

熱統計物理学入門 : アンサンブル理論から化学平衡まで

著者	瀬川 新一
発行年	2020-03
URL	http://hdl.handle.net/10236/00028496

熱統計物理学入門

—アンサンブル理論から化学平衡まで—

関西学院大学・理工学部

2020年3月

名誉教授 瀬川 新一

はじめに：微視的世界の基礎物理学

現代科学は原子・分子論的物質像の上に構築されている。固体物理学や分子構造化学から生命の分子科学に至るまで、あらゆる分野において微視的世界の自然現象を扱って有用な科学技術が開拓されてきた。物理の立場から言うと、量子力学と熱統計物理学がその学問的基盤である。しかし、この分野は多くの理系学生が履修する基礎物理学の範囲に含まれないことが多い。そこで、微視的世界の物理学を学ぶ機会を拡充するため、基礎物理学の上級コースとして量子論と熱統計物理の入門編を準備し、数年前からその講義を行ってきた。本書は 15 週の講義で熱統計物理学の基本原則(アンサンブル理論)を学ぶためのテキストである。

熱統計物理学と熱力学の違いを考えてみよう。熱力学においては、系の巨視的状态を表す温度 T 、圧力 p 、体積 V 、内部エネルギー U 、エントロピー S という状態量の間になり立つ関係式を、精密な測定に基づいて確立された法則として「成り立っているもの」と考え、系の状態変化を考察する。例えば、理想気体の状態方程式、熱力学第 1 法則、第 2 法則などを成り立っているものとして、系の熱量変化、外部になした仕事、系のエントロピー変化などの熱力学過程を考察する。熱力学の法則はエネルギー変化が関与する数多くの自然現象から実証された確固たる関係式であるが、熱力学量の根底にある物理的実体、例えば「温度」とは、「熱エネルギー」とは、「エントロピー」とは何かを問い直すと多くの未知の問題が現れてきた。歴史的には、**Clausius, Maxwell, Boltzmann** という人たちが気体の熱的性質を気体分子の運動に関係付けて論じ始めた。それは原子構造に関する量子論の研究が始まる「ほんの少し前」のことである。なかでも **Boltzmann** は最も精力的にその研究に没頭し、確率論的運動学に基づく H 関数というエントロピーの表式を見出し、熱力学的不可逆現象に新しい物理学的解釈を与えた。物質の原子論的描像が明確になってくると、様々な熱力学的現象を原子・分子論的に考察することが不可避となってきた。気体分子運動論をさらに一般化して、系の微視的状态の統計集団を考察する方法を考案した **Gibbs** のアンサンブル理論の出現によって、さらに様々な物理系の原子・分子論的考察が可能になった。その結果、熱統計物理学と呼ばれる研究分野が誕生し、熱力学的状態量の間になり立つ関係式を、系を構成する原子や分子の微視的運動から理解しようとする学問となった。温度とは、圧力とは、物質の熱エネルギー

一とは、エントロピーとは、原子や分子の微視的な力学的運動とどのような関係にあるのだろうか。それらの量を熱統計力学的に定義すると、熱力学の第1法則も理想気体の状態方程式も必然的な結果として成り立つことが証明される。理想気体のエントロピーも、粒子数濃度や温度の関数として理論的に導き出せる。それが熱統計物理学という学問の原点である。

微視的な構成粒子の力学、量子力学的振る舞いの結果、熱力学的状態量との関係が「なぜそうなるのか」を明らかにしようと、多くの系で具体的に研究が行われてきた。莫大な数の粒子からなる巨視的な系の状態量が、温度 T の関数として簡単な関係式で表されるという経験的法則が多く知られている。例えば、理想気体の状態方程式は $p = nk_B T$ である（ p は圧力、 n は粒子数濃度）。磁性体の状態方程式であるキュリーの法則は m を要素スピンの磁気モーメント、 M を磁化として、 $M = (nm^2/k_B T)B$ と表される（他の記号の意味は第2章を参照）。また、温度 T で熱平衡状態にある空洞輻射のエネルギー密度 u は、 $u = (\pi^2 k_B^4 / 15 \hbar^3 c^3) T^4$ である（第3章参照）。個々の粒子は様々な微視的状态にあって多粒子系の状態は極めて複雑であるが、アンサンブル平均することによって上記のような簡単な状態方程式が得られる。本書では以下のような問題を取り上げて、熱統計物理学の有効性を確かめてみる。

理想気体の状態方程式、比熱、エントロピー、熱力学の第1法則など。

磁性体の磁化と磁化率：キュリーの法則（2価スピン系の状態方程式）。

黒体輻射の法則：ステファン-ボルツマンの法則（フォトンの物性）。

固体の比熱：デュロン-プティの法則、デバイの T^3 則（フォノンの物性）。

化学ポテンシャル：拡散的平衡状態、量子理想気体の軌道の分布関数。

ギブスの自由エネルギー：多成分混合系の化学平衡。

最初に、統計集団（アンサンブル）とは何か、また、その状態多重度関数とは何かを考えることから始めよう。

目 次

はじめに

第1章 閉じた系の状態多重度：ミクロカノニカル集団

§1 系の量子状態	2
§2 2 価スピン系の多重度関数	4
§3 スターリング近似とガウス分布	6
§4 モデル系の状態多重度関数	8

第2章 エントロピーと温度

§5 基本仮定（等重率の原理）	12
§6 熱的に接触した複合系の最も確からしい状態	13
§7 熱平衡状態	16
§8 温度、エントロピーの定義	17
§9 ミクロカノニカル集団における物理量のアンサンブル平均	19

第3章 カノニカル集団

§10 ボルツマン因子	22
§11 分配関数と系のエネルギーの熱平均値	24
§12 熱力学関数	25
§13 分配関数 Z から自由エネルギーを求める	28
§14 カノニカル集団の例	29
§15 プランク分布関数：フォトンの数の熱平均値	34
§16 固体の格子振動：フォノンの数の熱平均値	35

第4章 化学ポテンシャルとギブス因子

§17 拡散的接触と化学ポテンシャル	38
§18 理想気体の化学ポテンシャル	39
§19 粒子数も変化するときの熱力学の恒等式	42
§20 ギブス因子と大分配関数：グランドカノニカル集団	43

第5章 フェルミ気体とボーズ気体

§21 量子気体の軌道の分布関数	48
§22 軌道の分布関数の古典極限	50
§23 内部自由度をもつ理想気体の化学ポテンシャル	52

第6章 ギブスの自由エネルギーと化学平衡

§24 ギブスの自由エネルギー	54
§25 化学平衡	56

おわりに	59
------	----

付録

第1章 閉じた系の状態多重度：ミクロカノニカル集団

アンサンブル理論：断熱壁で囲まれて熱の出入りがなく粒子数も体積も一定の系を考える。そのような系を「閉じた系」とか孤立系といい、系のエネルギーが一定となる。エネルギーが同じ値をとっていても系には様々な微視的状态が存在する。例えば、エネルギー保存が成り立っている多数の粒子から成る力学系においては、個々の粒子の運動量やエネルギーは粒子間の弾性衝突によって様々に変化するが、系全体としてのエネルギーは一定に保たれている。気体分子の運動を計算機シミュレーションした結果によると、最初、全ての同種粒子が同じ速さで様々な方向に運動していたとしても、粒子間の弾性衝突を繰り返すうちに、粒子の速度は様々な値をとって分布し次第に一定の分布関数に収束する（Maxwell-Boltzmann の速度分布則）。系の巨視的な物理量は、平衡状態にある微視的状态の上で平均した値によって与えられる。しかし、物理量の平均値を計算すると言っても、微視的状态の数は膨大でかつ時々刻々変化するので、現実に行うことは不可能である。そこで、系に課された束縛条件を満足する「全ての微視的状态」を考え、それを系のアンサンブル（統計集団）と呼び、その「状態多重度」を用いて統計集団上の平均値を求めるという方法が見出された。上述のような孤立系に対する統計集団をミクロカノニカルアンサンブルと言う。系に許されたどんな微視的状态も同様に確からしい確率で実現するという「熱統計力学の基本仮定」に従って、2つの孤立系が熱的に接触したときに向かう熱平衡状態を考察すると、状態多重度関数を用いて「エントロピーや温度」という熱力学的状態量が定義できる。それを用いると、他の巨視的状态量（内部エネルギーや圧力）がアンサンブル上の平均値として求まり、温度の関数として表すことができる。それが熱統計力学の「アンサンブル理論」である。

次に、もっと一般的に適用可能な熱統計的手法としてカノニカル集団という考え方が導入された。温度が一定の大きな「熱だめ」と熱的に接触した系を考え、その複合系をミクロカノニカル集団として扱うことによって、ボルツマン因子という物理的意味の分かりやすい便利な量を導入することができる。すなわち、温度 T の熱だめと熱平衡状態にある系が存在するとき、系のエネルギーが ε となるような状態の実現確率はボルツマン因子 $e^{-\varepsilon/k_B T}$ に比例する。上述の Maxwell-Boltzmann の速度分布則は気体分子運動のカノニカルアンサンブルである。系がとり得るあらゆる状態に対して、そのボルツマ

ン因子の和（状態和）をとると、それが分配関数となり、それを用いて系のエネルギーや自由エネルギーという様々な熱力学関数が求まるという熱統計物理学の一般的方法論が確立した。これらについては第3章で詳しく考察する。

さらに、熱エネルギーの他に粒子の移動が許された系の熱的性質を考察するためには、グランドカノニカル集団というアンサンブルを考察する。2つの系が接触して熱的、拡散的平衡状態に達したとき、ボルツマン因子に対応するギブス因子が系の微視的状态の実現確率を表す。温度が熱エネルギーの移動を促すポテンシャルであったのと同様、化学ポテンシャルが粒子の移動・拡散を指定する重要な物理量として導入される。それは1粒子当たりのギブスの自由エネルギーである。化学反応による粒子数の変化を促し化学平衡の状態に導くのもこの化学ポテンシャルである。

このように、系が様々な微視的状态をとって分布するとき、その系の巨視的物理量を微視的状态の統計集団の上で平均（アンサンブル平均）して求める方法をアンサンブル理論という。それが熱統計物理学の基本的考え方である。はじめに、閉じた系の量子状態とその状態多重度関数の特徴を考察し、ミクロカノニカル集団による「熱統計物理学の基本原則」を学ぼう。

§1 系の量子状態

同種の多数の粒子から成る閉じた系の定常量子状態を考える。系のエネルギーは一定で、体積、粒子数も一定とする。このような系において、「許されうる全ての状態」の数（状態多重度）を計算することがこの章の課題である。粒子間の相互作用が無視できるほど弱い場合、多数の粒子は独立してそれぞれ1粒子のエネルギー一定量子状態にあると考えてよい。個々の粒子のエネルギーは様々な値をとり得るが、系全体としてのエネルギーは一定である。1個の粒子の量子状態はエネルギー一定の定常状態であるが、エネルギーが縮退した複数の異なる量子状態が存在する。系の微視的状态のアンサンブルを考える場合、1個の粒子の様々な量子状態は、同様に実現可能な「異なる状態」として考慮しなければならない。例えば、1個の自由粒子の量子状態を考えてみよう。

