE} (E - TS_A(E)) \right|_0 (E - E_0) \\ &\quad + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2}{dE^2} (E - TS_A(E)) \right|_0 (E - E_0)^2 + \dots \\ &= F_A(T) - \frac{1}{2} T \left. \frac{d^2 S_A}{dE^2} \right|_0 (E - E_0)^2 + \dots \end{aligned} \quad (7.12)$$

ここで、 $\dots|_0$ は $\dots|_{E=E_0}$ を意味し、また、テーラー展開の一次の項は式 (7.9) よりゼロとなることを用いた。

2 次項の係数は、

$$\left. \frac{d^2 S_A}{dE^2} \right|_0 = \left. \frac{d}{dE} \frac{1}{T_A(E)} \right|_0 = - \left. \frac{1}{T_A^2} \frac{dT_A}{dE} \right|_0 = - \frac{1}{T^2} \left(\frac{dE_0}{dT} \right)^{-1} \equiv - \frac{1}{T^2 C_A}$$

のように⁵、部分系 A の熱容量

$$C_A \equiv \frac{dE_0}{dT}$$

⁵ $T_A(E_0) = T$ 、即ち式 (7.10) を用いた。

で表される。これを用いると、テーラー展開 (7.12) は

$$E - TS_A(E) = F_A(T) + \frac{1}{2TC_A}(E - E_0)^2 + \dots \quad (7.13)$$

となる。これを式 (7.7) に代入することにより、エネルギーの分布関数として

$$P_A(E) \propto \exp \left[-\frac{1}{2k_B T^2 C_A} (E - E_0)^2 \right] \quad (7.14)$$

を得る。この分布からエネルギーの平均は E_0 となり、平均の周りの揺らぎ、すなわち分散は

$$\langle (E - E_0)^2 \rangle = k_B T^2 C_A \quad (7.15)$$

で与えられることがわかる。すなわち、エネルギーの揺らぎは系の熱容量に比例している⁶。

エネルギー分布の平均値に対する相対幅は

$$\frac{\sqrt{\langle (E - E_0)^2 \rangle}}{\langle E \rangle} = \frac{\sqrt{k_B T^2 C_A}}{E_0} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (7.16)$$

となり、巨視的な系では非常に小さいことが分かる。ただし、ここで熱容量 C_A やエネルギー E_0 など示量変数は系の粒子数 N に比例することをを用いた。

問題 7.3 分布関数 (7.14) から、平均および分散が式 (7.15) で与えられることを示せ。

7.2.3 エネルギーの分散と熱容量の関係 (別法)

エネルギーの分散と熱容量の関係 (7.15) は、以下のようにして求めることもできる：

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (7.17)$$

であるが、正準集団の確率分布を用いると

$$Z = \sum_n e^{-E_n \beta}, \quad \langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-E_n \beta}, \quad \langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_n E_n^2 e^{-E_n \beta}$$

である。ここで $\beta = 1/k_B T$ 。これらの表式より、

$$\frac{d\langle E \rangle}{d\beta} = -\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle \quad (7.18)$$

が得られ、これより

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = -\frac{d\langle E \rangle}{d\beta} = k_B T^2 C \quad (7.19)$$

が得られる。

問題 7.4 式 (7.17)~(7.19) を確かめよ。

⁶これはギブスとアインシュタインによって独立に導きだされた重要な関係式である。

7.3 自由エネルギー

温度 T の熱浴と熱平衡状態にある系のヘルムホルツの自由エネルギー F は、正準集団の分配関数 Z を用いて

$$F(T) = -k_B T \ln Z(T) \quad (7.20)$$

と与えられる。このことを以下に示す⁷。

分配関数は式 (7.4) で量子状態の和として定義されているが、これは以下のように、エネルギー区間 $(E - \Delta E, E]$ の状態数 $W(E)$ を用いて、エネルギーを変数として、それについての和の形に表せる：

$$\begin{aligned} Z(T) &= \sum_n e^{-E_n/k_B T} = \sum_E^{\Delta E \text{ 間隔}} W(E) e^{-E/k_B T} \\ &= \sum_E^{\Delta E \text{ 間隔}} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E - TS(E)) \right]. \end{aligned}$$

最後の等式では、状態数をエントロピーで表した。これは、前節で見た式 (7.7) と同じ式なので、 $E = E_0$ にある鋭いピークの周りの展開式 (7.13) を代入し

$$\begin{aligned} Z(T) &\approx \sum_E^{\Delta E \text{ 間隔}} \frac{\Delta E}{\Delta E} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} F(T) - \frac{1}{2k_B T^2 C} (E - E_0)^2 \right] \\ &\approx \frac{1}{\Delta E} \int dE \exp \left[-\frac{F(T)}{k_B T} - \frac{1}{2k_B T^2 C} (E - E_0)^2 \right] \\ &= \frac{1}{\Delta E} \exp \left[-\frac{F(T)}{k_B T} \right] \sqrt{2\pi k_B T^2 C}. \end{aligned}$$

ここで、

$$\sum_E^{\Delta E \text{ 間隔}} \Delta E \dots \approx \int dE \dots$$

を用いて和を積分で表すために、最初の式で因子 $\Delta E/\Delta E$ を導入した。両辺の対数をとって $-k_B T$ をかけると、

$$-k_B T \ln Z(T) = F(T) - k_B T \ln \left[\frac{\sqrt{2\pi k_B T^2 C}}{\Delta E} \right]$$

を得る。

これは式 (7.20) と異なるが、右辺第 2 項は第 1 項に比べて無視できることが、以下の議論から分かる。まず、右辺の第 1 項は示量変数なので $O(N)$ である。それに対して第 2 項は、 ΔE を微視的なエネルギースケールにとったとしても、対数の引数がせいぜい N のべき乗程度の量なので、第 2 項の大きさは $\ln N$ 程度でしかない。このため、 N がアボガドロ数程度の巨視的な系では第 1 項に比べて第 2 項は、まったく無視できて、非常に良い精度で式 (7.20) が成り立つ。

⁷この節では部分系 A の量の表す添字 A を略す。

式(7.20)は、分配関数という力学的に計算できる量と、自由エネルギーという熱力学的量を結びつける重要な関係式である。しかし、これはここで導入された新たな関係式ではなく、エントロピーに対するボルツマンの関係式から導かれた関係式であることに注意しよう。

7.3.1 熱力学的関係式

式(7.20)で与えられる自由エネルギーが、満たすべき熱力学的関係式

$$dF = -SdT - PdV \quad (7.21)$$

即ち、

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \quad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad (7.22)$$

を満たしていることを確認しよう。

まず、式(7.20)は温度 T の関数としてきたが、体積 V には明示的には依存していない。しかし、分配関数の定義式(7.4)にある量子状態のエネルギー E_n は系の幾何学的構造に依存するので、体積にも依存する。その結果、分配関数および式(7.20)で与えられる自由エネルギーは、量子状態のエネルギーを通じて系の体積に依存する量である：

$$Z(T, V) = \sum_n e^{-E_n(V)/k_B T}, \quad F(T, V) = -k_B T \ln Z(T, V). \quad (7.23)$$

まず F の温度微分を考える：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V &= \frac{\partial}{\partial T} [-k_B T \ln Z(T, V)] \\ &= -k_B \ln Z - k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \frac{d\beta}{dT} \end{aligned}$$

であるが、式(7.6)を用いると、

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}(F - \langle E \rangle) = -S$$

を得る。

次に体積微分であるが、機械的な計算で

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} [-k_B T \ln Z(T, V)] = \frac{1}{Z} \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial V} e^{-E_n \beta}$$

をえる。ここに現れる $\partial E_n / \partial V$ は体積を変化させたときの状態 n のエネルギーの変化率なので、系が量子状態 n にあったときの圧力 $-p_n$ とみなすことができる：

$$\frac{\partial E_n}{\partial V} \equiv -p_n(V).$$

すると、上の表式はそれぞれの状態の圧力への寄与の平均を与え、

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{Z} \sum_n (-p_n(V)) e^{-E_n \beta} = -P(T, V)$$

と解釈できる。

7.4 弱く相互作用した部分系の集まり

IとIIの2つの部分からなる系を考える。部分系IとIIの相互作用は弱く、IとII合わせた全体は温度 T の熱浴に接しているとする。部分系Iの量子状態 m のエネルギーを E_m^I 、部分系IIの量子状態 n のエネルギーを E_n^{II} とすると、相互作用は弱いので、系の量子状態は (m, n) で指定され、そのエネルギー $E_{(m,n)}$ は部分系のエネルギーの和

$$E_{(m,n)} = E_m^I + E_n^{II}$$

で与えられる。

この時、系の分配関数 Z は

$$Z = \sum_{(m,n)} e^{-E_{(m,n)}\beta}$$

で与えられるが、

$$Z = \sum_m \sum_n e^{-(E_m^I + E_n^{II})\beta} = \sum_m e^{-E_m^I\beta} \sum_n e^{-E_n^{II}\beta} = Z_I \cdot Z_{II}$$

のように、部分系の分配関数 Z_I と Z_{II} の積で表される。

自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z = -k_B T \ln(Z_I \cdot Z_{II}) \\ &= -k_B T \ln Z_I - k_B T \ln Z_{II} = F_I + F_{II} \end{aligned}$$

のように、部分系の自由エネルギー F_I と F_{II} の和となり、これは自由エネルギーが示量変数であることを表している。

7.5 例題：調和振動子の集まり

温度 T の熱浴に接した、 N 個の区別できる調和振動子の集まりからなる系を考える。振動子間の相互作用は弱く、 i 番目の調和振動子の状態はゼロまたは正の整数 n_i で区別され、そのエネルギー $\varepsilon_i(n_i)$ は

$$\varepsilon_i(n_i) = \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega$$

で与えられるとする。相互作用が弱いので、 N 個の調和振動子系の量子状態は (n_1, n_2, \dots, n_N) で指定され、そのエネルギー $E(n_1, \dots, n_N)$ はそれぞれの調和振動子のエネルギーの和で与えられる：

$$E(n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum_i \varepsilon_i(n_i).$$

すると分配関数 Z は、

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{n_1, \dots, n_N=0}^{\infty} e^{-E(n_1, \dots, n_N)/k_B T} \\
 &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-(\varepsilon_1(n_1) + \dots + \varepsilon_N(n_N))/k_B T} \\
 &= \sum_{n_1=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_1(n_1)/k_B T} \dots \sum_{n_N=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_N(n_N)/k_B T} \\
 &= \left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\hbar\omega/k_B T} \right)^N = \left(\frac{e^{-\hbar\omega/2k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \right)^N \\
 &= \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right]^{-N}
 \end{aligned}$$

となる。これより、自由エネルギー

$$F = -k_B T \ln Z = N k_B T \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right) \right] \quad (7.24)$$

をえる。

問題 7.5 上で求めた自由エネルギーを用いて、調和振動子系のエントロピーおよびエネルギーを求めよ。その結果が小正準集団で求めたもの（問題 4.3）と一致することを示せ。

問題 7.6 N 個の 2 準位粒子系の場合にも同様の問題を考え、小正準集団で求めたものと比較せよ。

7.6 例題：理想気体

温度 T の熱浴に接している理想気体の系を考え、その分配関数および自由エネルギーを求めよう。理想気体は N 個の区別できない粒子からなっており、その状態数 $W(E)$ は式 (5.10) で与えられている。分配関数はそれを用いて

$$\begin{aligned}
 Z(T, V) &= \sum_E^{\Delta E \text{ 間隔}} W(E) e^{-E/k_B T} = \frac{1}{\Delta E} \int dE W(E) e^{-E/k_B T} \\
 &= \frac{1}{N!} \frac{V^N}{(2\pi\hbar)^{3N}} \frac{(2m\pi)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} \int_0^{\infty} dE E^{3N/2-1} e^{-E/k_B T}
 \end{aligned}$$