【例】箱に閉じ込められた1個の自由粒子

箱は一辺の長さ L の立方体とする。質量 M の自由粒子の定常量子状態は、下記の

ハミルトニアン \mathcal{H} を用いて、そのエネルギー一定常状態として求められる。

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2M} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (1.1)$$

エネルギー固有値 ε の波動関数を $\psi(\mathbf{r})$ とすると、 $\mathcal{H}\psi(\mathbf{r}) = \varepsilon\psi(\mathbf{r})$ である。

粒子が箱に閉じ込められているという境界条件を考慮すると、

$$\psi(x, y, z) = A \sin(n_x \pi x / L) \cdot \sin(n_y \pi y / L) \cdot \sin(n_z \pi z / L) \quad (1.2)$$

ただし、 n_x, n_y, n_z は正整数である。従って、エネルギー固有値 ε は

$$\varepsilon = \left(\hbar^2 / 2M \right) (\pi / L)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \left(\hbar^2 / 2M \right) (\pi / L)^2 n^2 \quad (1.3)$$

と表される。その結果、同じエネルギー準位でも、 (n_x, n_y, n_z) という整数値の組み合わせが異なる状態はエネルギーが縮退した異なる量子状態である。 n の値が大きくなると状態多重度も非常に大きな値となり、一般に n が $n \sim n + \delta n$ となる時、 $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = n^2$ を満足する格子点 (n_x, n_y, n_z) は、 n が同じでも n_x, n_y, n_z の値の組み合わせが異なるものが存在し、それはエネルギー固有値が縮退した量子状態の集団となる。従って、系のエネルギーが ε_n 近傍に縮退した状態の数 $D(n) \cdot \delta n$ は、半径 n 、厚さ δn の球殻部分に含まれる n_x, n_y, n_z が正整数の格子点の数に等しい。体積 1 に対して 1 つの格子点が存在するので、格子点の数、すなわち状態多重度は厚さが δn の 1/8 球の球殻の体積： $(1/8) \cdot 4\pi n^2 \delta n = \pi n^2 \delta n / 2$ に等しくなる。

多数の自由粒子から成る系のミクロカノニカル集団の状態多重度を §4 において考察する。上記の自由粒子 1 個の系の状態多重度は 3 次元空間の球殻の厚さを表す δn という不確定な因子を含んでいる。しかし、 N 個の粒子を含む系の状態多重度は $3N$ 次元空間の球殻の体積に対応し (§4 の例 1 参照)、球の次元が大きくなるにつれて球の表面積が「とてつもなく大きな数」になるので、球殻の体積はその厚さ δn の値に全く左右されない。そのため、状態多重度は厚さ 1 の球殻の体積と考えてよくなる。

ミクロカノニカル集団において、様々な微視的状态の出現確率には「等重率の原理」という基本仮定があるため、エネルギー一定の系の微視的状态の多重度が重要な役割を果たす。そこで、いくつかの例を挙げて、系の微視的状态の多重度 (エネルギー縮退度) を具体的に計算してみよう。重要なことは、エネルギー一定の系という点である。最初に、2 価スピン系という典型的な熱統計力学系の状態多重度を考察しよう。

§2 2 価スピンの多重度関数

空間に固定された N 個の格子点に要素磁石 (スピン) が置いてある。格子点には番号が付けられていて区別できるとする。スピンは上向きか下向きのどちらかの状態にある。これを 2 価モデル系という。スピン系以外にもいくつかの 2 価モデル系が考えられる。例を挙げると、

駐車場の混み具合 (空き・占有状態) の多重度関数 : 表面への分子吸着など

2 種類の原子からなる 2 元合金の多重度関数

高分子鎖のヘリックス-コイル状態の多重度関数

これらの系の微視的状态もスピン系の問題と全く同様に取り扱うことができる。

N 個のスピン系のとり得るすべての状態数は 2^N である。系がとり得るあらゆる状態を発生することができる関数を母関数という。それを考えてみよう。

【例】スピンの母関数

$$2 \text{ つのスピンの場合 : } (\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2) = \uparrow_1\uparrow_2 + \uparrow_1\downarrow_2 + \downarrow_1\uparrow_2 + \downarrow_1\downarrow_2$$

$$3 \text{ つのスピンの場合 : } (\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2)(\uparrow_3 + \downarrow_3) = \uparrow_1\uparrow_2\uparrow_3 + \uparrow_1\uparrow_2\downarrow_3 \\ + \uparrow_1\downarrow_2\uparrow_3 + \downarrow_1\uparrow_2\uparrow_3 + \uparrow_1\downarrow_2\downarrow_3 + \downarrow_1\uparrow_2\downarrow_3 + \downarrow_1\downarrow_2\uparrow_3 + \downarrow_1\downarrow_2\downarrow_3$$

.....

$$N \text{ 個のスピンの場合 : } (\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2) \cdots (\uparrow_N + \downarrow_N) \quad (2.1)$$

このようにスピン系の母関数は 2 変数の項の N 重の積で表される。要素スピンの磁気モーメントの大きさを m とすると、系の全磁気モーメント M_t は

$$-Nm, -(N-2)m, \dots, 0, 2m, \dots, (N-2)m, Nm \quad (2.2)$$

となり、 $(N+1)$ 通りの値をとる。 $2^N \gg N+1$ なので、全磁気モーメントがある値をとる状態の多重度は非常に大きくなる。上向きスピンの数が N_\uparrow 、下向きスピンの数が N_\downarrow となる状態の多重度を計算してみよう。 N を偶数として、上向きスピンの数を $N_\uparrow = N/2 + s$ 、下向きスピンの数を $N_\downarrow = N/2 - s$ と表すと、全磁気モーメントの値は $M_t = mN_\uparrow - mN_\downarrow = 2sm$ となる。これをスピン差 $2s$ の状態という。

次の展開式を考えてみよう。

$$(x+y)^N = y^N + Ny^{N-1}x + \cdots + x^N = \sum_{t=0}^N {}_N C_t \cdot y^{N-t} x^t = \sum_t \frac{N!}{t!(N-t)!} y^{N-t} x^t \quad (2.3)$$

母関数 : $(\uparrow_1 + \downarrow_1)(\uparrow_2 + \downarrow_2) \cdots (\uparrow_N + \downarrow_N)$ の展開を行うと、各展開項は添え字が 1 から N までの変数を必ず一つだけ含んでいて、添字 k の変数は必ず \uparrow_k か \downarrow_k のいずれか一方で

ある。それは k 番目の格子点のスピンの \uparrow であるか \downarrow であるかを識別して配置した結果に対応している。 \uparrow スピンあるいは \downarrow スピンが N 個の格子点上のどこに配置されていても、合計した \uparrow スピンの数と \downarrow スピンの数の差が同じとき、それを同じスピン差の状態であると考えれば、スピン変数の添字をつけて区別する必要がない。従って、その添字を省くと展開項は $\uparrow^{N_\uparrow} \cdot \downarrow^{N-N_\uparrow}$ という式になり、その項の係数が \uparrow スピンの数が N_\uparrow 、 \downarrow スピンの数が $N-N_\uparrow$ という微視的状态の数に等しくなる。式(2.3)の変数 x を \uparrow 、 y を \downarrow という記号で表し、 t を N_\uparrow で置き換えると、次のようになる。

$$\begin{aligned} (\uparrow + \downarrow)^N &= \sum_{N_\uparrow=0}^N {}_N C_{N_\uparrow} \downarrow^{N-N_\uparrow} \uparrow^{N_\uparrow} = \sum_{N_\uparrow=0}^N \left[\frac{N!}{N_\uparrow! (N-N_\uparrow)!} \right] \uparrow^{N_\uparrow} \downarrow^{N-N_\uparrow} \\ &= \sum_{s=-N/2}^{N/2} \left[\frac{N!}{(N/2+s)! (N/2-s)!} \right] \uparrow^{N/2+s} \downarrow^{N/2-s} \end{aligned} \quad (2.4)$$

$\uparrow^{N/2+s} \downarrow^{N/2-s}$ は全磁気モーメント $M_t = 2sm$ となるスピン差 $2s$ の状態を表すので、その項の係数は、スピン差 $2s$ の状態の多重度に他ならない。 N 個のスピンを含む系が、磁場 B 内に置かれると、系の全エネルギーは $\varepsilon_s = -M_t B = -2smB$ である。スピン差 $2s$ が同じであれば、 \uparrow あるいは \downarrow の配置に依らず、その状態のエネルギーは同一になる。従って、スピン差が $2s$ となる系の状態はエネルギーが縮退した様々な状態のアンサンブルを形成し、その多重度関数 $g(N, s)$ は次のように表される。

$$g(N, s) = \frac{N!}{[(N/2+s)! (N/2-s)!]} \quad (2.5)$$

N 個のスピン系の全状態数は、 $g(N, s)$ を用いて $\sum_{s=-N/2}^{N/2} g(N, s)$ と表される。この値を計算してみよう。式(2.4)を書き換えると、

$$(\uparrow + \downarrow)^N = \sum_{s=-N/2}^{N/2} g(N, s) \uparrow^{N/2+s} \downarrow^{N/2-s} \quad (2.6)$$

上の式の変数 \uparrow と \downarrow に、 $\uparrow=1$ 、 $\downarrow=1$ を代入すると、

$$(1+1)^N = 2^N = \sum_{s=-N/2}^{N/2} g(N, s) \cdot 1^{N/2+s} 1^{N/2-s} = \sum_{s=-N/2}^{N/2} g(N, s) \quad (2.7)$$

となり、確かに全状態数は 2^N となる。

他の例として、2 元合金の状態の多重度関数を考察してみよう。原子 A の個数 $(N-t)$ 、原子 B の個数 t 個とする。これを N 個の格子点に配置する仕方の数 (多重度関数) は、2 項係数を用いて、

$$g(N, t) = {}_N C_t = \frac{N!}{[t! (N-t)!]} \quad (2.8)$$

となる。2 種類の原子の配置が異なっても合金として同じエネルギー状態であると考えられることができるならば、これは 2 種類の原子の組成比が $t:(N-t)$ となる 2 元合金の状態の多重度関数を表している。式(2.8)を 2 項分布関数と呼ぶ。

§3 スターリング近似とガウス分布

系の粒子数は 10^{23} というような大きな数であるが、系のとり得る状態数は、それに比べて比較にならないほど「とてつもなく大きな数」である。例えば、スピン系の場合、 $2^{10^{23}}$ という数になるが、それがどれほど大きな数なのかは想像もつかない。

例えば、黒板いっぱい0を並べると、文字の数は 10^5 程度である。水素原子サイズの0を黒板いっぱい並べると 10^{21} になる。 $10^{10^{22}}$ ($2^{10^{23}} > 10^{10^{22}}$) という数がどれほど大きな数であるかを実感するために、 $10^{10^{22}}$ 個の水素原子サイズの0を並べようとする、黒板が何枚必要か計算してみよう。 $10^{10^{22}} / 10^{21} = 10^{10^{22}-21} \approx 10^{10^{22}}$ $\therefore 10^{21} \times 10^{10^{22}} \approx 1 \times 10^{10^{22}}$ が成り立つ。つまり、因子 10^{21} は焼け石に水で、黒板の数は結局 $10^{10^{22}}$ 枚必要になる。状態多重度のような「とてつもなく大きな数」に、アボガドロ数ほどの大きな数を掛けても値は変わらない。状態多重度関数を計算するさい、この種の奇妙な問題がよく現れるので、今後も注意しておくといよい。