と表される。最後の積分は、積分変数を $t \equiv E/k_B T$ と変換すると

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\infty} dE E^{3N/2-1} e^{-E/k_B T} &= (k_B T)^{3N/2} \int_0^{\infty} dt t^{3N/2-1} e^{-t} \\
 &= (k_B T)^{3N/2} \Gamma(3N/2)
 \end{aligned}$$

とガンマ関数で表されるので、

$$Z(T, V) = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2m\pi k_B T)^{3/2} \right]^N \quad (7.25)$$

を得る。これより、ヘルムホルツの自由エネルギーは

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z \\ &= -Nk_B T \left[\frac{3}{2} \ln(2\pi m k_B T) + \ln \frac{V}{N} + 1 - 3 \ln(2\pi\hbar) \right] \end{aligned} \quad (7.26)$$

となり、その他の熱力学量はこの自由エネルギーより得られる。

問題 7.7 自由エネルギー (7.26) より理想気体のエントロピーおよびエネルギーを求めよ。また、それらが第5章で求めた結果と一致していることを確かめよ。

7.7 統計力学的エントロピーと情報エントロピー

ここで、エントロピーの表式について、少し考えてみる。統計力学におけるエントロピーの表式は、孤立系（エネルギーで状態が指定される系）で成り立つボルツマンの関係式 (4.1) によって与えられる。熱浴に接した系では、分配関数から求めた自由エネルギーの温度微分によって与えられる。これらの表式は、量子状態 n の出現確率 P_n を用いて表すと、いずれも

$$S = -k_B \sum_n P_n \ln P_n \quad (7.27)$$

と言うかたちに表される。これはギブスのエントロピーと呼ばれる。

このことを、以下に見てみる。

孤立系の場合： 与えられたエネルギーの状態数が W の時、等確率の原理から任意の量子状態 n の出現確率は同じ値

$$P_n = \frac{1}{W}$$

なので、ボルツマンの関係式から与えられるエントロピーは

$$S = k_B \ln W = -k_B W \frac{1}{W} \ln \frac{1}{W} = -k_B \sum_{n=1}^W P_n \ln P_n$$

となるので、式 (7.27) で与えられるものと同じである。

熱浴に接した系の場合： 正準集団に従うので

$$P_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}$$

で与えられる。エントロピーは

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - \frac{\partial}{\partial T} (-k_B T \ln Z) \\ &= k_B \left(\ln Z + \sum_n \frac{E_n}{k_B T} \frac{e^{-\beta E_n}}{Z} \right) \\ &= k_B \left(\ln Z + \sum_n (-\ln(P_n Z)) P_n \right) \\ &= -k_B \sum_n P_n \ln P_n \end{aligned}$$

と、やはり同じ表式 (7.27) で表される。

情報エントロピー： エントロピーの表式 (7.27) は、

$$H = - \sum_n P_n \log_2 P_n \quad (7.28)$$

で定義される、情報エントロピー（またはシャノンエントロピー）と呼ばれる量に比例している。情報エントロピー (7.28) は、事象 n が確率 P_n で起こる事象の列があったときに、その事象列を記述するのに最低限必要な事象当たりの文字数（ビット数）であることが示される。

情報エントロピーと熱力学的エントロピーは互いに変換できることが示され、マックスウェルの悪魔と関連付けて、最近、盛んに研究されている。

第8章 統計力学の古典近似

これまでの記述は量子力学に基づき、系の定常状態が不連続で数えられることを前提にして、状態数などを計算してきた。しかし、系の温度が充分高く、構成粒子の典型的な運動エネルギーが大きい場合には、古典力学による記述が良い近似を与える。ここでは、量子状態と古典力学系の位相空間との対応を考え、統計力学の古典近似に基づく表現を与える。

8.1 古典近似がよい条件

量子力学によると、粒子ははっきりとした位置と運動量を持たず、それらの不確定さの間には不確定性関係と呼ばれる制限がある：

$$\Delta x \cdot \Delta p \gtrsim h. \quad (8.1)$$

ここで h はプランク定数である。これからくる不確定性がどのような場合に無視できるか考察してみよう。

位置と運動量という古典力学的概念で系を記述するには、位置の不確定性 Δx は平均分子間隔 a 程度以下でなければならない。その時、運動量の不確定性は (8.1) より

$$\Delta p \sim h/a \quad (8.2)$$

程度以上となる。一方、温度 T の系のなかの粒子の運動エネルギーは $k_B T$ 程度なので、運動量の大きさは

$$p \sim \sqrt{mk_B T}$$

程度になる¹。これが式 (8.2) で与えられる不確定性よりずっと大きく、

$$\Delta p \sim \frac{h}{a} \ll \sqrt{mk_B T} \sim p \quad (8.3)$$

を満たす場合は、不確定性を無視できるかもしれない。逆に、不等式 (8.3) が成り立たなければ運動量が十分な精度で決まっているといえず、系の古典的記述は適切では無い。これより、古典近似の必要条件として

$$k_B T \gg \frac{h^2}{ma^2} \quad (8.4)$$

を得る。すなわち、古典近似が良いためには十分温度が高くなければならず、逆に、低温では量子効果が現れる²。

¹数係数は無視して、大きさの程度の評価を行う。このような評価のことをオーダーの評価 (order estimate) と言う。

²量子効果が現れる温度領域は粒子の質量 m に依存する。原子分子の質量を入れると式 (8.4) で与えられる温度は非常な低温になるが、電子の質量に対しては日常的な意味ではかなりの高温でも量子効果が無視できないことが分かる。

問題 8.1 古典近似が良いための条件 (8.3) を満たす温度を、固体中の電子、固定中の原子、気体分子などに対して計算して見よ。

8.2 古典力学の位相空間と量子状態の対応

N 個の質点からなる系を記述するニュートンの運動方程式は

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots); \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (8.5)$$

のような 2 階の微分方程式で与えられる。2 階の微分方程式の初期条件は位置と速度で完全に指定できる。このことから、

古典力学に従う系の状態は、ある時刻の位置と運動量（または速度）の $6N$ 個の変数の組

$$(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1), (\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2), \dots, (\mathbf{r}_N, \mathbf{p}_N)$$

で与えられる

ということがわかる。即ち、 N 粒子系の状態は $6N$ 次元空間の 1 つの点で表すことが出来る。その $6N$ 次元空間を位相空間 (*phase space*)、状態を指定する点を代表点 (*representative point*) と言う。

系の位相空間と量子状態の対応を、簡単な例をとって考察してみよう。

8.2.1 例：一次元調和振動子

まず、1 つの質点からなる一次元調和振動子を考える。運動方程式は

$$m\ddot{x} = -kx \quad \text{あるいは} \quad \begin{cases} \dot{p} = -kx \\ \dot{x} = p/m \end{cases} \quad (8.6)$$

で与えられ、解は

$$\begin{cases} x = A \cos(\omega t + \theta) \\ p = -m\omega A \sin(\omega t + \theta) \end{cases}, \quad \omega \equiv \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (8.7)$$

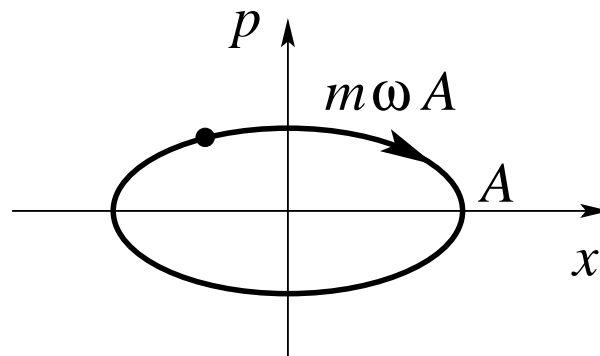


図 8.1: 一次元調和振動子の位相空間と代表点の軌道

となる。ここで、 A と θ は積分定数で、その値は初期条件で決まる。系のエネルギー E は

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}kA^2 \quad (8.8)$$

のように、 A を用いて表される。

位相空間は今の場合2次元である。横軸を x 、縦軸を p ととると、代表点は楕円上を右回りに回り、その楕円の面積 S は

$$S = \pi A^2 m \omega \quad (8.9)$$

で与えられる³。系のエネルギーは、位相空間における代表点の軌道の囲む面積 S を用いて

$$E = \frac{k}{2\pi m \omega} S = \frac{\omega}{2\pi} S \quad (8.10)$$

と表される。一方、量子力学に基づくと、可能な調和振動子のエネルギーは

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega; \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (8.11)$$

と量子化される。これを式 (8.10) と比較すると、量子状態 n は、囲む面積 S が

$$S = \left(n + \frac{1}{2}\right) h \quad (8.12)$$

で与えられる軌道に対応する古典力学的運動とみなすと、両者が一致する。 n はゼロまたは正の整数値をとるので、この結果は、

位相空間の面積 h あたり一つの量子状態に対応する

と解釈することができる。これを拡張して、一般に

自由度 f の系に対しては、位置と運動量からなる $2f$ 次元の位相空間において、体積 h^f あたり一つの量子状態に対応する

と、近似的にみなせることが知られている⁴。

このことを用いて、古典力学に従う系においても、エネルギーが E 以下の状態数 $\Omega_{\text{cl}}(E)$ が、エネルギーが E 以下の位相空間の体積を h^f で割ったもの

$$\Omega_{\text{cl}}(E) = \frac{1}{h^f} \int \cdots \int_{H(x,p) < E} dx_1 \cdots dx_f dp_1 \cdots dp_f \quad (8.13)$$

で与えられるものとする⁵。但し、 N 個の同種粒子からなる系の場合にはこれを $N!$ で割ったものを用いる。エネルギーが $E - \Delta E$ と E の間にある状態数 $W(E)$ は、これより

$$W(E) = \Omega_{\text{cl}}(E) - \Omega_{\text{cl}}(E - \Delta E) \quad (8.14)$$

で与えられる。

³ 面積という用語を用いたが、縦軸は運動量なので S の単位は通常の面積とは異なることに注意。

⁴ ここでは系の自由度を位置変数の数 f と定義した。自由度を位相空間の次元、即ち、位置と運動量の変数の数と定義する文献もあるので、注意が必要。その場合は系の自由度は $2f$ になる。

⁵ プランク定数 h の単位は式 (8.1) より位置 \times 運動量なので、式 (8.13) の右辺は無次元量である。

8.2.2 ボーア・ゾンマーフェルトの量子化条件

位相空間の量子化の式 (8.12) は周期軌道に対するボーア・ゾンマーフェルトの量子化条件

$$S = \oint pdq = nh \quad (8.15)$$

と、ゼロ点振動を表す項 (1/2) を除いて同値である。確かに、式 (8.15) は、周期軌道、即ち閉じた軌道についての積分なので、その軌道の囲む面積となる。

8.3 エルゴード仮説

統計力学の出発点である等確率の原理には、古典力学系ではエルゴード仮説 (*Ergodic hypothesis*)

巨視的な孤立系の代表点は、 $2f$ 次元位相空間の内の $H(x, p) = E$ を満たす $2f - 1$ 次元の等エネルギー超曲面上を、十分長い時間の間にはくまなく一様に訪れる

が対応する。これは、

物理量の長時間平均は位相空間内のエネルギー一定の超曲面上の一様分布による平均に等しい

ことを意味する。

古典統計力学の基礎にこのエルゴード仮説があるが、このこと自体は一般の系に対して証明されていない。さらに、巨視的な系の場合、代表点が等エネルギー面のすべての点を訪れるのに必要な時間は、現実的に可能な観測時間と比べて桁違いに長いので、現実の系の実験結果が統計力学の結果と一致することの根拠をエルゴード仮説に求めるのは難しい。

8.4 古典近似による正準集団

これまでの考察から、古典近似では状態についての和は位相空間の積分に $1/h^f$ をかけたもので置き換えられることが分かる。例えば、量子状態についての和によって与えられる分配関数 Z は、古典近似では、

$$Z = \sum_n e^{-E_n/k_B T} \quad (8.16)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{h^f} \int \dots \int e^{-H(q,p)/k_B T} \prod_{i=1}^f dq_i dp_i \quad (8.17)$$

で置き換えられる。但し、区別できない同種粒子の系では、粒子の入れ替えからくる余分の因子 $1/N!$ が (8.17) 式全体にかかる。

また、粒子の位置 q と運動量 p についての確率分布関数 $P(q, p)$ は

$$P(q, p) = \frac{1}{Z} e^{-H(q,p)/k_B T} \quad (8.18)$$

で与えられる。

8.4.1 例：1次元局在調和振動子の集合

N 個の1次元局在調和振動子系の場合は、ハミルトニアンは

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^2 \right) \quad (8.19)$$

で与えられる。古典近似の分配関数は

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^N} \int \cdots \int dx_1 \cdots dx_N dp_1 \cdots dp_N \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_i^2 \right) \right] \\ &= \left[\frac{1}{h} \int \int dx_1 dp_1 \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{p_1^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 x_1^2 \right) \right] \right]^N \\ &= \left[\frac{1}{h} \sqrt{2\pi m k_B T} \sqrt{2\pi k_B T / m \omega^2} \right]^N = \left[\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right]^N \end{aligned} \quad (8.20)$$

を得る。これより、

$$F = -N k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right) \quad (8.21)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right) \quad (8.22)$$

$$E = -\frac{d}{d\beta} \ln Z = N k_B T \quad (8.23)$$

を得る。

問題 8.2 (古典統計力学におけるエネルギー等分配則) : 分布関数 (8.18) を用いて、調和振動子の位置エネルギーおよび運動エネルギーの期待値がどちらも $\frac{1}{2} k_B T$ で与えられることを示せ。

問題 8.3 (調和振動子) : 調和振動子の自由エネルギー (7.24) が高温極限 $k_B T \gg \hbar \omega$ で古典近似の表式 (8.21) に一致することを示せ。

問題 8.4 (理想気体) : 一辺 L の立方体 (体積 $V = L^3$) に閉じ込められた N 個の区別できない自由粒子の系の分配関数を古典近似で求めよ。また、この古典近似の分配関数から求めた自由エネルギー F が式 (7.26) に一致していることを確認せよ。

第9章 粒子浴に接した系と大正準集団

注目している系 A と環境 B との間で、熱だけではなく粒子もやりとりするような場合を考える。系と環境を合わせた全体は孤立していて、エネルギーと粒子数は保存するとし、全系に等確率の原理を適用したとき、部分系 A の量子状態の出現確率は大正準集団と呼ばれる統計集団で与えられることを示す。

9.1 最大確率を与える状態

系 A のエネルギーを E_A 、粒子数を N_A 、環境 B のエネルギーおよび粒子数をそれぞれ E_B および N_B とする。全エネルギー E_T 及び全粒子数 N_T は一定で

$$E_A + E_B = E_T, \quad N_A + N_B = N_T \quad (9.1)$$

となる。全系の状態数 $W(E_T, N_T)$ は部分系の状態数 $W_A(E_A, N_A)$ および $W_B(E_B, N_B)$ を用いて

$$\begin{aligned} W(E_T, N_T) &= \sum_{N_A+N_B=N_T, E_A+E_B=E_T} W_A(E_A, N_A) \times W_B(E_B, N_B) \\ &= \sum_{N_A} \sum_{E_A} \exp \left[\frac{1}{k_B} \left(S_A(E_A, N_A) + S_B(E_B, N_B) \right) \right] \end{aligned} \quad (9.2)$$

と表される。ただし、右辺で $E_B = E_T - E_A$, $N_B = N_T - N_A$ とし、 S_A および S_B はそれぞれ系 A と環境 B のエントロピーである。等確率の原理から、系 A のエネルギーが E_A 、粒子数が N_A となる確率 $P(E_A, N_A)$ は

$$P(E_A, N_A) = \frac{\exp \left[\frac{1}{k_B} \left(S_A(E_A, N_A) + S_B(E_B, N_B) \right) \right]}{W(E_T, N_T)} \quad (9.3)$$

で与えられる。マクロな系では、これは E_A と N_A の関数として鋭いピークを持っていて、ほぼ確実に最大確率を与えるエネルギーと粒子数が実現すると予想できる。

最大確率を与える E_A および N_A は、式 (9.3) の右辺の指数が最大になるものなので、2つの条件

$$\frac{d}{dE_A} \left(S_A(E_A, N_A) + S_B(E_B, N_B) \right) = 0 \quad (9.4)$$

$$\frac{d}{dN_A} \left(S_A(E_A, N_A) + S_B(E_B, N_B) \right) = 0 \quad (9.5)$$

を満たす。このうち、最初の条件 (9.4) は、以前と同様に

$$\frac{dS_A}{dE_A} = \frac{dS_B}{dE_B} \Rightarrow \frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B} \quad (9.6)$$

をあたえる。2番目の条件 (9.5) は、熱力学の関係式¹

$$\left(\frac{\partial S(E, N, V)}{\partial N} \right)_{E, V} = -\frac{\mu}{T} \quad (9.7)$$

を用いると、

$$\frac{dS_A}{dN_A} = \frac{dS_B}{dN_B} \Rightarrow \frac{\mu_A}{T_A} = \frac{\mu_B}{T_B} \quad (9.8)$$

となる。ここで μ は化学ポテンシャルである。これらの結果から、最大確率を与える状態、即ち、平衡状態における E_A および N_A は

$$T_A(E_A, N_A) = T_B(E_B, N_B), \quad \mu_A(E_A, N_A) = \mu_B(E_B, N_B)$$

を満たすものであることが分かる。つまり、系 A の温度および化学ポテンシャルが環境のものと等しいとき最大確率を与える。これは、熱力学における熱平衡条件に等しい。

問題 9.1 もし、 $\mu_A > \mu_B$ かつ $T_A = T_B$ なら、粒子は系 A から環境 B へ移動する確率はその逆よりも大きいことを示せ。(粒子は化学ポテンシャルが大きいところから小さいところへ移動する)

9.2 粒子浴に接した系が従う統計則

さて、系がそれよりずっと大きな環境と、熱だけではなく粒子もやりとりをする場合に、系の量子状態の出現確率がどうなるかを考える。このような、系と粒子をやり取りする環境を粒子浴 (*reservoir*) という。系と環境を合わせた全体は孤立していて、等確率の原理が適用できるとする。

系が粒子数 N のある状態 n をとる確率 $P_{n,N}$ を考える。等確率の原理より、 $P_{n,N}$ は条件を満たす全系の状態数に比例するが、系 A は 1 つの状態 n と決めたので、全系の状態数は環境 B の状態数に一致する。状態 n の系のエネルギーを E_n とすると、確率 $P_{n,N}$ は

$$\begin{aligned} P_{n,N} &\propto W_B(E_T - E_n, N_T - N) \\ &= \exp \left[\frac{1}{k_B} S_B(E_T - E_n, N_T - N) \right] \end{aligned} \quad (9.9)$$

で与えられる。系に比べて環境がずっと大きく $E_T \gg E_n$, $N_T \gg N$ であるから、エントロピーをエネルギーと粒子数でテイラー展開できる：

$$\begin{aligned} S_B(E_T - E_n, N_T - N) &= S_B(E_T, N_T) - \left. \frac{\partial S_B}{\partial E} \right|_{E_T, N_T} E_n - \left. \frac{\partial S_B}{\partial N} \right|_{E_T, N_T} N + \dots \\ &\approx \text{const.} - \frac{1}{T} E_n + \frac{\mu}{T} N. \end{aligned}$$

¹ これは、粒子数の変化も入れたエネルギーの微分 $dE = TdS - PdV + \mu dN$ の式から得られるエントロピーの全微分 $dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$ から得られる。

ただし、環境の温度および化学ポテンシャルをそれぞれ T および μ とした:

$$\left. \frac{\partial S_B}{\partial E} \right|_{E_T, N_T} = \frac{1}{T}, \quad \left. \frac{\partial S_B}{\partial N} \right|_{E_T, N_T} = -\frac{\mu}{T}.$$

すると、 $P_{n,N}$ は

$$P_{n,N} \propto \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E_n - \mu N) \right] \quad (9.10)$$

で与えられることが分かる。

このことをまとめると、温度 T 、化学ポテンシャル μ の環境に接して熱と粒子をやりとりしている場合、系が粒子数 N の量子状態 n をとる確率 $P_{n,N}$ は、その状態のエネルギー E_n を用いて、

$$P_{n,N} = \frac{1}{\Xi} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E_n - \mu N) \right] \quad (9.11)$$

$$\begin{aligned} \Xi(T, \mu) &\equiv \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E_n - \mu N) \right] \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\mu N / k_B T} Z(T, N) \end{aligned} \quad (9.12)$$

で与えられる。ここで、規格化因子の逆数 $\Xi(T, \mu)$ は大分配関数 (*Grand Partition Function*) と呼ばれている²。

量子状態の出現確率をこのように与える統計集団、即ち、

考えている系に対して、含まれる粒子数もエネルギーも任意のあらゆる量子状態の集合を考え、それぞれの量子状態に対してその出現確率が式 (9.11) で与えられる統計集団

を、温度 T 、化学ポテンシャル μ の大正準集団 (*Grand Canonical Ensemble*) と言う。つまり、

粒子浴と接した部分系の量子状態の出現確率は、
全系に対して等確率の原理を仮定すると、
粒子浴の温度と化学ポテンシャルの大正準集団で与えられる

ことが示された。

問題 9.2 系が相互作用が無視できる2つの部分系 A と B に分けられるとき、系の大分配関数 Ξ は部分系の大分配関数の積 $\Xi = \Xi_A \cdot \Xi_B$ で与えられることを示せ。ヒント: 「相互作用が無視できる」とは、系の状態 n が部分系 A と B の状態の組 (n_A, n_B) で表され、系のエネルギー E_n が部分系のエネルギーの和 $E_n = E_{n_A}^A + E_{n_B}^B$ となること。勿論、粒子数は $N = N_A + N_B$ である。

²粒子数 N の上限は、全系の粒子数 N_T を越えられないので、式 (9.12) の \sum_N の和の上限は N_T とすべきだが、粒子源は注目している系に比べて十分大きく上限を ∞ とすることによる誤差は問題にならない。あるいは、粒子源の大きさが無限大の極限を考えているとみなしても良い。また、 \sum_n は量子状態についての和なので、この和の上限は N とは直接関係は無い。