スピン系の多重度関数 $g(N, s)$ の自然対数 $\ln g(N, s)$ を計算してみよう。

$$\ln g(N, s) = \ln N! - \ln N_{\uparrow}! - \ln N_{\downarrow}! = \ln N! - \ln(N/2 + s)! - \ln(N/2 - s)! \quad (3.1)$$

ここで、 N が十分大きい数の場合に成り立つスターリング (Sterling) 近似を用いる。スターリング近似の証明は適当な参考書に任せるが、次のように表せる。

$$\ln N! \approx N \ln N - N + 1/2 \cdot \ln(2\pi N) \quad (3.2)$$

通常、最初の2項に比べ第3項は無視されて、 $\ln N! \approx N \ln N - N$ と表されることが多いが、この近似式は次の積分計算から導くこともできる。

$$\ln N! = \sum_{s=1}^N \ln s \approx \int_0^N \ln x dx = N \ln N - N \quad (3.3)$$

以下では式(3.2)の第3項の寄与も残して計算を進めよう。

$$\begin{aligned} \ln g(N, s) &= (N_{\uparrow} + 1/2) \ln(N/N_{\uparrow}) + (N_{\downarrow} + 1/2) \ln(N/N_{\downarrow}) - (1/2) \ln(2\pi N) \\ &= -(N_{\uparrow} + 1/2) \ln[(1/2)(1 + 2s/N)] - (N_{\downarrow} + 1/2) \ln[(1/2)(1 - 2s/N)] - (1/2) \ln(2\pi N) \\ x \ll 1 \text{のときの展開公式: } \ln(1+x) &= x - x^2/2 + \dots \text{ を用いてさらに計算すると、} \\ &= -(N_{\uparrow} + 1/2) \left[2s/N - (1/2)(2s/N)^2 \right] - (N_{\downarrow} + 1/2) \left[-2s/N - (1/2)(2s/N)^2 \right] \\ &\quad + (N+1) \ln 2 - (1/2) \ln(2\pi N) \\ &= -(2s)(2s/N) + (1/2)N(2s/N)^2 + (1/2)(2s/N)^2 + (N+1) \ln 2 - (1/2) \ln(2\pi N) \\ &= -2s^2/N + N \ln 2 + (1/2) \ln(2/\pi N) \end{aligned} \quad (3.4)$$

上記の計算において、 s^2/N^2 という項の寄与は十分小さいので無視された。

上記の近似計算の結果、2項分布で表された多重度関数は次のように計算に便利な指数関数で表すことができる。

$$g(N, s) = \sqrt{2/\pi N} \cdot 2^N e^{-2s^2/N} = g(N, 0) e^{-2s^2/N} \quad (3.5)$$

ただし、 $g(N, 0) \equiv \sqrt{2/\pi N} \cdot 2^N$ である。式(3.5)をガウス分布関数と呼ぶ。この関数を用いて全状態数を計算してみよう。 N は十分大きな数なので積分の上下限を $\pm\infty$ として、

$$\sum_{s=-N/2}^{N/2} g(N, 0) e^{-2s^2/N} = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} 2^N \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2s^2/N} ds = 2^N \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = 2^N \quad (3.6)$$

ただし、 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$ という計算結果を用いている。確かに全状態数は 2^N となっており、式(3.5)のガウス分布関数は、因子 $\sqrt{2/\pi N} \cdot 2^N$ も含めて正しく2項分布関数を近似しているといえる。

一般にガウス分布関数を用いると、 m を偶数として、 $I_m = \int_{-\infty}^{\infty} x^m e^{-x^2} dx$ という形の定積分がよく現れるので、この計算を行うために便利な Γ 関数の性質を知っておこう。

.....

Γ 関数は次式のように定義される。

$$\Gamma(n+1) \equiv \int_0^{\infty} y^n e^{-y} dy \quad (3.7)$$

Γ 関数の漸化式： $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n)$; $\Gamma(1) = 1$ 部分積分を行えば漸化式は証明できる。

n が整数の場合、 $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n) = n(n-1)\Gamma(n-1) = \dots = n!\Gamma(1) = n!$ となる。

上記の漸化式は、 n が半整数のときでも成り立つ。例えば、

$$\Gamma(5/2) = (3/2)\Gamma(3/2) = (3/2) \cdot (1/2)\Gamma(1/2); \quad \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi} \text{ の証明は後で行う。}$$

m を偶数として $I_m = \int_{-\infty}^{\infty} x^m e^{-x^2} dx$ を計算してみよう。 $n = (m/2) - 1/2$ とおくと n は半整数となる。

$$\Gamma(n+1) \equiv \int_0^{\infty} y^n e^{-y} dy = \int_0^{\infty} x^{2n} e^{-x^2} 2x dx = 2 \int_0^{\infty} x^{2n+1} e^{-x^2} dx = \int_{-\infty}^{\infty} x^m e^{-x^2} dx = I_m \quad (3.8)$$

このように、 $I_m = \Gamma(n+1)$ が成り立つ。 $m=0$ のとき $n = -1/2$ より、 $I_0 = \Gamma(-1/2+1) = \Gamma(1/2)$

I_0 の値は下記のようにして計算することができる。

$$(I_0)^2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-r^2} 2\pi r dr = \pi \int_0^{\infty} e^{-t} dt = \pi$$

$$\therefore I_0 = \Gamma(1/2) = \sqrt{\pi} \quad (3.9)$$

ガウス分布関数を用いる例として、スピン差 $2s$ の平均値 $\langle 2s \rangle$ とその揺らぎの大きさ $\sqrt{\langle (2s)^2 \rangle}$ を求めてみよう。 s という値をとる確率を $p(s)$ とすると、平均値の定理より $\langle f \rangle = \sum_s f(s)p(s)$ となる。スピン差が $2s$ となる状態が現れる確率は多重度関数 $g(N, s)$ を全状態数で割ったものに等しいので、 $p(s) = g(N, s)/2^N = \sqrt{2/\pi N} e^{-2s^2/N}$ と

なる。従って、 $f(s) = s$ とすれば、

$$\langle s \rangle = \sum_s s \cdot p(s) = \sqrt{2/\pi N} \int_{-\infty}^{\infty} s \cdot e^{-2s^2/N} ds = 0 \quad (3.10)$$

ガウス分布関数が偶関数なので、 $\langle s \rangle = 0$ となるのは自明である。

一方、 s^2 の平均値を計算してみよう。

$$\begin{aligned} \langle s^2 \rangle &= \sum_s s^2 p(s) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \int_{-\infty}^{\infty} s^2 \cdot e^{-2s^2/N} ds = \frac{N}{2\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \frac{N}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} y^2 e^{-y} dy \\ &= (1/2) (N/\sqrt{\pi}) \Gamma(3/2) = (N/4\sqrt{\pi}) \Gamma(1/2) = N/4 \end{aligned} \quad (3.11)$$

s の平均値 $\langle s \rangle$ はゼロであるが、スピン系が熱的に揺らぐことによってスピン差が現れ、 $2s$ の揺らぎの大きさは次のように表される。

$$\sqrt{\langle (2s)^2 \rangle} = 2\sqrt{\langle s^2 \rangle} = \sqrt{N} \therefore \langle |s| \rangle = \langle \sqrt{s^2} \rangle = \sqrt{N}/2 \quad (3.12)$$

s がとり得る値の最大値 s_{\max} は $N/2$ なので、 $|s|$ の値の揺らぎの s_{\max} に対する割合は、 $\langle |s| \rangle / s_{\max} = (\sqrt{N}/2) / (N/2) = 1/\sqrt{N}$ である。 $N = 10^{22}$ の場合、この揺らぎの割合は 10^{-11} と非常に小さいことが分かる。状態多重度関数 $g(N, s)$ は $s = 0$ の位置で最大となるが、 s の値は正負に揺らぐ。しかし、その揺らぎの範囲 $|s|$ は、 s のとり得る値の範囲に比べて非常に小さい。すなわち、スピン系の熱平衡状態は $\langle s \rangle = 0$ の近傍にとどまって、非常に安定であることが分かる。

§4 モデル系の状態多重度関数

以下の 3 つのモデル系に対して、エネルギーが同一となる状態の多重度関数を求めてみよう。これらのモデル系は典型的な例として以後何度も考察される。

【例 1】箱の中に閉じ込められた自由粒子の系：単原子理想気体

N 個の気体分子（質量 M ）が体積 V の立方体の箱に閉じ込められているとする。粒子間の相互作用は無視できるほど弱く、箱に閉じ込められた気体はエネルギー的に閉じた系であるとする。立方体の箱の一辺の長さを L とすると、1 粒子のエネルギー一定常量子状態のエネルギー準位は §1 の式(1.3)に表されたように、

$$\varepsilon = (\hbar^2/2M)(\pi/L)^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = (\hbar^2 \pi^2 / 2ML^2) n^2 \quad (4.1)$$

である。従って、エネルギーが $\varepsilon \sim \varepsilon + \delta\varepsilon$ となる自由粒子の量子状態の多重度 $D(\varepsilon) \delta\varepsilon$ は、すでに述べたように (n_x, n_y, n_z) 空間の第 1 象限に存在する厚さ δn の球殻の体積

$4\pi n^2 \delta n / 8$ に等しい。 $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = R^2$ とすると R は 3次元空間の球の半径を表し、 R と ε の関係は $R = (L/\hbar\pi)\sqrt{2M\varepsilon}$ となる。従って、状態多重度 $D(\varepsilon)\delta\varepsilon$ は次のように表される。因子 $1/2^3$ は 3次元空間の第1象限の球殻であることに起因する。

$$D(\varepsilon)\delta\varepsilon = (1/2^3)4\pi R^2 \delta R = (\pi/4)(2ML^2/\hbar^2\pi^2)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \delta\varepsilon \quad (4.2)$$

N 個の自由粒子を含む系の量子状態の多重度を考察しよう。系の全エネルギー U は、

$$U = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ML^2} \sum_{i=1}^N (n_{i,x}^2 + n_{i,y}^2 + n_{i,z}^2) = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ML^2} \sum_{j=1}^{3N} n_j^2 \quad (4.3)$$

と表される。ただし、 $n_{i,x}, n_{i,y}, n_{i,z}$ ($i=1\sim N$) という変数は、その添字を j として、 n_j ($j=1\sim 3N$) と書き直した。 $\sum_{j=1}^{3N} n_j^2 = R^2$ とすると R は $3N$ 次元空間の球の半径を表し、 $U = (\hbar^2\pi^2/2ML^2)R^2$ となる。 $3N$ 次元空間の球の体積は $V_{3N}(R) = C_{3N}R^{3N}$ と表される。ただし、 $C_{3N} = \pi^{3N/2}/[(3N/2)\cdot\Gamma(3N/2)]$ である (計算法は付録1を参照)。 $\Gamma(3N/2)$ は Γ 関数で、 N が偶数の場合、 $\Gamma(3N/2) = (3N/2-1)!$ と表される。エネルギーが $U \sim U + \delta U$ となる N 粒子系の状態多重度は、 $3N$ 次元空間の半径が $R \sim R + \delta R$ の球殻の体積に対応するので、体積 V_{3N} を半径 R で微分して、 $3N \cdot C_{3N} R^{3N-1} \cdot \delta R$ と表される。さらに、 $n_{i,x}, n_{i,y}, n_{i,z}$ が正整数であることを考慮すると、状態多重度関数はその第1象限内の球殻の体積に等しいので $1/2^{3N}$ という因子が掛かる。 $R = (L/\hbar\pi)\sqrt{2MU}$ を用いて変数を U に変換し、同種粒子は区別できない (量子状態の不可弁別性: 下記の注参照) ことを考慮して、 $N!$ で割ったものが量子状態の多重度関数 $g(N, U)$ に等しい (U は δU の範囲の値をとるとする)。

$$g(N, U) = CU^{\frac{3N}{2}-1} \delta U ; \text{ただし、} C = \frac{3N}{2^{3N} N!} C_{3N} \left(\frac{L}{\hbar\pi}\right)^{3N} (2M)^{3N/2} \left(\frac{1}{2}\right) \quad (4.4)$$

$N \gg 1$ より $(3N/2)-1 \approx 3N/2$ としてよい。さらに、 $U^{3N/2}$ は「とてつもなく大きな数」であるので、 $U^{3N/2}$ に掛かる因子 δU の値は積の結果にほとんど影響を与えない。従って、多重度関数の値は $\delta U = 1$ としても何ら問題ない。その結果、 C_{3N} を陽に表して、

$$g(N, U) = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} (2M)^{3N/2} U^{\frac{3N}{2}} = CU^{\frac{3N}{2}} \quad (4.5)$$

となる。これが単原子理想気体の量子状態の多重度関数である。

.....