9.2.1 粒子数の平均

大正準集団に従うときの系の平均粒子数は以下のように計算できる。系の粒子数が N となる確率 $P(N)$ は、粒子数が N の量子状態に対する確率の和で与えられる：

$$P(N) = \sum_n P_{n,N} = \sum_n \frac{1}{\Xi(T, \mu)} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E_n(N) - \mu N) \right].$$

すると、平均粒子数 $\langle N \rangle$ はこれを用いて、

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} N P(N) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n \frac{N}{\Xi(T, \mu)} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E_n(N) - \mu N) \right]$$

と表される。これは、大分配関数 (9.12) を μ で微分した式

$$\frac{\partial \Xi}{\partial \mu} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n \left(\frac{N}{k_B T} \right) \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E_n - \mu N) \right]$$

をもちいて、

$$\langle N \rangle = k_B T \frac{1}{\Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi \quad (9.13)$$

と表される。

9.2.2 粒子数のゆらぎ

粒子数の期待値式 (9.13) を μ で微分すると、式 (7.18) でエネルギーの揺らぎを求めた際と同様の計算により、

$$k_B T \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_T = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \quad (9.14)$$

を得る。左辺は示量変数なので $\langle N \rangle$ に比例し、これより粒子数の相対揺らぎが

$$\frac{\sqrt{\langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle}}{\langle N \rangle} \propto \frac{1}{\sqrt{\langle N \rangle}}$$

となることが示される。

問題 9.3 粒子数の分散の式 (9.14) を示せ。

9.3 熱力学的ポテンシャル

大分配関数から熱力学ポテンシャル $\Omega(T, V, \mu)$ を

$$\Omega(T, V, \mu) \equiv -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu) \quad (9.15)$$

のように定義する。すると

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = -\langle N \rangle, \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -P \quad (9.16)$$

を示すことができる。

証明：第一式は、単に式 (9.13) を Ω を用いて表しただけ。

第2式は、式 (7.22) の第2式と同様に示される。即ち、 Ω の体積 V 依存性は量子状態 E_n の体積依存性からくることに注意して、

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} &= \frac{\partial}{\partial V} \left(-k_B T \ln \Xi(T, V, \mu)\right) \\ &= \sum_N \sum_n \frac{\partial E_n}{\partial V} \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_n - \mu N)} \\ &= \sum_N \sum_n \left(-P_n(V)\right) \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_n - \mu N)} = -P(T, \mu) \end{aligned}$$

ただし、 $P_n(V) = -\partial E_n / \partial V$ は系が量子状態 n にあったときの圧力。左辺は T, V, μ の3つの変数の関数であるが、圧力 P は示強変数なので、3つの変数の中のただ一つの示量変数 V にはよらないことを、最後の右辺では明示した。 ■

式 (9.16) より熱力学ポテンシャル $\Omega(T, V, \mu)$ が示量変数であることが分かる。その引数のうち示量変数であるのは V だけであることから、 $\Omega(T, V, \mu)$ は V に比例しなければならない。その比例係数は、式 (9.16) より $-P$ なので、

$$\Omega(T, V, \mu) = -P(T, \mu)V \quad (9.17)$$

であることが示される。

一方、分配関数とヘルムホルツの自由エネルギーの関係式 (7.20) を用いると、大分配関数は

$$\begin{aligned} \Xi(T, V, \mu) &= \sum_N e^{\mu N / k_B T} Z(T, V, N) \\ &= \sum_N \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (F(T, V, N) - \mu N) \right] \\ &\propto \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (F(T, V, N_0) - \mu N_0) \right] \end{aligned}$$

となる。ただし、 N_0 は最大確率を与える粒子数で、 T, V, μ の関数 $N_0(T, V, \mu)$ として与えられる。また、最後の比例式の比例係数は、第7.3節と同様の議論を用いて N_0 のべき乗程度であることが示される。両辺の対数をとると、この比例係数からの寄与は無視できるので、

$$\Omega(T, V, \mu) = F(T, V, N) - \mu N \quad (9.18)$$

をえる。ただし、最大確率の粒子数 N_0 は、熱力学においては平衡状態での粒子数 N に対応するので、添え字 $_0$ を省略した。つまり、 Ω はヘルムホルツの自由エネルギーを粒子数についてルジャンドル変換したものであることが分かる。

問題 9.4 式 (9.18) と、ギブスの自由エネルギーについて成り立つ式

$$G = F + PV = N\mu$$

を用いて、式 (9.17) を示せ。

9.4 例題：理想気体の大分配関数

理想気体の分配関数

$$Z(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left[\frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2} \right]^N \quad (9.19)$$

を用いて、大分配関数を計算する：

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

これより、熱力学ポテンシャルは

$$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T e^{\mu/k_B T} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

となるが、

$$N = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = e^{\mu/k_B T} \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}$$

と式(9.17)より、理想気体の状態方程式

$$PV = -\Omega = Nk_B T$$

をえる。

9.5 付録：

ヘルムホルツの自由エネルギー F の統計力学的表現

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

を用いて、熱力学の関係式

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

を導いてみる。

分配関数を、量子状態の和 \sum_n から、 ΔE 間隔でのエネルギーの和 \sum_E に書き換えると、第7章で行った変形をくりかえして、

$$\begin{aligned} Z(T, V, N) &= \sum_n \exp \left[-\frac{E_n(V, N)}{k_B T} \right] \\ &= \sum_E W(E, V, N) \exp \left[-\frac{E}{k_B T} \right] \\ &= \sum_E \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E - S(E, V, N)T) \right] \\ &\approx CN^a \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E_0 - S(E_0, V, N)T) \right] \end{aligned}$$

と表される。但し、 C と a は定数で、 E_0 は和の中で最大の寄与をする項のエネルギーで、条件

$$\frac{\partial}{\partial E} (E - S(E, V, N)T) = 0, \quad \text{即ち} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right) \Big|_{E=E_0} = \frac{1}{T}$$

を満たす。即ち E_0 は T, V, N の関数 $E_0(T, V, N)$ である。

これより、

$$-k_B T \ln Z(T, V, N) \approx E_0(T, V, N) - S(E_0(T, V, N), V, N)T$$

と表されるので、

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(T, V, N)}{\partial N} &= \frac{\partial}{\partial N} (E_0(T, V, N) - S(E_0(T, V, N), V, N)T) \\ &= -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E_0, V} - \left(\left(\frac{\partial S(E_0)}{\partial E_0} \right)_{V, N} T - 1 \right) \frac{\partial E_0}{\partial N} \\ &= -T \left(-\frac{\mu}{T} \right) - \left(\frac{1}{T} T - 1 \right) \frac{\partial E_0}{\partial N} \\ &= \mu \end{aligned}$$

をえる。

第10章 TP 集団とギブスの自由エネルギー

この章では、系が環境とエネルギーのやりとりをするとともに、体積も変化する場合を考える。これまで考えた他の場合と同様に、環境も含めた全系に等確率の原理を仮定すると、系の量子状態の出現確率が、温度 T と圧力 P をパラメタとする、 TP 集団と呼ばれる統計集団で表されることを示す。その規格化因子の逆数である TP 分配関数から定義される熱力学ポテンシャルは、ギブスの自由エネルギーになる。

10.1 熱浴に接して体積が変化する系

系が、環境とエネルギーをやりとりするだけでなく、一定圧力の下に体積も変化する場合を考える。例えば、熱浴に接したシリンダーに可動のピストンで閉じ込められた気体を考える。気体の圧力が一定になるようにピストンには重りが乗っているとす (図 10.1)。重りの位置エネルギーは系の体積 V とピストンから加えられている圧力 P の積 PV で与えられるので、これと系の内部エネルギー E と熱浴のエネルギー E_B との和が全系のエネルギーで一定、すなわち

$$E + PV + E_B = \text{一定}$$

であることに注意して、系と重りを合わせた系が熱浴に接していると考え。全系に等確率の原理を仮定すると、第7章の正準集団の場合と同様の議論の結果、体積 V の量子状態 n が出現する確率 $P_n(V)$ は、

$$P_n(V) \propto \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E_n(V) + PV) \right] \quad (10.1)$$

で与えられることが分かる。ただし、 T は熱浴の温度で、体積 V の量子状態 n のエネルギーを $E_n(V)$ とした。

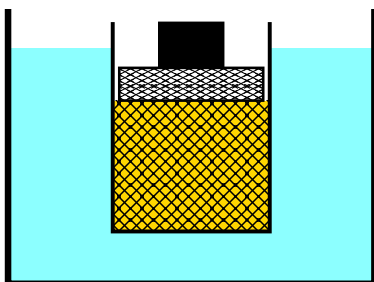


図 10.1: シリンダーとピストンに閉じ込められた気体。系全体は温度 T の熱浴に接している。

10.1.1 最大確率を与える体積

体積が V となる確率 $P(V)$ は

$$\begin{aligned} P(V) &= \sum_n P_n(V) \propto Z(V) e^{-PV/k_B T} \\ &= \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (F(V) + PV) \right] \end{aligned} \quad (10.2)$$

で与えられる。ただし、 $Z(V)$ は分配関数 (7.4)、 $F(V)$ はヘルムホルツの自由エネルギーで、式 (7.20) を用いた。

もっとも大きな確率を与える体積 V_0 は $F(V) + PV$ を最小にするもので、それは

$$\frac{\partial}{\partial V} (F(V) + PV) = 0 \quad (10.3)$$

をみたすが、これから、

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = P$$

がえられる。左辺は熱力学の関係式から系の圧力なので、この式は

「系の圧力が外から加えられた圧力 P に等しくなる体積が、最大確率をあたえる」

ということを表している。ヘルムホルツの自由エネルギー F は、系の体積 V に加えて、温度 T 、粒子数 N の関数でもあるので、式 (10.3) を満たし最大確率を与える体積 V_0 は、 T, P, N の関数 $V_0(T, P, N)$ である。

問題 10.1 式 (10.2) を示せ。

10.1.2 体積の揺らぎ

体積の平均値からの揺らぎを求めるために、式 (10.2) の指数を V の関数として V_0 のまわりにテーラー展開する：

$$\begin{aligned} F(V) + PV &= F(V_0) + PV_0 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right) \Big|_{T, V=V_0} (V - V_0)^2 + \dots \\ &= F(V_0) + PV_0 + \frac{1}{2\kappa_T V_0} (V - V_0)^2 \dots \end{aligned} \quad (10.4)$$

ここで、2次の項の係数は、熱力学の関係式から等温圧縮率

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

によって

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{\kappa_T V}$$

と表されることを用いた。

これより、

$$P(V) \propto \exp \left[-\frac{(V - V_0)^2}{2k_B T \kappa_T V_0} \right] \quad (10.5)$$

なので、体積の揺らぎの分散

$$\langle (V - V_0)^2 \rangle = k_B T \kappa_T V_0 \quad (10.6)$$

を得る。

10.2 TP 集団

環境との間で、エネルギーと体積をやりとりする系の従う統計集団を TP 集団 (TP ensemble) という。即ち、環境の温度 T と圧力 P が与えられたとき、体積 V の量子状態 n (エネルギー E_n) の出現確率 P_n が

$$P_n(V) = \frac{1}{Y(T, P, N)} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E_n(V) + PV) \right] \quad (10.7)$$

で与えられる。ここで、 $Y(T, P, N)$ は TP 分配関数で

$$\begin{aligned} Y(T, P, N) &\equiv \int_0^\infty dV \sum_n \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (E_n(V) + PV) \right] \\ &= \int_0^\infty dV Z(T, V, N) e^{-PV/k_B T} \end{aligned} \quad (10.8)$$

で定義される。

熱力学ポテンシャル： 式 (10.4) の展開を用いると、 TP 分配関数は

$$\begin{aligned} Y(T, P, N) &= \int_0^\infty dV Z(T, V, N) e^{-PV/k_B T} \\ &= \int_0^\infty dV \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (F(T, V, N) + PV) \right] \\ &= \int_0^\infty dV \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(F(T, V_0, N) + PV_0 + \frac{1}{2\kappa_T V_0} (V - V_0)^2 + \dots \right) \right] \\ &= \sqrt{2\pi k_B T \kappa_T V_0} \exp \left[-\frac{1}{k_B T} (F(T, V_0, N) + PV_0) \right] \end{aligned}$$

となるので、両辺の対数をとって $-k_B T$ をかけることにより

$$-k_B T \ln Y(T, P, N) = F(T, V_0, N) + PV_0 - \frac{1}{2} k_B T \ln(2\pi k_B T \kappa_T V_0)$$

をえるが、右辺の最初の2項はギブスの自由エネルギー

$$G(T, P, N) = F(T, V_0, N) + PV_0$$

で、 N に比例する示量変数である。それに対して右辺第3項は示量変数の対数で $\ln N$ 程度の量のために、最初の2項と比べて全く無視できる。これから、 TP 分配関数に対応する熱力学ポテンシャルはギブスの自由エネルギーであることが分かる：

$$G(T, P, N) = -k_B T \ln Y(T, P, N). \quad (10.9)$$

10.3 平均体積と体積の揺らぎ

平均体積 $\langle V \rangle$ と体積の揺らぎ $\langle (V - \langle V \rangle)^2 \rangle$ は、以前と同様の方法で、 TP 分配関数を用いて表される。即ち、 TP 分配関数の定義式 (10.8) より、

$$\frac{\partial Y}{\partial P} = -\frac{1}{k_B T} \int dV \sum_n V e^{-(E_n + PV)/k_B T} \quad (10.10)$$

$$\frac{\partial^2 Y}{\partial P^2} = \frac{1}{(k_B T)^2} \int dV \sum_n V^2 e^{-(E_n + PV)/k_B T} \quad (10.11)$$

が得られる。これを用いると、

$$\frac{1}{Y} \frac{\partial Y}{\partial P} = -\frac{1}{k_B T} \langle V \rangle \quad (10.12)$$

$$\frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial P^2} = \frac{1}{(k_B T)^2} \langle V^2 \rangle \quad (10.13)$$

であるから、関係式

$$-k_B T \frac{\partial}{\partial P} \ln Y = \langle V \rangle \quad (10.14)$$

$$(k_B T)^2 \frac{\partial^2}{\partial P^2} \ln Y = \left\langle (V - \langle V \rangle)^2 \right\rangle \quad (10.15)$$

を示すことができる。

最初の平均体積の式は、 TP 分配関数と熱力学ポテンシャルの関係式 (10.9) を用いると

$$\langle V \rangle = \frac{\partial G(T, P, N)}{\partial P} \quad (10.16)$$

となり、ギブスポテンシャルについての熱力学の関係式に対応していることが分かる。体積の分散の式は、式 (10.12) の両辺を P で微分して得られる式

$$\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial P} = -\frac{1}{k_B T} \left(\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2 \right) = -\frac{1}{k_B T} \left\langle (V - \langle V \rangle)^2 \right\rangle$$

を用いて、

$$\begin{aligned} \left\langle (V - \langle V \rangle)^2 \right\rangle &= -k_B T \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial P} = k_B T \langle V \rangle \left(-\frac{1}{\langle V \rangle} \frac{\partial \langle V \rangle}{\partial P} \right) \\ &= k_B T \langle V \rangle \kappa_T \end{aligned} \quad (10.17)$$

が示され、体積の分散は等温圧縮率 κ_T に比例しているという、すでに導いた式 (10.6) が得られる。

10.4 例：理想気体

例として、理想気体の TP 分配関数を計算する。理想気体の分配関数 $Z(T, V, N)$ は式 (7.25) で与えられるので、

$$\begin{aligned} Y(T, P, N) &= \int_0^\infty dV Z(T, V, N) e^{-PV/k_B T} \\ &= \int_0^\infty dV \frac{1}{N!} \left[\frac{(2\pi m k_B T)^{1/2}}{2\pi \hbar} \right]^{3N} V^N e^{-PV/k_B T} \\ &= \frac{1}{N!} \left[\frac{(2\pi m k_B T)^{1/2}}{2\pi \hbar} \right]^{3N} \left(\frac{k_B T}{P} \right)^{N+1} \int_0^\infty dx x^N e^{-x} \end{aligned}$$

と表される。ここで、最後の積分は

$$I_N(a) \equiv \int_0^\infty dx x^N e^{-ax} = (-1)^N \frac{d^N}{da^N} \int_0^\infty dx e^{-ax} = (-1)^N \frac{d^N}{da^N} \frac{1}{a} = N! \frac{1}{a^{N+1}}$$

から $N!$ となることが分かる。これを用いると、

$$Y(T, P, N) = \left[\frac{(2\pi m k_B T)^{1/2}}{2\pi \hbar} \right]^{3N} \left(\frac{k_B T}{P} \right)^{N+1}$$

を得る。両辺の対数をとって、

$$G(T, P, N) = -k_B T \ln Y = -N k_B T \ln \left[\frac{k_B T}{P} \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{2\pi \hbar} \right)^3 \right] \quad (10.18)$$

を得る。ここで、 N に対して 1 を無視した。 $G = \mu N$ であるから、理想気体の化学ポテンシャル μ の表式

$$\mu(T, P) = -k_B T \ln \left[\frac{k_B T}{P} \left(\frac{\sqrt{2\pi m k_B T}}{2\pi \hbar} \right)^3 \right] \quad (10.19)$$

を、 T と P の関数として得る。

10.5 付録： TP 集団の導出の別法

第 10.1 節では、 TP 集団の確率 (10.1) を正準集団を用いて示したが、系が環境とエネルギーと体積をやり取りするとして、等確率の原理から直接導き出すこともできる。この場合、状態数 $W(E, V)$ がエネルギー E と体積 V に依存することに注意する。

今、注目している部分系 A と残りの熱浴 B をあわせた全系は孤立しており、全エネルギー E_T および全体積 V_T は一定であるとする：

$$E_T = E_A + E_B, \quad V_T = V_A + V_B.$$

部分系 A のある量子状態 n のエネルギーを E_n 、体積を V とする。すると、系 A が量子状態 n を取る確率 P_n は、熱浴 B の状態数 $W_B(E_T -$

$E_n, V_T - V$) に比例する :

$$\begin{aligned} P_n &\propto W_B(E_T - E_n, V_T - V) \\ &= \exp \left[\frac{1}{k_B} S_B(E_T - E_n, V_T - V) \right]. \end{aligned} \quad (10.20)$$

ここで、熱浴は部分系 A よりもずっと大きく、 $E_T \gg E_n, V_T \gg V$ として、 S_B をテーラー展開すると、

$$\begin{aligned} S_B(E_T - E_n, V_T - V) &\approx S_B(E_T, V_T) + \left. \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right|_{\substack{E_B=E_T \\ V_B=V_T}} (-E_n) + \left. \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right|_{\substack{E_B=E_T \\ V_B=V_T}} (-V) \\ &= S_B(E_T, V_T) - \frac{1}{T} E_n - \frac{P}{T} V \end{aligned}$$

となる。ここで、 T および P は熱浴の温度と圧力

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right|_{\substack{E_B=E_T \\ V_B=V_T}}, \quad \frac{P}{T} = \left. \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right|_{\substack{E_B=E_T \\ V_B=V_T}}$$

である。

これより、式 (10.1) を得る。

第11章 多粒子系の量子状態： フェルミ分布とボース 分布

量子力学によると、粒子にはフェルミ粒子とボース粒子の2種類の粒子が存在し、それらが多数集まった系の統計的振る舞いは非常に異なる。一粒子状態の占有確率は、それぞれフェルミ分布、ボース分布と呼ばれる分布に従う。

11.1 多粒子系の量子状態

量子力学による系の記述には、古典力学と比べて大きく異なる点が3つある：

1. 系の定常状態やそのエネルギーが不連続に分布する。
2. 同種粒子が区別できない。
3. 粒子にスピンと呼ばれる内部自由度が存在する。

これらの特徴のうち、1については量子状態数や分配関数の扱いなどで、既にこれまで用いてきたが、後の2つについてはまだ触れていない。

11.1.1 区別できない同種粒子

電子や原子、分子などの基本的な粒子は、質量や電荷などの性質がまったく同じなので、同種粒子同士は区別できない。このことは古典力学的でも量子力学でも同様である。しかし、区別できないということの意味は、両者で非常に異なる。

即ち、古典力学では2つの電子が全く同じであっても、ある時点でどちらかを電子1、もう一つを電子2とすれば、それ以降、電子1と電子2が混乱することはない。即ち、同じ質量、同じ電荷を持った別の粒子として扱うことに原理的な困難はない。

ところが量子力学では、不確定性原理と連続観測の不可能性のために、ある時刻に観測された2つの電子と、その後に観測された2つの電子の、どちらがどちらに対応するのかを決める方法は、原理的に存在しない。このことから、同種の多粒子系を表す波動関数は任意の2つの粒子の交換に対して対称

$$\psi(x_2, x_1) = \psi(x_1, x_2) \quad (11.1)$$

または反対称

$$\psi(x_2, x_1) = -\psi(x_1, x_2) \quad (11.2)$$

でなければならないことが示されている。対称な波動関数で表される粒子をボース粒子 (*Boson*)、反対称な粒子をフェルミ粒子 (*Fermion*) という。

N 粒子系の波動関数の基底は、 N 個の一粒子波動関数の基底の積 (直積) から構成できる。ところが、同じ一粒子状態を含む直積を反対称化するとゼロになってしまうので、反対称化された波動関数は、すべて異なる一粒子状態の積からのみ構成されていることが分かる (2 粒子系の場合については 11.4 節を参照)。これは、

同種のフェルミ粒子は、2 個以上の粒子が同じ一粒子状態をとることができない

ことを意味している。これをパウリの排他原理 (*Pauli exclusion principle*)、またはパウリの排他律という。それに対して、対称化された波動関数にはそのような制限がないので、ボース粒子はいくつでも同じ一粒子状態をとることができる。

11.1.2 スピン内部自由度

相対論的な量子力学では、粒子にスピン角運動量という内部自由度が自然に現れ、その大きさ S は \hbar を単位に整数 ($S = 0, 1, \dots$) または半整数 ($S = 1/2, 3/2, \dots$) になることが示される。更に、量子場の理論から、整数スピンを持つ粒子はボース粒子、半整数スピンを持つ粒子はフェルミ粒子であることが示され、粒子のスピンと統計性の間に簡単な関係がある。

代表的な例としては、電子は $S = 1/2$ でフェルミ粒子、光子は $S = 1$ のボース粒子である。電子や光子のような素粒子に限らず、陽子や中性子、更に、原子核や原子のように、複数の基本粒子から構成された複合粒子の場合も、構成粒子のスピン合計が整数か半整数かによって、それぞれボース粒子あるいはフェルミ粒子として振る舞う。例えば、陽子や中性子、 ${}^3\text{He}$ は $S = 1/2$ のフェルミ粒子、パイ中間子や ${}^4\text{He}$ は $S = 0$ のボース粒子のように振る舞う。