<注> 同種粒子の状態を量子論的に考える。3個の粒子が ψ_a, ψ_b, ψ_c という状態にあるとして、

$\psi_a(1), \psi_b(2), \psi_c(3)$ という状態と、 $\psi_a(2), \psi_b(1), \psi_c(3)$ という状態は区別できないので、合計 $3!$ の状態は 1 つの波動関数で表さなければならない。これが量子状態の不可弁別性という量子力学特有の現象である。その結果、 N 粒子系の状態数は $N!$ で割る必要がある。

【例 2】 外部磁場 B 内に置かれたスピン系の多重度関数

N 個のスピンからなる系は、外部磁場が存在しないときは、 2^N のすべての状態が同じエネルギーをとる。しかし、大きさ B の外部磁場の中にスピン系が置かれると、系のスピン差 $2s = N_\uparrow - N_\downarrow$ に応じて異なるエネルギーをとる。しかし、 $2s$ が同じでエネルギーが同一の状態でも、 \uparrow スピンと \downarrow スピンの配置の違いによって多数の異なる微視的状态が存在する。その状態の多重度関数を求めてみよう。

スピン差が $2s$ のとき、系の全磁気モーメントは $M_z = 2sm$ である。従って、全エネルギーは、 $U = -M_z \cdot B = -2smB$ となる。このとき、系の多重度関数 $g(N, s)$ は、すでに計算したように、次のガウス関数で表される。

$$g(N, s) = \frac{N!}{(N/2 - s)!(N/2 + s)!} \approx \sqrt{\frac{2}{\pi N}} 2^N e^{-\frac{2s^2}{N}} \quad (4.6)$$

【例 3】 N 個の調和振動子の系の多重度関数

角振動数 ω の 1 個の調和振動子のエネルギー固有値は、ゼロ点振動をエネルギーの基準点に選ぶと、 $\varepsilon_s = s\hbar\omega$ と表される。 s は振動子の量子数を表し 0 を含む正整数である。 N 個の調和振動子からなる系の全エネルギー U は

$$U = \sum_{i=1}^N s_i \hbar\omega = n\hbar\omega; \quad n \equiv \sum_{i=1}^N s_i \quad (4.7)$$

各 s_i が様々な値をとる場合でも、各振動子の量子数 s_i の和 n が同じであれば、系の全エネルギーは同じである。従って、 N 個の調和振動子の系が $U = n\hbar\omega$ となる状態の多重度関数 $g(N, n)$ は、 $\sum_{i=1}^N s_i = n$ が一定という条件下で、 $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$ が異なる数値の組み合わせとなる微視的状态の数である。これを計算するために、 $g(N, n)$ を生成する母関数を求める方法がある。次の積を展開してみよう。

$$(1+t_1^1+t_1^2+\dots)(1+t_2^1+t_2^2+\dots)\dots(1+t_N^1+t_N^2+\dots) = \left(\frac{1}{1-t}\right)^N = \sum_{n=0}^{\infty} g(N, n)t^n \quad (4.8)$$

なぜ上記の式が成り立つのか説明しよう。変数 t の下付添字を省いて、1 番目の項から

t^1 を選び、2 番目の項から t^2 を選び.....を繰り返して t^n という積の項をつくろう。そうすると、その項の作り方の数は、まさに $\sum_{i=1}^N s_i = n$ となる $\{s_1, s_2, \dots, s_N\}$ という数の選び方の数である。従って t^n の項の係数は $g(N, n)$ となり、式(4.8)が成り立つ。母関数 $[1/(1-t)]^N$ から $g(N, n)$ を求めるには、次のように計算すればよい。

$$g(N, n) = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{n!} \left(\frac{d}{dt} \right)^n \sum_{s=0}^{\infty} g(N, s) t^s = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{n!} \left(\frac{d}{dt} \right)^n (1-t)^{-N} = \frac{(N+n-1)!}{n!(N-1)!} \quad (4.9)$$

$g(N, n)$ を計算するには、以下の別の計算方法がある。それについても紹介しよう。

【別解】 $s_1 + s_2 + \dots + s_N = n$ を表現するために、 N 個の箱を用意し、 i 番目の箱に s_i 個の玉を入れたとする ($s_i = 0$ の場合もある)。玉は合計 n 個存在するので、1 番から n 番まで玉に番号を付ける。箱を表すために、細長い仕切り棒を $N-1$ 本用意し、1 から $N-1$ まで番号を付ける。この玉と棒を並べたものを下の図のように表すと、 N 個の箱の中に合計 n 個の玉が入っている状況を表せる。

ooo | o | | oooooo | oo | | ooo | oo.....ooo | o

棒の間に玉がないときは、その箱が玉を含まない空の状態であることを表している。こうして、 n 個の玉と $N-1$ 本の棒を並べる並べ方の数は、玉や棒に付けた番号を区別して考えると $(n+N-1)!$ 通りである。しかし、箱の中の玉の並べ方は区別する必要がないので、 $n!$ で割り、同じく棒の並び方も区別の必要がないので、 $(N-1)!$ で割る。その結果、 n 個の玉を N 個の箱に分配する仕方の数は、

$$g(N, n) = (n+N-1)! / [n!(N-1)!] \quad (4.10)$$

となる。これが N 個の調和振動子の系の多重度関数である。

状態多重度関数は微視的な物理系の状態と巨視的な熱力学状態を結ぶ重要な「架け橋」の役割を果たしている。上記 3 つのモデル系の多重度関数をエネルギー U の関数として $g(N, U)$ と表すと、各物理系の微視的状态の違いを反映して、その関数形はそれぞれ異なっている。ミクロカノニカル集団における「等重率の原理」に基づいて熱平衡状態を考察すると、この多重度関数から温度やエントロピーを定義し、目的とする物理量のアンサンブル平均を求めることができる。それを以下で具体的に考察しよう。

第2章 エントロピーと温度

熱力学では温度とエントロピーという物理量が重要な役割を果たしている。これらの量を熱統計力学的に定義しよう。そのために熱統計力学の基本仮定から始める。

§5 基本仮定 (等重率の原理)

閉じた系とは、断熱壁で囲まれた一定体積の中に一定の数の粒子が含まれていて、エネルギーが一定の系である。孤立系とも呼ばれる。この系において、許されるすべての微視的状态は同様に確からしい確率で実現する。これが熱統計力学の基本仮定である。「等重率の原理」とも呼ばれる。

例えば、 N 個のスピン系が外部磁場 B の下に置かれて閉じた系となると、スピン差 $N_{\uparrow} - N_{\downarrow} = 2s$ が一定の値をとる統計集団 (アンサンブル) が形成される。アンサンブル内には、スピン差は同じであるが、 \uparrow スピンと \downarrow の配置が異なる多数の微視的状态が存在している。そして、それらのすべての微視的状态は同様に確からしい確率で実現する。一方、 N 個の調和振動子 (振動数 ω) の閉じた系は、個々の振動子の量子数の和 $\sum_{i=1}^N s_i = n$ が一定となるアンサンブルを形成する。 $\{s_i\}$ の組み合わせが異なるアンサンブル内のすべての微視的状态は同様に確からしい実現確率を有する。このように、エネルギー一定の系に存在し得る様々な微視的状态の集合のことをマイクロカノニカル集団 (マイクロカノニカルアンサンブル) という。

<アンサンブル平均>

閉じた系において許された微視的状态を要素として形成された統計集団をアンサンブルという。 s が量子状態を表す指標として、系の物理的性質 $X(s)$ をアンサンブルの上で統計平均したものをアンサンブル平均といい、

$$\langle X \rangle = \sum_s X(s) / g \quad (5.1)$$

と表される。 g は閉じた系に存在する微視的状态の多重度である。ある微視的状态をとる確率を $1/g$ と表すということが「等重率の原理」である。その結果、同じ $X(s)$ の値をとる量子状態が密集していると、その近傍に平均値が存在するということになる。

§6 熱的に接触した複合系の最も確からしい状態

系 \mathcal{S}_1 と \mathcal{S}_2 が熱的に接触して、 $\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2$ という複合系が閉じた系となる場合を考えよう。複合系として閉じた系となっているので、熱的接触をする前の系のエネルギーを U_1, U_2 、接触後のエネルギーを U'_1, U'_2 とすると、次の式が成り立っている。

$$U_1 + U_2 = U'_1 + U'_2$$

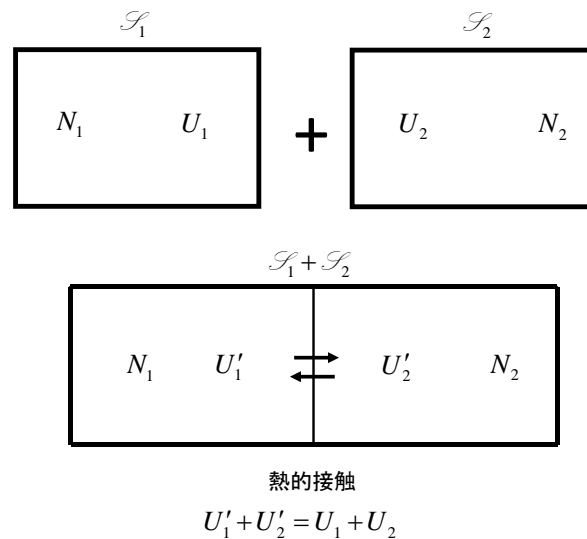


図1 熱的に接触した複合系

2つの系の熱的接触によって熱が移動するとき、その移動の方向を決めているものは何か。エネルギーが大きい系から小さい系へエネルギーが移動しているのだろうか。決してそうではない。それを決める物理量が温度である。どうしてそうなるのかを知るためには、温度の定義から考えてみる必要がある。キーポイントは、熱的接触によって複合系が最も確からしい状態に向かって変化することを熱統計力学的に考察することにある。閉じた系である複合系の場合、 $U_1 + U_2 = U$ (一定) を満足する範囲で、 U_1 は様々な値をとることが許される。最初、 U_1 がある値 U_1^0 であったとする。等重率の原理に従えば、微視的状态が密集している方が実現確率が高いので、 U_1 の値が変化して複合系の多重度関数 $g_1(N_1, U_1)g_2(N_2, U - U_1)$ が増大する方向に必ずエネルギー移動が起きる。すなわち、 $g_1(N_1, U_1)g_2(N_2, U - U_1)$ が最大となる方向に移動する。熱的に接触した2つのスピン系を例にして考察してみよう。

【例】外部磁場 B の下に置かれた 2 つのスピンを熱的に接触させる。

熱的接触が許される前後のエネルギー保存則から、2 つのスピンのスピンの差の和は保存される。つまり、 $s'_1 + s'_2 = s_1 + s_2 = s$ である。複合系の粒子数を $N \equiv N_1 + N_2$ 、

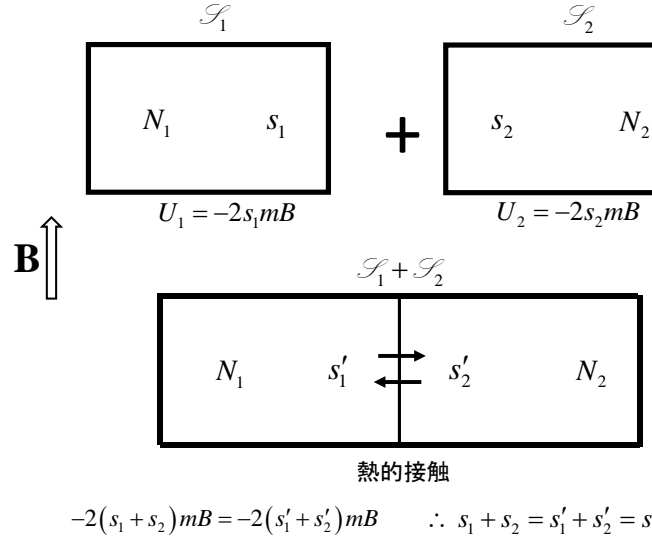


図 2 熱的に接触した 2 つのスピンの系

スピンの差の和を $s \equiv s_1 + s_2$ とする。 s_1 の初期値がある値であったとしても、2 つの系が熱的に接触した後は、 s_1 の値は複合系の多重度がより大きな値となるように変化する。例えば、 $N_1 = N_2 = N/2$ で $s = 0$ とすると、複合系としては \uparrow と \downarrow の数が同じである。はじめ $s_1 = N_1/2 = N/4$ 、 $s_2 = -N_2/2 = -N/4$ とすると、系 1 は全てのスピンの \uparrow 、系 2 は全てのスピンの \downarrow である。このとき、系 1 のエネルギーは最小値 $-mBN/2$ 、系 2 のエネルギーは最大値 $mBN/2$ で、複合系の状態多重度は 1 である。複合系のエネルギーは保存されているが、系間のエネルギー移動は可能なので、もし系 1 内の一つのスピンの反転して \downarrow となると、系 2 のスピンはどれか一つ反転して \uparrow となる。そのとき、複合系の状態多重度は反転したスピンの位置の任意性から $(N/2)^2$ となる。 $N = 10^{23}$ 程度になると、この多重度の増加は非常に大きく、複合系は必ず系内のスピンの反転する方向に向かう。 s の値が一般的な場合でも状況は同じで、 s_1 の初期値がどんな値でも必ず複合系の状態多重度が増大する方向にエネルギー移動が起きて $g_1(N_1, s_1)g_2(N_2, s - s_1)$ が最大となる方向に変化する。つまり、 s_1 は $g_1(N_1, s_1)g_2(N_2, s - s_1)$ が最大となる値 \hat{s}_1

に向かう。 $s_1 + s_2 = s$ を満足すれば、 s_1 はどんな値をとることもできるので、 s_1 は \hat{s}_1 の近傍で様々な値をとることができ、複合系の多重度関数 $g(N, s)$ は次の式で与えられる。

$$g(N, s) = \sum_{s_1} g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s - s_1) \quad (6.1)$$

しかし、 s_1 に関する上記の和は計算する必要がなく、 \hat{s}_1 における複合系の多重度関数の値一つで代表することができるのである。すなわち、次式のように表せる。

$$\sum_{s_1} g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s - s_1) = g_1(N_1, \hat{s}_1) g_2(N_2, s - \hat{s}_1) \quad (6.2)$$

s_1 は様々な値をとり得るが、現実には初期値から \hat{s}_1 に移行し、その近傍のごく狭い範囲の値をとり得る。しかし、その s_1 のとり得る値の幅 δs_1 は、 $\delta s_1 = 10^{10}$ でも $\delta s_1 = 1$ でも、式(6.1)の和の値に影響を与えない（証明は下記参照）。すなわち、式(6.1)の値は、 \hat{s}_1 における多重度関数の最大値そのものに等しく、式(6.2)が成り立つ。それはすでに述べた「とてつもなく大きな数」のもつ不思議な特殊性に起因するのである。

【証明】 多重度関数をガウス分布で表すと、

$$g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s_2) = g_1(0) g_2(0) e^{-\left(2s_1^2/N_1 + 2s_2^2/N_2\right)} = g_1(0) g_2(0) e^{-\left(2s_1^2/N_1 + 2(s-s_1)^2/N_2\right)}$$

$$\therefore \ln[g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s - s_1)] = \ln[g_1(0) g_2(0)] - 2s_1^2/N_1 - 2(s - s_1)^2/N_2 \quad (6.3)$$

s_1 に関して極値をとるので、

$$\left(\partial/\partial s_1\right) [\ln g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s - s_1)] = -4(s_1/N_1 - (s - s_1)/N_2) = 0$$

$$\therefore \hat{s}_1/N_1 = \hat{s}_2/N_2 = s/N \quad (6.4)$$

$$\therefore (g_1 g_2)_{\max} = g_1(\hat{s}_1) g_2(s - \hat{s}_1) = g_1(0) g_2(0) e^{-2\hat{s}_1^2/N_1 - 2\hat{s}_2^2/N_2} = g_1(0) g_2(0) e^{-2s^2/N} \quad (6.5)$$

$g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s - s_1)$ は $s_1 = \hat{s}_1$ で最大値をとる関数であるが、そこから δ だけずれて、

$s_1 = \hat{s}_1 + \delta$, $s_2 = \hat{s}_2 - \delta$ となる時、多重度関数は最大値からどれだけ減少するだろう。

$$g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s_2) = g_1(0) g_2(0) e^{-\left(2(\hat{s}_1 + \delta)^2/N_1 + 2(\hat{s}_2 - \delta)^2/N_2\right)}$$

$$\left(\hat{s}_1 + \delta\right)^2/N_1 + \left(\hat{s}_2 - \delta\right)^2/N_2 = s^2/N + \delta^2/N_1 + \delta^2/N_2$$

$$g_1(N_1, \hat{s}_1 + \delta) g_2(N_2, \hat{s}_2 - \delta) = g_1(0) g_2(0) e^{-2s^2/N} e^{-2\delta^2/N_1 - 2\delta^2/N_2} = (g_1 g_2)_{\max} e^{-(2/N_1 + 2/N_2)\delta^2}$$

$N_1 = N_2 = N/2$ とすると、

$$g_1(N_1, \hat{s}_1 + \delta) g_2(N_2, \hat{s}_2 - \delta) = (g_1 g_2)_{\max} e^{-8\delta^2/N} = (g_1 g_2)_{\max} e^{-8(s_1 - \hat{s}_1)^2/N} \quad (6.6)$$

すなわち、関数 $g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s - s_1)$ は $s_1 = \hat{s}_1$ で最大となるガウス分布関数である。従って、複合系の多重度関数は式(6.6)を、あらゆる s_1 に対して積分したものに等しい。変数 $\delta = s_1 - \hat{s}_1$ を用いて積分を実行すると、

$$\therefore \sum_{s_1} g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s - s_1) = \int_{-\infty}^{\infty} (g_1 g_2)_{\max} e^{-8\delta^2/N} d\delta = \sqrt{\pi N/8} (g_1 g_2)_{\max} \quad (6.7)$$

式(6.4)を考慮すると、 $(g_1 g_2)_{\max} = g_1(0) g_2(0) e^{-2s^2/N} = (4/\pi N) 2^N e^{-2s^2/N}$ となり、 $(g_1 g_2)_{\max}$ は 2^N のオーダーの「とてつもなく大きな数」である。従って、 $(g_1 g_2)_{\max}$ に掛かる因子は結果にほとんど影響しないので、因子を 1 と考えてもよい。従って、式(6.7)において、実質的には、 $\sqrt{\pi N/8} \cdot (g_1 g_2)_{\max} = (g_1 g_2)_{\max}$ が成り立つ。その結果、

$$\sum_{s_1} g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s - s_1) = (g_1 g_2)_{\max} = g(N_1, \hat{s}_1) g_2(N_2, s - \hat{s}_1) \quad (6.8)$$

となる。すなわち、 $g(N, s) = \sum_{s_1} g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s - s_1)$ で表される複合系の多重度関数は図 3 に示したようなガウス分布曲線の下での面積に対応するが、図 3 をみると、曲線の下での面積が矩形

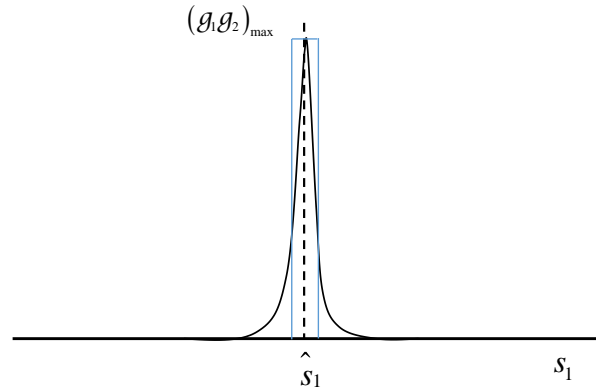


図 3 関数： $g_1(N_1, s_1) g_2(N_2, s - s_1) = (g_1 g_2)_{\max} e^{-8(s_1 - \hat{s}_1)^2/N}$ のグラフ

の面積に等しくなる幅 δs_1 が存在する。従って、複合系の多重度関数の値は $(g_1 g_2)_{\max} \cdot \delta s_1$ と表される。ところが、式(6.8)は $\delta s_1 = 1$ であることを示している。このように一見奇妙な結果となる原因は、矩形の面積が「とてつもなく大きな数」と「普通に大きな数」の積で与えられていて、面積の値は矩形の幅に対応する数の大きさに全く左右されないからである。とてつもなく大きな数 $(g_1 g_2)_{\max}$ を高さとする矩形の面積は、幅 δs_1 が \sqrt{N} でも 1 でも同じ結果となる。

§7 熱平衡状態

スピン系に限らず、熱的に接触した複合系 $\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2$ が閉じた系を形成していて、 $U_1 + U_2 = U$ (一定) となる場合、系 \mathcal{S}_1 のエネルギー U_1 は様々な値をとることができる。しかし、その複合系の多重度関数は、 $g_1(N_1, U_1) g_2(N_2, U - U_1)$ が最大となる $U_1 = \hat{U}_1$ における値で代表することができる。すなわち、 U_1 が取り得る値の幅 δU_1 は普通に大