11.2 量子状態の占有数表示

既に述べたように、多粒子系の波動関数の基底として、一粒子状態の基底の直積を対称化あるいは反対称化したものをとることができる。そのようにして得られた基底の波動関数は、その中に各一粒子状態がいくつ含まれるかという数で特徴づけられる。即ち、 i 番目の一粒子状態が含まれる数 n_i の組で多粒子状態の基底が表される。既に述べたように、フェルミ粒子を表す反対称化された基底の場合には、 n_i はゼロか 1 のどちらかに限られるが、ボース粒子を表す対称化された基底では n_i はゼロまた

は任意の正の整数値をとる。このように多粒子系の基底を、それに含まれる一粒子状態の数の集合

$$(n_0, n_1, n_2, n_3, \dots), \quad \begin{cases} n_i = 0, 1 & \text{(Fermion)} \\ n_i = 0, 1, 2, 3, \dots & \text{(Boson)} \end{cases}$$

で表す方法を、占有数表示 (*occupation-number representation*) と言う。相互作用が弱い場合には、 i 番目の一粒子状態のエネルギー固有値を e_i として、全系の粒子数 N とエネルギー E は

$$N = \sum_i n_i, \quad E = \sum_i e_i n_i$$

と表される。

11.3 フェルミ分布とボース分布

スピンが半整数のフェルミ粒子が従う統計則をフェルミ統計、整数のボース粒子が従う統計則をボース統計と言う。それぞれの場合の統計法則を見てみる。

11.3.1 一粒子状態の占有確率

弱く相互作用する区別できない粒子を N 個含む孤立系を考える。粒子数 N は非常に大きいとして、系全体に対して等確率の原理、即ち小正準集団を考える。その小正準集団からある状態を任意に選んだとする。その状態を記述する波動関数の中の特定の一粒子状態に注目し、占有数表示でその状態の占有数がある値 n になる確率を求めよう。

注目している一粒子状態を部分系と見なし、それ以外の部分を熱浴・粒子源 (環境) とすると、系の状態の出現確率は小正準集団に従う。系の状態はその一粒子状態の占有粒子数 n で区別される。注目している一粒子状態のエネルギー固有値を e とすると、状態 n の“系のエネルギー”は ne 、粒子数は n なので、確率 P_n は式 (9.11) より

$$P_n \propto \exp \left[-\frac{n(e - \mu)}{k_B T} \right] \quad (11.3)$$

で与えられる。但し、環境の温度を T 、化学ポテンシャルを μ とした。占有粒子数 n の取りうる値は

$$n = \begin{cases} 0, 1 & \text{Fermion} \\ 0, 1, 2, 3, \dots & \text{Boson} \end{cases} \quad (11.4)$$

である。

11.3.2 平均占有数

一粒子状態の平均占有数は、粒子の種類に従って、フェルミ分布あるいはボース分布と呼ばれる。

フェルミ分布： 占有数 n はゼロまたは 1 なので、大分配関数は

$$\Xi = 1 + e^{-\beta(e-\mu)}$$

で与えられ、平均占有粒子数は

$$\begin{aligned} \langle n \rangle &= 0 \cdot P_0 + 1 \cdot P_1 = \frac{e^{-\beta(e-\mu)}}{1 + e^{-\beta(e-\mu)}} \\ &= \frac{1}{e^{\beta(e-\mu)} + 1} \equiv f_F(e) \end{aligned} \quad (11.5)$$

となる。これをフェルミ分布関数 (*Fermi distribution function*) とよぶ。

ボース分布： 同様に大分配関数は

$$\Xi = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n(e-\mu)} = \frac{1}{1 - e^{-\beta(e-\mu)}}$$

で与えられるので、平均占有粒子数は、式 (9.13) を用いて

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n \cdot P_n = k_B T \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \Xi = \frac{1}{e^{\beta(e-\mu)} - 1} \equiv f_B(e) \quad (11.6)$$

となる。これはボース分布関数 (*Bose distribution function*) と呼ばれる。

11.3.3 化学ポテンシャル

全粒子数が N の系を考えている場合、化学ポテンシャル μ は、全粒子数が N である条件から温度 T の関数として決められる。即ち、 i 番目の一粒子状態 (エネルギー ϵ_i) の平均占有粒子数を $\langle n_i \rangle$ とすると、

$$\sum_i \langle n_i \rangle = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1} = N \quad (11.7)$$

を満たすように、温度 T と化学ポテンシャル μ が関係づけられる。一般に、温度が高いと大きな一粒子エネルギー ϵ_i を持つ状態にも粒子が占有

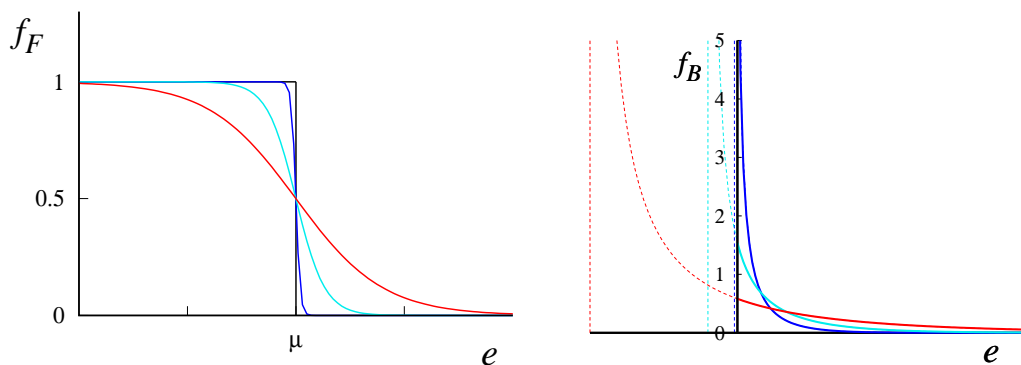


図 11.1: いくつかの温度でのフェルミ分布関数 $f_F(e)$ (左) とボース分布関数 $f_B(e)$ (右). 化学ポテンシャル μ は一般に温度の減少関数であるが、左図では μ を一定としている。

するようになるため、一つ一つの一粒子状態の占有数は小さくならなければならない。つまり、化学ポテンシャル μ は温度 T の関数として減少関数であることが分かる¹。

フェルミ粒子系では $e = \mu$ でいつも $\langle n \rangle = 1/2$ となり、低温では $e < \mu$ のとき $\langle n \rangle \approx 1$ 、 $e > \mu$ のとき $\langle n \rangle \approx 0$ となる。一方、ボース粒子系では $e < \mu$ の e に対して $f_B(e) < 0$ となるので、相互作用しないボース粒子系の化学ポテンシャル μ は、最低の一粒子エネルギーよりも小さな値を取らなければならないことが分かる。

11.3.4 低温および高温での状態

温度が低い極限では粒子はなるべくエネルギーの小さな状態を占有しようとする。その結果、 $T = 0$ では、ボース粒子の場合には最低エネルギー状態を全ての粒子が占有する。一方、フェルミ粒子では一つの状態を占有できる粒子は1個のため、化学ポテンシャル μ 以下のエネルギーの一粒子状態が1つの粒子によって占有され、それ以上の状態は空となる。

それに対して、高温では多くの一粒子状態 i に粒子が分布するため、全粒子数が一定の条件 (11.7) を満たすためには、各一粒子状態の平均占有数は小さくなり、十分高温ではすべての状態 i に対して

$$\langle n_i \rangle \ll 1 \quad (11.8)$$

となる。即ち、化学ポテンシャル μ が小さな値 (大きな負の値) になり、すべての ϵ_i に対して $e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \gg 1$ となる。つまり、フェルミ分布でもボース分布でも

$$\langle n \rangle \approx e^{-\beta(e - \mu)} \quad (11.9)$$

のように、ボルツマン分布関数 (*Boltzmann distribution function*)、即ち、古典統計力学に従う気体分子の分布関数によって近似される²。

11.4 付録：2粒子系の量子状態

多粒子系の量子状態のもっとも簡単な例として、2粒子系を考える。その準備として、まず1粒子系の量子力学の復習をする。

11.4.1 1粒子系の量子力学

1粒子系のハミルトニアンは

$$\hat{H}_0(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (11.10)$$

¹これは、ギブスの自由エネルギー $G = N\mu$ の温度微分が $\partial G / \partial T|_{P,N} = -S < 0$ より負であることからわかる。

²第5章の扱いは、各一粒子状態の平均占有数が1より十分小さいとしていたので、高温古典極限での取扱いである。そうでなければ、粒子が区別できないことは、単に因子 $1/N!$ で取り入れられない。

のように、粒子の位置 x とその微分演算子であらわされる。粒子の量子状態を表す波動関数 $\phi(x)$ は x の関数で、時間に依存しないシュレディンガー方程式

$$E\phi(x) = \hat{H}_0(x)\phi(x) \quad (11.11)$$

の解は固有値（固有エネルギー） E と固有関数（固有状態） $\phi(x)$ の組で与えられ、一般に、その組は無数個存在する：

$$(E_n, \phi_n(x)) : E_n\phi_n(x) = \hat{H}_0(x)\phi_n(x), \quad (n = 1, 2, 3, \dots). \quad (11.12)$$

物理的に意味のあるハミルトニアン $\hat{H}_0(x)$ の固有関数系 $\phi_n(x)$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) は完全系をなすと信じられており、任意の一粒子波動関数 $\phi(x)$ は固有関数の一次結合

$$\phi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n\phi_n(x) \quad (11.13)$$

であらわされる。

11.4.2 2粒子系の量子状態

2粒子系のハミルトニアンは

$$\begin{aligned} \hat{H}(x_1, x_2) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + V(x_1) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + V(x_2) + U(x_1 - x_2) \\ &= \hat{H}_0(x_1) + \hat{H}_0(x_2) + U(x_1 - x_2) \end{aligned} \quad (11.14)$$

のように、粒子1の位置 x_1 と粒子2の位置 x_2 、およびそれらの微分演算子であらわされる。ここで最後の $U(x_1 - x_2)$ は2つの粒子の間の相互作用を表す。2粒子状態を表す波動関数は2変数関数 $\phi(x_1, x_2)$ で与えられ、時間に依存しないシュレディンガー方程式は

$$E\phi(x_1, x_2) = \hat{H}(x_1, x_2)\phi(x_1, x_2) \quad (11.15)$$

と表される。

ここで2粒子波動関数 $\phi(x_1, x_2)$ を、 x_2 を定数として x_1 のみの関数とみると、一粒子ハミルトニアンの固有状態 $\phi_n(x)$ を用いて

$$\phi(x_1, x_2) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n(x_2)\phi_n(x_1) \quad (11.16)$$

のように展開できる。ここで $a_n(x_2)$ は展開係数であるが、 x_2 に依存する。さらに $a_n(x_2)$ を一粒子固有状態で

$$a_n(x_2) = \sum_{m=1}^{\infty} b_{n,m}\phi_m(x_2) \quad (11.17)$$

と展開できるので、結局、2粒子波動関数は一粒子固有状態の積を用いて

$$\phi(x_1, x_2) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} b_{n,m}\phi_n(x_1)\phi_m(x_2) \quad (11.18)$$