きな数であり、多重度関数の最大値は「とてつもなく大きな数」なので、その最大値と δU_1 の積は δU_1 の値に敏感でなく $\delta U_1 = 1$ としてよい。その結果、次式が成り立つ。

$$\sum_{U_1} g_1(N_1, U_1) g_2(N_2, U - U_1) = g_1(N_1, \hat{U}_1) g_2(N_2, U - \hat{U}_1) \quad (7.1)$$

$U_1 = \hat{U}_1$ のとき $g_{1+2}(U_1) \equiv g_1(N_1, U_1) g_2(N_2, U - U_1)$ が最大となるので、

$$d g_{1+2} = (\partial g_1 / \partial U_1)_{N_1} g_2 dU_1 - g_1 (\partial g_2 / \partial U_2)_{N_2} dU_1 = 0 \quad (7.2)$$

$$\therefore (1/g_1)(\partial g_1 / \partial U_1)_{N_1} = (1/g_2)(\partial g_2 / \partial U_2)_{N_2} \quad (7.3)$$

U_1 の値が上の条件式を満たす \hat{U}_1 に到達すると、熱的接触を許された複合系が最も確からしい状態（多重度関数が最大となる状態）になる。この状態を熱平衡状態という。これまで系の体積 V は常に一定と考えていたので、 $\sigma \equiv \ln g$ と定義すると、式(7.3)は

$$(\partial \sigma_1 / \partial U_1)_{N_1, V_1} = (\partial \sigma_2 / \partial U_2)_{N_2, V_2} \quad (7.4)$$

と表される。これは熱的に接触した2つの系が熱平衡状態にあるための条件である。

§8 温度、エントロピーの定義

熱力学においては、熱的に接触した2つの系が熱平衡状態に達したとき、その2つの系の熱力学温度 T （絶対温度）が等しい。 $(\partial \sigma / \partial U)_{N, V} \equiv 1/\tau$ と定義するとき、 τ はエネルギーの次元をもつ。熱統計力学的な熱平衡状態の定義が $1/\tau_1 = 1/\tau_2$ であることを考慮すると、 τ は絶対温度 T に比例してエネルギーの次元をもつ温度である。熱力学においては、ボルツマン定数を k_B として、 $k_B T$ がエネルギーの次元をもつので、 $\tau = k_B T$ と定義するのが自然である。従って、

$$(\partial \sigma / \partial U)_{N, V} = 1/k_B T \quad \therefore 1/T = k_B (\partial \sigma / \partial U)_{N, V} \quad (8.1)$$

そこで、 $k_B \sigma \equiv S$ と表すと、 $(\partial S / \partial U)_{N, V} = 1/T$ となり、 $T = (\partial U / \partial S)_{N, V}$ という関係式が得られ、 S が熱力学におけるエントロピーに相当していることが分かる。従って、

$$S = k_B \ln g \quad \text{あるいは} \quad \sigma = \ln g \quad (8.2)$$

が熱統計力学におけるエントロピーの定義である。本書では、キッテルの「熱物理学」に倣って、 $\tau = k_B T$ を温度と呼び、 $\sigma = S/k_B$ をエントロピーと呼ぶことにする。

<熱的接触によるエネルギー移動の方向>

温度 T_1 、エネルギー U_1 の系 \mathcal{S}_1 と温度 T_2 、エネルギー U_2 の系 \mathcal{S}_2 を熱的に接触さ

せた。エネルギーはどの方向に移動するのか熱統計力学的に考察してみよう。熱的接触後も複合系としては閉じた系である。複合系はより確からしい状態に向かって変化しようとする。すなわち、複合系としてのエントロピーが増加する方向にエネルギーが移動する。系 \mathcal{S}_1 から系 \mathcal{S}_2 に ΔU のエネルギーが移動したとすると、 ΔU の符号がエネルギー移動の方向を決定する。複合系のエントロピー σ_{1+2} は、それぞれの系のエントロピーの和に等しいので、

$$\Delta\sigma_{1+2} = \Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2 = (\partial\sigma_1/\partial U_1)(-\Delta U) + (\partial\sigma_2/\partial U_2)(\Delta U) = (1/\tau_2 - 1/\tau_1)\Delta U \quad (8.3)$$

$T_1 > T_2$ であるとすると、 $1/\tau_2 > 1/\tau_1$ となるので、 $\Delta U > 0$ のとき $\Delta\sigma_{1+2} > 0$ である。すなわち、高温の系から低温の系にエネルギーが移動すると複合系のエントロピーは増加する、すなわち、より確からしい状態に変化する。熱統計力学的な温度、エントロピーの定義は、高温から低温の物体に熱が移動するという熱力学の経験的法則を、確率論的に必然の結果として導いたことになる。

最初、温度の高い系 1 の温度とエネルギーを τ_{10} , U_{10} 、低温の系 2 のそれを τ_{20} , U_{20} とする ($U_{10} + U_{20} = U$)。系 1 と系 2 の熱的接触を許すと、複合系の状態多重度は、変数 U_1 が U_{10} 以外の値もとり得るので必ず $\sum_{U_1} g_1(U_1)g_2(U-U_1) > g_1(U_{10})g_2(U_{20})$ となり、状態多重度は増大する。このとき、高温の系から低温の系にエネルギーが移動して、最終的には、 U_1 が $\hat{U}_1 (< U_{10})$ 、 U_2 は $U - \hat{U}_1 = \hat{U}_2 (> U_{20})$ となって $\tau_1 = \tau_2$ に到達し、複合系の状態多重度関数は最大となる。これが熱平衡状態である。

<エントロピーの定義に伴う諸性質>

$\sigma = \ln g$ or $S = k_B \ln g$ というように、エントロピーは無次元の状態多重度 g という量の対数として定義される。その結果、エントロピーには次のような性質がある。

(1) エントロピーの加算性

2つの独立した系を統合した系のエントロピーは、それぞれの系のエントロピーの和である。なぜなら、状態多重度は積で表されるので、

$$g_{1+2} = g_1 \cdot g_2 \quad \therefore \sigma_{1+2} = \ln g_{1+2} = \ln g_1 g_2 = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (8.4)$$

(2) 孤立系の状態多重度は系のエネルギーを規定する精度に敏感ではない。

系のエネルギー U が連続変数のとき、 δU を最小単位として系のエネルギーを離散的に考える。すなわち、 $U \sim U + \delta U$ の範囲内にあるとき、それを U と考え、 $g(U)$ は

その領域に存在する状態の数を表す。 $g(U)$ は δU に比例するので、 $g(U) = D(U) \cdot \delta U$ と表される ($D(U)$ は単位エネルギー当たりの状態数)。従って、エントロピー σ は、

$$\sigma(U) = \ln g(U) = \ln(D(U) \cdot \delta U) = \ln D(U) + \ln \delta U$$

N 個のspin系を例にとって概算すると、 $\ln D(U)$ は $N \ln 2$ 程度の値をとるのに比べ、 $\ln \delta U$ は $\ln N$ 程度の数である。従って、 δU に不確定な値の幅が存在することは σ の値に何ら影響を及ぼさない。すなわち、 $\sigma(U)$ は U を規定する精度に敏感ではない。その結果、エントロピーは状態密度関数 $D(U)$ を用いて次のように表すことができる。

$$\sigma(U) = \ln g(U) \approx \ln D(U) \quad (8.5)$$

§9 ミクロカノニカル集団における物理量のアンサンブル平均

いくつかのモデル系を例として、ミクロカノニカルアンサンブルの上で物理量の熱平均値を計算してみよう。キーポイントは熱的接触を許された複合系の多重度関数が最大となる \hat{U}_1 を求めることである。 U_1 は複合系の一方の系のエネルギーを表す変数であるが、今後は U_1 を単に U と表す。 U の値は \hat{U} のまわりの狭い範囲で揺らぐが、 \hat{U} を中心として対称に分布しているので、結局、熱平衡状態にある系のエネルギーの熱平均値 $\langle U \rangle$ は \hat{U} に等しい。以下では、いくつかの物理系をミクロカノニカル集団として考察し、熱平衡状態における物理量の熱平均値を求めてみよう。その結果、よく知られた熱力学的関係式が得られる。それは、アンサンブル理論が、微視的物理量の統計平均から巨視的な系の状態量を求めるための、強力なツールであることを実証している。

【例1】箱の中に閉じ込められた自由粒子：単原子理想気体の内部エネルギー

§4の例1で単原子理想気体の量子状態の多重度を求めた。 N 個の粒子から成る理想気体のエネルギーを U とすると、その多重度関数 $g(N, U)$ は $3N$ 次元の球殻の体積から計算することができて式(4.5)のように表される。すなわち、

$$g(N, U) = CU^{3N/2}; \quad C = V^N (2\pi M)^{3N/2} / [N! h^{3N} \Gamma(3N/2)] \quad (9.1)$$

である。系のエネルギー U は様々な値をとることができるが、孤立した2つの系が複合系として熱的に接触して熱平衡状態に到達すると、 U の値は複合系のエントロピーを最大にする \hat{U} という値に到達し、温度 τ の定義式から、次の関係式が成り立つ。

$$\sigma = \ln g(N, U) = \ln C + (3N/2) \ln U \quad (9.2)$$

$$1/\tau = (\partial\sigma/\partial U)_{N,V} = (3N/2)/U \quad \therefore U = (3N/2)\tau = (3N/2)k_B T \quad (9.3)$$

式(9.3)における U の値は \hat{U} に等しく、 \hat{U} は温度 τ で熱平衡状態に到達した系のエネルギーのアンサンブル平均 $\langle U \rangle$ に等しい。温度 τ の熱平衡状態を考えていることが自明の場合は $\langle U \rangle$ を単に U と表す。 $U = 3N\tau/2$ は、粒子の並進運動の 1 自由度あたり $\tau/2$ のエネルギーが等分配されていることを表す。気体分子運動による圧力 p は、立方体の一辺の長さを L とすると $p = N \cdot M \langle v_x^2 \rangle / L^3$ である。これにエネルギー等分配則を適用すると、 $pV = N\tau$ という Boyle - Charles の法則が得られる。すなわち、熱統計力学のアンサンブル理論は量子力学に基づいて理想気体の状態方程式を導いたことになる。

閉じた系がミクロカノニカル集団を形成しているという考え方をを用いて、系の状態の多重度関数をエネルギー U の関数として計算し、 $1/\tau = (\partial\sigma/\partial U)_{N,V}$ という温度の定義式を用いて系のエネルギーのアンサンブル平均を計算した。しかし、この方法は個々の場合に応じて系の状態多重度を計算する必要があり、あまり便利な方法とはいえない。特に単原子理想気体の場合は $3N$ 次元空間の球の体積を計算する必要があり、それがかなり面倒であった。次の章において、温度一定の大きな熱だめと熱的に接触した系の状態をカノニカル集団として考え、物理量のアンサンブル平均を求める方法を説明する。その方がはるかに便利で簡単な計算法である。しかし、ミクロカノニカル集団という考え方は熱統計力学の基本原則を理解し、温度やエントロピーを熱統計力学的に定義するために不可欠の概念である。その為、あえてミクロカノニカル集団による取り扱い方を説明した。次章ではもっと簡単な方法によって理想気体の熱力学量を計算する。

【例 2】 外部磁場 B 内に置かれた N 個のスピン系：スピン系の磁化と磁化率

スピン差 $2s$ の状態の多重度関数は $g(N, s) = N! / [(N/2 + s)!(N/2 - s)!]$ である。スターリング近似してガウス分布関数で表すと式(4.6)のようになり、エントロピー σ は、

$$\sigma(s) = \ln g(N, s) = \ln g(N, 0) - 2s^2/N ; \quad g(N, 0) = \sqrt{2/\pi N} \cdot 2^N$$

$U = -M_t \cdot B = -2smB$ を用いて、エントロピー σ を U の関数として表すと、

$$\sigma(U) = \ln g(N, 0) - U^2/2m^2B^2N \quad (9.4)$$

$$1/\tau = (\partial\sigma/\partial U)_N = -U/m^2B^2N \quad \therefore \langle U \rangle = -\langle M_t \rangle B = -m^2B^2N/\tau \quad (9.5)$$

$\langle M_t \rangle = M_t$ と表すと、 $M_t = 2\langle s \rangle m = m^2BN/\tau$ となる。単位体積当たりの磁気モーメントを磁化 M と呼ぶ： $M \equiv M_t/V$ 。 $N/V = n$ と表記すると、

$$M = (nm^2/\tau)B = \chi B \quad \text{ただし、} \chi = nm^2/\tau \quad (9.6)$$

上記の結果は、磁化率 χ が $1/\tau$ に比例するという Curie の法則である。これは、多数の要素スピンから成る物質の磁化 M が、 $M = (nm^2/\tau)B$ のように温度 τ だけの関数として決まるという磁性体の状態方程式である。すなわち、高温になると磁場方向に配向した要素スピンの乱雑になって巨視的物理量である磁化が減少する。高温になると分子運動が激しくなって圧力が增大するという理想気体の状態方程式と同様、莫大な数の粒子からなる系の巨視的性質は、その微視的状態の物理量を熱平均することによって、観測される状態量との簡単な関係式として表されることを意味している。

$s/N \ll 1$ のときガウス分布関数という近似式が有効となるので、上記の議論は $M_i/Nm = 2\langle s \rangle m/Nm = mB/\tau \ll 1$ の範囲で成り立つ関係式である。

【例 3】 N 個の調和振動子の系：Planck の輻射公式

振動子の角振動数を ω とする。ゼロ点振動を振動子のエネルギーの基準に選ぶと、全系のエネルギー U は、各振動子の量子数の和を n として $U = \sum_{i=1}^N s_i \hbar \omega = n \hbar \omega$ 。 U が一定となるミクロカノニカル集団の状態多重度関数は、式(4.10)より、

$$g(N, n) = (N+n-1)! / [n!(N-1)!]$$

スターリング近似として、 $\ln N! = N \ln N - N$ を用いると、 σ は次式のようにになる。

$$\begin{aligned} \sigma(N, n) &= (N+n-1) \ln(N+n-1) - (N+n-1) - n \ln n + n \\ &\quad - (N-1) \ln(N-1) + (N-1) \\ &= (N+n-1) \ln(N+n-1) - n \ln n - (N-1) \ln(N-1) \end{aligned} \quad (9.7)$$

$U = n \hbar \omega$ であることを考慮すると、上記エントロピー σ はエネルギー U の関数である。従って、温度 τ の熱平衡状態において次式が成り立つ。

$$1/\tau = (\partial \sigma / \partial U)_{N,V} = (1/\hbar \omega) (\partial \sigma / \partial n) = (1/\hbar \omega) \ln[(N+n-1)/n] \quad (9.8)$$

$$n = (N-1) / (e^{\hbar \omega / \tau} - 1) \approx N / (e^{\hbar \omega / \tau} - 1) \quad \therefore U = n \hbar \omega = N \hbar \omega / (e^{\hbar \omega / \tau} - 1) \quad (9.9)$$

上の式に現れる n は $\langle n \rangle$ の意味で、調和振動子の系に存在する光子の数の熱平均値である。これは黒体輻射に対する有名な Planck の輻射公式である。この式によって「 \hbar 」の値の存在が明らかになり、量子力学が発見されることになる歴史的な関係式である。

第3章 カノニカル集団

§10 ボルツマン因子

ミクロカノニカル集団の統計平均として系の状態を考察してきた。エネルギー一定の孤立系の状態多重度関数を計算し、等重率の原理に従って、系の状態が出現する確率を考え、最も確からしい状態を熱平衡状態と考える。状態多重度関数からエントロピーを定義し、熱的接触を許された複合系の状態多重度関数が最大という条件を課すことによって温度という概念を導入した。その結果、状態多重度を最大とする系のエネルギー \hat{U} を温度の関数として求めると、それが熱平衡状態にある系のエネルギーの熱平均値 $\langle U \rangle$ である。この取り扱い方は、熱統計物理学の基本原理に極めて忠実で、その基本的考え方を理解するためには最適の方法である。しかし、様々なモデル系に対して、毎回、状態多重度関数を計算するのは手間のかかる仕事である。具体的にそれを計算することなく統計平均を求めるもっと一般的な方法はないだろうか。

Gibbs によって提案されたカノニカル集団は、そのような要求に応えるものである。系 \mathcal{S} には一定の数の粒子が含まれていて、系は熱だめと呼ばれる温度 τ の非常に大きな系 \mathcal{R} と熱的に接触して複合系を形成している。熱だめの温度は一定と考える。

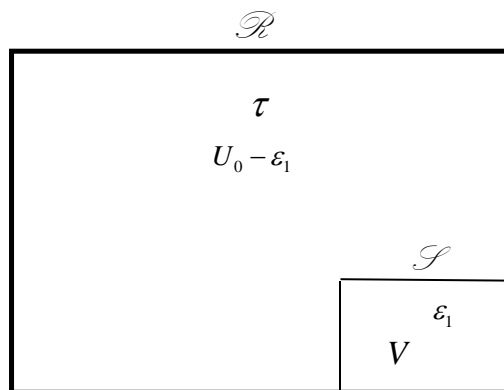


図4 系 \mathcal{S} と熱だめ \mathcal{R} が複合して閉じた系を形成する

相互作用の弱い N 個の同種粒子を含む系の場合は、1 粒子の系が互いに独立して共存していると考えることができるので、基本的には系内には 1 個の粒子が存在している場合

を考えればよい。例えば、箱に閉じ込められた 1 個の粒子が自由粒子として運動する系、磁場中に置かれた 1 個のスピン、あるいは 1 個の調和振動子から成る系などである。\$N\$ 個の同種粒子を含む系の場合、粒子が互いに独立に振舞っているので、系のエネルギーは 1 粒子のエネルギーの熱平均値の \$N\$ 倍に等しい。従って当面、熱だめに接触している系内には 1 個の粒子が存在している場合を考察する。

系と熱だめの複合系を孤立系と考えるので、複合系のエネルギーは一定値の \$U_0\$ である。系 \$\mathcal{S}\$ は熱だめ \$\mathcal{R}\$ と熱的接触をしているので、系のエネルギーは様々な値をとることができ、\$\varepsilon_s\$ のときは熱だめのエネルギーが \$U_0 - \varepsilon_s\$ となるが、熱だめの温度は変わらない。カノニカル集団の考え方は、系 \$\mathcal{S}\$ のエネルギーが \$\varepsilon_s\$ となる状態の実現確率を温度の関数として求め、それを用いて系の物理量の熱平均値を考察することである。系のエネルギーが \$\varepsilon_1\$ となる状態の実現確率を \$p(\varepsilon_1)\$、エネルギーが \$\varepsilon_2\$ となる確率を \$p(\varepsilon_2)\$ とする。「等重率の原理」から、実現確率は \$\mathcal{S}\$ と \$\mathcal{R}\$ の複合系の状態の多重度関数の積に比例するが、系の状態は粒子の特定の量子状態であり、その状態多重度は 1 と考えてよい。エネルギーが縮退した複数の量子状態が存在する場合でも、\$\varepsilon_1\$ はその中の特定の 1 つの量子状態を表していると考え。それ故、複合系の状態多重度は熱だめの多重度関数 \$g_R(U_0 - \varepsilon)\$ に等しい。従って、\$p(\varepsilon_1)\$ と \$p(\varepsilon_2)\$ の比は次のように表される。

$$\begin{aligned} p(\varepsilon_1)/p(\varepsilon_2) &= g_R(U_0 - \varepsilon_1)/g_R(U_0 - \varepsilon_2) = e^{\sigma_R(U_0 - \varepsilon_1)}/e^{\sigma_R(U_0 - \varepsilon_2)} = e^{\Delta\sigma_R} \\ \Delta\sigma_R &\equiv \sigma_R(U_0 - \varepsilon_1) - \sigma_R(U_0 - \varepsilon_2) \end{aligned} \quad (10.1)$$

\$\sigma_R(U)\$ を \$U = U_0\$ の近傍でテイラー展開すると、

$$\sigma_R(U) = \sigma_R(U_0) + (\partial\sigma_R/\partial U)_{N,V}(U - U_0) + \dots = \sigma_R(U_0) + (U - U_0)/\tau + \dots$$

上の式で、\$U = U_0 - \varepsilon\$ とおくと、

$$\therefore \sigma_R(U_0 - \varepsilon) = \sigma_R(U_0) - \varepsilon(\partial\sigma_R/\partial U)_{N,V} + \dots = \sigma_R(U_0) - \varepsilon/\tau + \dots \quad (10.2)$$

上記の計算において、\$\mathcal{R}\$ が無限に大きい熱だめであることを考えると、\$U_0 \gg \varepsilon\$ となるので、近似式は展開第 1 項だけで十分であり、\$1/\tau = (\partial\sigma_R/\partial U)_{N,V}\$ を用いた。

$$\therefore \sigma_R(U_0 - \varepsilon_1) - \sigma_R(U_0 - \varepsilon_2) \equiv \Delta\sigma_R = -(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)/\tau \quad (10.3)$$

$$\therefore p(\varepsilon_1)/p(\varepsilon_2) = e^{-\varepsilon_1/\tau}/e^{-\varepsilon_2/\tau} \quad (10.4)$$

\$p(\varepsilon_s) = e^{-\varepsilon_s/\tau}\$ をボルツマン因子と呼ぶ。

熱だめに熱的に接触して、様々なエネルギーの値 \$\varepsilon_s\$ をとる微視的状态のアンサンブルをカノニカル集団と呼び、各状態の実現確率はボルツマン因子によって与えられる。

ボルツマン因子は状態多重度を表す具体的な関数形には依存しないが、 $g_R(U_0 - \varepsilon_s)$ に比例している。すなわち、ボルツマン因子はアンサンブル平均を求めるための統計重率であるという側面ばかり注目されるが、その物理的根拠は、「状態多重度関数が系の実現確率を決める」という熱統計力学の基本仮定に深く根ざしているのである。