と展開できることがわかる。即ち、2粒子波動関数の基底関数として一粒子ハミルトニアン³の固有状態の積

$$\phi_n(x_1)\phi_m(x_2) \quad (n, m = 1, 2, 3, \dots) \quad (11.19)$$

を用いることができる³。

一般に固有状態の積 (11.19) は2粒子ハミルトニアン (11.14) の固有状態ではない。しかし、特に相互作用がない場合、 $U(x_1 - x_2) = 0$ 、即ち、

$$\hat{H}(x_1, x_2) = \hat{H}_0(x_1) + \hat{H}_0(x_2) \quad (11.20)$$

の場合には、(11.19) は固有関数となり、その固有値は $E_n + E_m$ である：

$$(E_n + E_m)\phi_n(x_1)\phi_m(x_2) = (\hat{H}_0(x_1) + \hat{H}_0(x_2))\phi_n(x_1)\phi_m(x_2). \quad (11.21)$$

問題 11.1 式 (11.21) を示せ。

ヒント：一粒子ハミルトニアンの固有値方程式 (11.12) を用いよ。

11.4.3 同種2粒子系の量子状態

同種粒子2つからなる系を考える。2つの粒子は全く区別がつかないので、量子状態 $\phi(x_1, x_2)$ に対して、粒子1と粒子2を入れ替えた状態 $\phi(x_2, x_1)$ は物理的に同じ状態でなければならない。このことから、2粒子の波動関数 $\phi(x_1, x_2)$ は

$$\phi(x_1, x_2) = +\phi(x_2, x_1) \quad (11.22)$$

または

$$\phi(x_1, x_2) = -\phi(x_2, x_1) \quad (11.23)$$

を満たさなければならないことが分かる。前者の条件を満たす粒子をボース粒子 (*Boson*)、後者を満たす粒子をフェルミ粒子 (*Fermion*) という。

ボース粒子の波動関数 式 (11.22) に、2粒子波動関数の展開式 (11.18) を代入すると

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} b_{n,m} \phi_n(x_1)\phi_m(x_2) &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} b_{n,m} \phi_n(x_2)\phi_m(x_1) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} b_{m,n} \phi_m(x_2)\phi_n(x_1) \end{aligned} \quad (11.24)$$

をえる。但し、最後の等式では和の変数 n と m を入れ替えた。これより、2粒子波動関数の展開係数は、条件

$$b_{n,m} = b_{m,n} \quad (11.25)$$

³ この議論は相互作用の有無と関係がない。即ち、相互作用があっても、式 (11.19) のような1粒子固有関数の積を、多粒子系の波動関数の基底ととれることに注意。その場合はもちろん、基底関数 (11.19) はハミルトニアン (11.14) の固有関数ではない。

を満たさなければならないことがわかる。これを用いて、展開式(11.18)は

$$\begin{aligned}\phi(x_1, x_2) &= \sum_{n=1}^{\infty} b_{n,n} \phi_n(x_1) \phi_n(x_2) \\ &\quad + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=n+1}^{\infty} b_{n,m} \left(\phi_n(x_1) \phi_m(x_2) + \phi_n(x_2) \phi_m(x_1) \right) \quad (11.26)\end{aligned}$$

となる。即ち、同種 2 ボース粒子系の基底関数は

$$\phi_n(x_1) \phi_n(x_2), \quad \left(\phi_n(x_1) \phi_m(x_2) + \phi_n(x_2) \phi_m(x_1) \right) \quad (11.27)$$

となる。最初の状態は 2 つの粒子とも 1 粒子状態 n をとった 2 粒子状態、2 番目の状態は 2 つの粒子が状態 n と状態 m をとっている 2 粒子状態をあらわす。

フェルミ粒子の波動関数 式(11.23)の場合には、2 粒子波動関数の展開式(11.18)を代入すると

$$\begin{aligned}\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} b_{n,m} \phi_n(x_1) \phi_m(x_2) &= - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} b_{n,m} \phi_n(x_2) \phi_m(x_1) \\ &= - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} b_{m,n} \phi_m(x_2) \phi_n(x_1) \quad (11.28)\end{aligned}$$

となるので、2 粒子波動関数の展開係数は、条件

$$b_{n,n} = 0, \quad b_{n,m} = -b_{m,n}; \quad (n \neq m) \quad (11.29)$$

を満たさなければならない。これより、(11.18)は

$$\phi(x_1, x_2) = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=n+1}^{\infty} b_{n,m} \left(\phi_n(x_1) \phi_m(x_2) - \phi_n(x_2) \phi_m(x_1) \right) \quad (11.30)$$

となる。即ち、同種 2 フェルミ粒子系の基底関数は

$$\left(\phi_n(x_1) \phi_m(x_2) - \phi_n(x_2) \phi_m(x_1) \right); \quad (n \neq m) \quad (11.31)$$

となり、2 つのフェルミ粒子が同じ一粒子状態を占められないことが分かる⁴。

⁴ 式(11.31)は行列式を用いて $\begin{vmatrix} \phi_n(x_1) & \phi_m(x_1) \\ \phi_n(x_2) & \phi_m(x_2) \end{vmatrix}$ と表される。一般に、 N 個の同種フェルミ粒子系の基底関数は、スレーター行列式と呼ばれる、 N 変数による N 個の 1 粒子基底関数からなる $N \times N$ 行列式で与えられる。

第12章 力学から統計力学へ— 非平衡統計力学入門

これまでは、系を記述する統計集団の時間変化について問題にしてこなかった。この章では、統計集団の中の個々の状態が力学法則に従って時間発展する結果、統計集団を記述する分布関数やそれによる平均量が、どのように時間変化するかを議論する。古典力学による記述と、量子力学による記述について、それぞれ見てゆく。

12.1 古典力学

古典力学に従う N 粒子系の時間発展は、構成粒子の質点のニュートンの運動方程式、即ち位置 \mathbf{q}_i ($i = 1, 2, \dots, N$) の2階微分方程式

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{q}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i = - \frac{\partial V(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)}{\partial \mathbf{q}_i}$$

で与えられる。

12.1.1 解析力学

このニュートンの運動方程式は、位置 \mathbf{q}_i と運動量 \mathbf{p}_i の1階微分方程式の組

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} = \{\mathbf{q}_i, \mathcal{H}\} \quad (12.1)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}_i} = \{\mathbf{p}_i, \mathcal{H}\} \quad (12.2)$$

によって表されることは容易に確かめられる。ここで、 \mathcal{H} は系のハミルトニアン

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N),$$

$\{A, B\}$ はポアソンの括弧式

$$\{A, B\} \equiv \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial A}{\partial \mathbf{q}_i} \cdot \frac{\partial B}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \frac{\partial B}{\partial \mathbf{q}_i} \right) \quad (12.3)$$

である。

式(12.1)と(12.2)はハミルトンの正準方程式と呼ばれている。このような定式化を、通常的位置と運動量から拡張して、一般化座標と一般化運動量を用いた理論的枠組みは解析力学と呼ばれ、古典力学のもっとも美しい理論体系である。

12.1.2 位相空間

これらの記述から、 N 粒子系の状態は各粒子の位置と運動量の組、

$$(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i), \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

即ち $6N$ 個の変数によって指定されることが分かる。これらの変数を座標とする $6N$ 次元空間を位相空間といい、 N 粒子系の状態を指定するその中の一点を代表点という。統計力学を記述するアンサンブルは代表点の集合として表され、その分布関数 $f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ によって記述される¹。物理量は $A = A(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ のように \mathbf{q} と \mathbf{p} の関数として与えられ、物理量 A の時刻 t での期待値は、分布関数を用いて

$$\langle A \rangle_t = \int A(\mathbf{q}, \mathbf{p}) f(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{q} d\mathbf{p}$$

と表される。物理量自身の時間発展は、

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= \frac{\partial A}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{d\mathbf{q}}{dt} + \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \frac{\partial A}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}} \\ &= \{A, \mathcal{H}\} \end{aligned} \quad (12.4)$$

のように、ポアソンの括弧式を用いて表される。

12.1.3 Liouville の定理

古典統計力学を議論する上で、次の Liouville の定理が重要である。

Liouville の定理：位相空間の任意の部分の体積は、運動方程式に従って時間発展しても変化しない。

証明：まず、位相空間全体を座標空間とみなす。そして、その各点 (\mathbf{q}, \mathbf{p}) が運動方程式によってどう移動するかを示す、“速度場” $\mathbf{v} \equiv (\dot{\mathbf{q}}, \dot{\mathbf{p}})$ を考える。この速度場は、いわば、川の水の流れのようなもので、代表点はこの流れの流線に沿って移動する。

位相空間の任意の部分が運動方程式に従って移動したときにその体積が変化しないということは、この“流体”が非圧縮性で、また流れに湧き出しも吸い込みもないということに対応

¹分布関数 f は N 個の位置と運動量の組の関数 $f(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_N, t)$ である。以下、 N 個の位置と運動量の変数の組 $(\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_N)$ を略して (\mathbf{q}, \mathbf{p}) と書く。

する。これは、速度場の発散がゼロ $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ であることを示せばよい。

これは、解析力学の正準方程式 (12.1) と (12.2) を用いると、以下のように簡単に示せる：

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = \sum_i \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = \sum_i \left(\frac{\partial}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial}{\partial p_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \right) = 0$$

証明終

この定理の重要な帰結として、代表点の分布関数の Lagrange 微分はゼロ

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad (12.5)$$

が導かれる。即ち、“流体” は非圧縮なので

どの代表点に乗って見ても、まわりの代表点の密度は時間がたっても変化しない

ということである。Lagrange 微分は、今の場合

$$\begin{aligned} \frac{df}{dt} &= \frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{d\mathbf{q}}{dt} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{d\mathbf{p}}{dt} \\ &= \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{q}} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \cdot \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{q}} \end{aligned}$$

と表されるので、式 (12.5) はポアソン括弧式 (12.3) を用いて

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\{f, \mathcal{H}\} \quad (12.6)$$

と表される。この式は、物理量に対する時間発展方程式 (12.4) に似ているが、符号が逆になっていることに注意。

問題 12.1 代表点が保存する（消滅も生成もしない）ことを表す連続の式

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0; \quad \mathbf{j} \equiv \mathbf{v}f$$

を用いて、 $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ より式 (12.5) を導け。ただし、 \mathbf{j} は代表点の流束を表す。

12.1.4 正準分布

正準分布は

$$f_{\text{can}} = \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}}; \quad Z = \int e^{-\beta \mathcal{H}} d\mathbf{q}d\mathbf{p}$$

で与えられるが、その時間発展は

$$\frac{\partial f_{\text{can}}}{\partial t} = -\{f_{\text{can}}, \mathcal{H}\} = -\frac{1}{Z} \{e^{-\beta \mathcal{H}}, \mathcal{H}\} = 0 \quad (12.7)$$

と計算でき、正準分布は時間変化しないことが容易に確かめられる。

問題 12.2 式 (12.7) を示せ。

問題 12.3 代表点は保存するので、その“流束”密度を $\mathbf{j} \equiv f\mathbf{v}$ と定義すると、分布関数は連続の式

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (12.8)$$

を満たす。ここで \mathbf{v} および ∇ は、すでに定義した位相空間における速度場およびナブラである。これから式 (12.6) が導かれることを示せ。

12.2 量子力学

量子力学では状態は波動関数 $\phi(x, t)$ で表され、その時間発展は Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}\phi(x, t) \quad (12.9)$$

で与えられる。物理量 A を観測すると、状態 ϕ が物理量を表す演算子 \hat{A} の固有状態でない限り、その結果は確率的で、期待値 $\langle A \rangle_\phi$ は

$$\langle A \rangle_\phi = \int \phi^*(x, t) \hat{A} \phi(x, t) dx \quad (12.10)$$

で与えられる。

12.2.1 量子力学のブラケット表示

量子力学における波動関数とそれに作用する演算子は、数学的には線形空間をなし、それぞれ（無限次元の）ベクトルと行列で表すことができる。即ち、波動関数 $\phi(x)$ とその複素共役 $\phi^*(x)$ に対して、

$$\phi(x) \leftrightarrow \begin{pmatrix} \phi(x_1) \\ \phi(x_2) \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} \leftrightarrow |\phi\rangle, \quad (12.11)$$

$$\phi^*(x) \leftrightarrow (\phi^*(x_1), \phi^*(x_2), \phi^*(x_3), \dots) \leftrightarrow \langle \phi| \quad (12.12)$$

のような対応を考え、それぞれ縦ベクトルと横ベクトルとみなせる。これらのベクトルを Dirac はケットベクトル $|\phi\rangle$ およびブラベクトル $\langle \phi|$ と呼び、以下のような便利な表記法を工夫した。

ブラベクトルは必ず左から、ケットベクトルは右から作用する。2つのベクトルの内積は必ずブラベクトルとケットベクトルの間でとり、

$$\langle \psi| \phi \rangle \equiv \int \psi^*(x) \phi(x) dx \quad (12.13)$$

と定義する。式 (12.9) に対応して、波動関数を表すケットベクトルは Schrödinger 方程式

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\phi(t)\rangle = \hat{\mathcal{H}} |\phi(t)\rangle \quad (12.14)$$

に従うが、その転置共役 (エルミート共役) であるブラベクトルは

$$-i\hbar \frac{d}{dt} \langle \phi(t) | = \langle \phi(t) | \hat{\mathcal{H}} \quad (12.15)$$

に従う。物理量の期待値は、ブラケットベクトルを用いると

$$\langle A \rangle_\phi = \langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle \quad (12.16)$$

と表される。

また、正規完全直交関数系 $\{u_i(x)\}$ に対して成り立つ関係式

$$\sum_i u_i(x) u_i^*(y) = \delta(x - y) \quad (12.17)$$

は、ブラケット表示では

$$\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = 1 \quad (12.18)$$

となる。

12.2.2 純粋状態と混合状態

波動関数であらわされる量子力学的な状態を純粋状態 (*pure state*) と呼ぶ。これに対して、複数の量子状態とそれらに対する確率 (統計的重み) によって記述されるような状態を混合状態 (*mixed state*) という。

例えば、

$$c_1 |\psi_1\rangle + c_2 |\psi_2\rangle \equiv |\psi\rangle$$

であらわされる状態は、 $|\psi_1\rangle$ と $|\psi_2\rangle$ の重ね合わせ状態であるが、それは $|\psi\rangle$ という一つの波動関数で記述される純粋状態である。それに対して、統計集団が表しているのは混合状態である。混合状態を数学的に表現するために、次の節で説明する密度演算子が用いられる。

12.2.3 密度演算子

今、量子状態とその確率が $(|\phi_i\rangle, w_i)$ で与えられる混合状態を考える。この混合状態を記述する密度演算子 (*density operator*) を

$$\hat{\rho} \equiv \sum_i |\phi_i\rangle w_i \langle \phi_i| \quad (12.19)$$

で定義する²。ただし、 w_i は

$$w_i \in [0, 1], \quad \sum_i w_i = 1 \quad (12.20)$$

を満たす実数の集合である。量子統計力学において密度演算子は、古典統計力学における分布関数の役割を果たす。このことを以下に見てゆく。

²密度演算子を行列表示したものを密度行列という。

このような混合状態に対して物理量 A の観測結果したときの結果には、量子力学確率と統計力学的確率の2つの確率が共存しているので、その期待値の計算には2種類の平均が必要である：

$$\langle A \rangle = \sum_i w_i \langle A \rangle_{\phi_i}.$$

これに式 (12.16) と (12.18) を用いると以下のように変形できる：

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_i w_i \langle A \rangle_{\phi_i} = \sum_i w_i \langle \phi_i | \hat{A} | \phi_i \rangle \\ &= \sum_i w_i \langle \phi_i | \hat{A} \left(\sum_j |u_j\rangle \langle u_j| \right) | \phi_i \rangle \\ &= \sum_i \sum_j w_i \langle \phi_i | \hat{A} | u_j \rangle \langle u_j | \phi_i \rangle = \sum_j \sum_i \langle u_j | \phi_i \rangle w_i \langle \phi_i | \hat{A} | u_j \rangle \\ &= \sum_j \langle u_j | \left(\sum_i | \phi_i \rangle w_i \langle \phi_i | \right) \hat{A} | u_j \rangle. \end{aligned}$$

これは密度演算子を用いると

$$\langle A \rangle = \sum_j \langle u_j | \hat{\rho} \hat{A} | u_j \rangle = \text{Tr} [\hat{\rho} \hat{A}] \quad (12.21)$$

と表される。Tr はトレース (跡) と呼び、対角和をとることを表す³。

密度演算子の時間発展は式 (12.14) および (12.15) を用いると

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) &= \sum_i \left(i\hbar \frac{d}{dt} | \phi_i \rangle \right) w_i \langle \phi_i | + \sum_i | \phi_i \rangle w_i \left(i\hbar \frac{d}{dt} \langle \phi_i | \right) \\ &= \sum_i \hat{\mathcal{H}} | \phi_i \rangle w_i \langle \phi_i | - \sum_i | \phi_i \rangle w_i \langle \phi_i | \hat{\mathcal{H}} \\ &= \hat{\mathcal{H}} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{\mathcal{H}} \end{aligned}$$

となるので、密度演算子の時間発展方程式として、

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = -[\hat{\rho}(t), \hat{\mathcal{H}}] \quad (12.22)$$

を得る。これは、Heisenberg 描像における物理量 O の時間発展方程式 (Heisenberg 方程式)

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{O} = [\hat{O}, \hat{\mathcal{H}}] \quad (12.23)$$

の符号を変えたものになっている。

問題 12.4 式 (12.19) と (12.20) で定義される密度演算子 $\hat{\rho}$ は $\text{Tr}[\hat{\rho}] = 1$ を満たすことを示せ。[注意] $| \phi_i \rangle$ は規格化されているが正規直交系である必要はない。

³ 演算子 \hat{B} の基底 $\{|u_i\rangle\}$ による行列成分は $B_{i,j} = \langle u_i | \hat{B} | u_j \rangle$ と与えられるので、 $\sum_j \langle u_j | \hat{B} | u_j \rangle$ は行列 $\{B_{i,j}\}$ の対角和である。対角和は基底の取り方によらないので、行列ではなく演算子を用いて $\text{Tr}[\hat{B}]$ と表す。

純粋状態に対する密度演算子

例えば、 $w_1 = 1$ で他の $w_i = 0$ ($i \neq 1$) とすると、系は $|\phi_1\rangle$ にあるということなので、純粋状態にある。その場合の密度演算子 (12.19) を書くと

$$\hat{\rho} = |\phi_1\rangle \langle \phi_1|$$

となる。これは

$$\hat{\rho}\hat{\rho} = |\phi_1\rangle \langle \phi_1| \phi_1 \langle \phi_1| = |\phi_1\rangle \langle \phi_1| = \hat{\rho}$$

を満たす。このように、自分自身との積が自分自身に戻る演算子、即ち

$$\hat{P}\hat{P} = \hat{P} \quad (12.24)$$

を満たす演算子を射影演算子という。

純粋状態に対応する密度演算子は射影演算子となる。逆に、密度演算子 (12.19) が射影演算子の条件 (12.24) を満たす場合には純粋状態を表す⁴。

問題 12.5 射影演算子の条件 (12.24) を満たす密度演算子が純粋状態を表すことを示せ。ヒント： w_i が一つだけ1で、他はゼロであることを示せばよい。

12.2.4 正準集団を表す密度演算子

正準集団では、エネルギー E の量子状態 $|E\rangle$ (ハミルトニアン \hat{H} の固有状態) の出現確率は $e^{-\beta E}/Z$ で与えられるので、正準集団を表す密度演算子 $\hat{\rho}_{\text{can}}$ は

$$\hat{\rho}_{\text{can}} = \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} |E_i\rangle \langle E_i|; \quad Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (12.25)$$

となる。これはハミルトニアン \hat{H} を用いると

$$\hat{\rho}_{\text{can}} = \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z}; \quad Z = \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{H}} \right] \quad (12.26)$$

と表される。 $\hat{\rho}_{\text{can}}$ の満たす時間発展方程式は、式 (12.22) より、

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho}_{\text{can}} = -[\hat{\rho}_{\text{can}}, \hat{H}] = 0 \quad (12.27)$$

となる。即ち、正準集団を表す密度演算子は時間変化しない。正準集団は熱力学的な平衡状態を表すので、これは当然の結果ではある。

問題 12.6 演算子 (12.25) が演算子の関数 (12.26) で表されることを示せ。ヒント：演算子 \hat{A} の関数 $f(\hat{A})$ は、関数 $f(x)$ のテーラー展開

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(0) x^n$$

⁴注意：射影演算子がすべて密度演算子になるわけではない。例えば、 $\hat{P} = |e_1\rangle \langle e_1| + |e_2\rangle \langle e_2|$ は式 (12.24) を満たし、射影演算子であるが、 $\text{Tr} \hat{P} = 2$ となり、式 (12.20) を満たさないで密度演算子ではない。

を用いて

$$f(\hat{A}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} f^{(n)}(0) \hat{A}^n$$

と定義される。

問題 12.7 式 (12.27) を示せ。

統計集団 (アンサンブル) のまとめ

統計集団	マイクロカノニカル 小正準集団	カノニカル 正準集団	グランドカノニカル 大正準集団	TP 集団
系が環境とやりとりする物理量	なし (孤立系)	エネルギー	エネルギーと粒子	エネルギーと体積
パラメタ (*)	(E, V, N)	$T, (V, N)$	$T, (V, \mu)$	$T, P, (N)$
確率	ボルツマン因子			
$P_n =$	$\frac{1}{W(E, V, N)}$	$\frac{e^{-E_n(V, N)/k_B T}}{Z(T, V, N)}$	$\frac{e^{-(E_n(V, N) - N\mu)/k_B T}}{\Xi(T, V, \mu)}$	$\frac{e^{-(E_n(V, N) + PV)/k_B T}}{Y(T, P, N)}$
規格化因子	状態数	分配関数	大分配関数	$T - P$ 分配関数
	$W(E, V, N)$	$Z(T, V, N) = \sum_n e^{-E_n(V, N)/k_B T}$	$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_n e^{-(E_n(V, N) - N\mu)/k_B T}$ $= \sum_{N=0}^{\infty} e^{N\mu/k_B T} Z(T, V, N)$	$Y(T, P, N) = \int_0^{\infty} dV \sum_n e^{-(E_n(V, N) + PV)/k_B T}$ $= \int_0^{\infty} dV e^{-PV/k_B T} Z(T, V, N)$
熱力学関数	エントロピー ボルツマンの式	ヘルムホルツの自由エネルギー		ギブスの自由エネルギー
	$S(E, V, N) = k_B \ln W$	$F(T, V, N) = -k_B T \ln Z$	$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi$ $= -VP(T, \mu)$	$G(T, P, N) = -k_B T \ln Y$ $= N\mu(T, P)$

(*) 統計集団を特徴づけるパラメタ。ただし、括弧内は系のパラメタ、括弧外は環境のパラメタ。