§11 分配関数と系のエネルギーの熱平均値

ボルツマン因子は系の出現確率に比例しているが、規格化はされていない。系がとり得るあらゆる状態 s のボルツマン因子の和として分配関数 $Z(\tau)$ を定義すると、

$$Z(\tau) \equiv \sum_s e^{-\varepsilon_s/\tau} \quad (11.1)$$

$p(\varepsilon_1) = e^{-\varepsilon_1/\tau} / Z(\tau)$ は、系のエネルギーが ε_1 となる状態の規格化された出現確率となる。系の物理量の熱平均値は分配関数 $Z(\tau)$ を用いて与えられる。例えば、系のエネルギー ε_s を熱平均すると系のエネルギー U が下記のように得られる。

$$U = \langle \varepsilon_s \rangle = \sum_s \varepsilon_s (e^{-\varepsilon_s/\tau} / Z) = (1/Z) \sum_s \varepsilon_s e^{-\varepsilon_s/\tau} \quad (11.2)$$

<分配関数 $Z(\tau)$ と系のエネルギー U の関係>

$1/\tau \equiv \beta$ と定義すると、分配関数は $Z = \sum_s e^{-\beta\varepsilon_s}$ となる。この式を用いると、

$$-(\partial/\partial\beta) \ln Z = -(1/Z) (\partial/\partial\beta) (\sum_s e^{-\beta\varepsilon_s}) = (1/Z) \sum_s \varepsilon_s e^{-\beta\varepsilon_s} = U \quad (11.3)$$

これは非常に便利な関係式である。つまり、温度 τ の熱だめと熱的に接触したモデル系が与えられると、系がとり得るあらゆる状態に対するボルツマン因子を寄せ集めて分配関数 $Z(\tau)$ を求め、それを $\beta \equiv 1/\tau$ で微分することによって系のエネルギーの熱平均値 U が求まる。すなわち、様々なモデル系に対して、いちいちその多重度関数を考察しなくても、モデル系がとり得るあらゆる量子状態のボルツマン因子の和（分配関数）を計算すればよいのである。式(11.2)で求められた $\langle \varepsilon_s \rangle$ を、系のエネルギーのカノニカルアンサンブル平均という。ボルツマン因子はアンサンブル上で統計平均をとるときの微視的状態の「統計重率」の役割を果たしている。

<圧力>

量子状態 s のエネルギーを ε_s とし、 ε_s は系の体積 V の関数であるとする。系の量子状態を保ちながら系を圧縮して V から $V - \Delta V$ まで変えたとする ($\Delta V > 0$ とする)。

例えば、箱に閉じ込められた自由粒子の箱の一辺の長さ L をゆっくりと圧縮していくと、波動関数の形 $\sin(k_x x) \cdot \sin(k_y y) \cdot \sin(k_z z)$ は変わらないまま、波数ベクトルが変化する。 $(k_x, k_y, k_z) = (\pi/L)(n_x, n_y, n_z)$ より、 L は短縮されるが、 (n_x, n_y, n_z) は変化しないので量子状態は保たれていて、系の状態の多重度は変わらない。すなわち、この圧縮過程は等エントロピーの可逆変化である。

$$\varepsilon_s(V - \Delta V) = \varepsilon_s(V) - (d\varepsilon_s/dV)\Delta V + \dots \quad (11.4)$$

圧縮のさい、系に与えた仕事は $p_s \Delta V$ に等しいので、

$$\therefore \varepsilon_s(V - \Delta V) - \varepsilon_s(V) = -(d\varepsilon_s/dV)\Delta V = p_s \Delta V \quad (11.5)$$

等エントロピー過程において、 $p_s = -(d\varepsilon_s/dV)$ となるので、圧力の熱平均値は、

$\langle p_s \rangle = -d\langle \varepsilon_s \rangle/dV$ となる。巨視的熱力学量を $\langle p_s \rangle = p$, $\langle \varepsilon_s \rangle = U$ と表すと、

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma \quad (11.6)$$

N が一定の場合、状態多重度は U と V だけの関数である。従って、エントロピー σ も U と V だけの関数である。ヤコビアンという数学的道具を用いると（付録参照）、

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma = -\frac{\partial(U, \sigma)}{\partial(V, \sigma)} \quad (11.7)$$

さらに、 p の独立変数を V と σ から V と U に変換して、圧力を表す式を求めると、

$$\begin{aligned} -p &= \frac{\partial(U, \sigma)}{\partial(V, \sigma)} = \frac{\partial(U, \sigma)}{\partial(U, V)} \cdot \frac{\partial(U, V)}{\partial(V, \sigma)} = -\frac{\partial(U, \sigma)}{\partial(U, V)} \cdot \frac{\partial(V, U)}{\partial(V, \sigma)} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_V \\ \therefore p &= \tau \left(\frac{\partial \sigma}{\partial V}\right)_U \quad \because \frac{1}{\tau} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_V \end{aligned} \quad (11.8)$$

§12 熱力学関数

これまで、熱力学における内部エネルギー U という熱力学関数を考察してきた。熱力学には他にも自由エネルギーという重要な熱力学関数がある。これらの関数は、 p, V, σ, τ のうちから2つの変数を独立変数を選んで表される。熱統計力学の立場から、これらの熱力学関数の特徴を考えてみよう。

<熱力学の恒等式>

エントロピー σ を独立変数 U と V の関数として表してみよう。式(11.8)から、

$$d\sigma = (\partial\sigma/\partial U)_V dU + (\partial\sigma/\partial V)_U dV = (1/\tau)dU + (p/\tau)dV$$

$$\therefore \tau d\sigma = dU + pdV \quad (12.1)$$

上の式を「熱力学の恒等式」という。通常のエントロピー S 、温度 T で表すと、

$$TdS = dU + pdV \quad \text{あるいは、} \quad dU = TdS - pdV \quad (12.2)$$

となる。いわゆる熱力学第1法則である。この関係式は、エネルギー保存則が成り立つものとして導いた結果ではない。状態多重度を用いて熱統計力学的に定義したエントロピー σ や温度 τ の間には、熱力学の第1法則が必然的な結果として成り立つのである。逆にいうと、熱力学第1法則がエネルギー保存則にあたることを考慮すれば、熱統計力学的に定義したエントロピー σ と温度 τ は「 $\tau d\sigma$ が熱エネルギー変化 dQ に等しい」という意味を持っていたことが分かる。

<ヘルムホルツの自由エネルギー> 熱力学系のポテンシャルエネルギー

$$F \equiv U - \tau\sigma = U - TS \quad (12.3)$$

このように定義された F をヘルムホルツ (Helmholtz) の自由エネルギーという。温度 τ の熱だめに接触している系 \mathcal{S} の自由エネルギー F_S は体積一定の条件下で最小値となることを以下で示す。自由エネルギーの変化量 dF_S は $dF_S = dU_S - \sigma_S d\tau - \tau d\sigma_S$ である。熱だめに接触した体積一定の系なので $dV_S = 0$ 。従って、熱力学の恒等式は $\tau d\sigma_S = dU_S$ 、かつ、 $d\tau = 0$ なので $dF_S = 0$ となる。つまり、系のエネルギーが揺らいで dU_S が正でも負でもエントロピー変化 $d\sigma_S$ が U_S の変化分を相殺して、系の自由エネルギー F_S の値は極値をとる。さらに、温度一定、体積一定の系は熱だめとの熱的接触によって F_S が極小値であることを示すためには、熱だめと系の複合系のエントロピー σ を考える必要がある。

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_R + \sigma_S = \sigma_R(U_0 - U_S) + \sigma_S(U_S) = \sigma_R(U_0) - U_S(\partial\sigma_R/\partial U_R) + \sigma_S(U_S) \\ &= \sigma_R(U_0) - (U_S - \tau\sigma_S)/\tau = \sigma_R(U_0) - F_S/\tau \end{aligned} \quad (12.4)$$

系が熱平衡状態のとき、複合系のエントロピーは最大となるので、 $\sigma_R(U_0)$ 一定より、系の自由エネルギー F_S は最小値でなければならない。

力学系においては、系の安定状態はポテンシャルエネルギー最小の条件によって決まる。しかし、熱だめと熱的に接触したカノニカル集団が熱平衡状態に到達したとき、その系の安定状態は自由エネルギー最小の条件によって決まる。多数の微視的状态が縮

退した系の安定性には状態多重度が重要な役割を果たすので、 U_S が最小でなくても F_S が最小となることが優先されるからである。すなわち、自由エネルギーが熱力学系におけるポテンシャルエネルギーの役割を果たしていることになる。

<熱力学関数の全微分>

4つの独立変数 p, V, S, T の関数として、下記の4つの重要な熱力学関数が知られている。通常の熱力学の結果と比べるために、ここでは σ, τ の代わりに S, T を用いる。熱力学関数の定義と、それを全微分したものを、以下のように覚えておくと非常に便利である。便宜のために内部エネルギー U を変数 E で表しておく。こうすると、4つの熱力学関数は、 E, F, G, H となる。 F はヘルムホルツの自由エネルギー、 G はギブスの自由エネルギー、 H はエンタルピーである。独立変数をルジャンドル変換することによって、それぞれの関数は次のように定義される。

$$F \equiv E - TS, \quad G \equiv F + pV, \quad H \equiv G + TS, \quad E \equiv H - pV \quad (12.5)$$

独立変数の組、 T と S 、 p と V は互いに共役変数と呼ばれ、その積はエネルギーの次元をもつ。これらの関数を図5のように表わすと便利である。

図の見方は次の通りである。関数の両隣の変数とその熱力学関数の独立変数である。例えば、 E の独立変数は S と V である。熱力学の恒等式(12.2)から $dE = TdS - pdV$ であるが、関数 $E(S, V)$ の全微分 dE は次のように表される。

$$dE = (\partial E / \partial S)_V dS + (\partial E / \partial V)_S dV \quad \therefore (\partial E / \partial S)_V = T, \quad (\partial E / \partial V)_S = -p \quad (12.6)$$

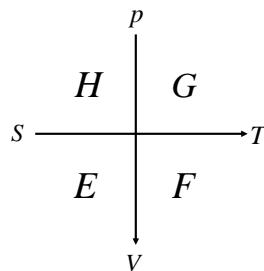


図5 熱力学関数の便利な表し方

このような熱力学関数の全微分の係数と状態変数との間関係を見出すのに、図5は特に便利である。つまり、 dS の係数 $(\partial E / \partial S)_V$ は、図5において S の対極の変数 T に等しい。ただし、図中の矢印が $S \rightarrow T$ となっているので、微分係数の符号は正すなわち T となる。一方、 dV の係数

$(\partial E/\partial V)_S$ は V の対極にある変数 p に対応するが、矢印が反対向きの $V \leftarrow p$ となっているので符号は負、すなわち $-p$ となる。つぎに、図 5 は F を全微分したとき、 dV の係数が $-p$ 、 dT の係数が $-S$ であることを示唆している。すなわち、次の式が成り立つ。

$$dF = -pdV - SdT \quad (12.7)$$

この式はルジャンドル変換という関数 F の定義式と熱力学の恒等式から導かれる。

$$\therefore dF = d(E - TS) = dE - TdS - SdT = TdS - pdV - TdS - SdT = -pdV - SdT$$

同様に、図 5 は次の関係式が成り立つことを示唆している。

$$dG = -SdT + Vdp, \quad dH = TdS + Vdp \quad (12.8)$$

<マックスウェルの関係式>

熱力学関数を状態変数で微分した係数が、対置する状態変数（共役変数）になることを示したが、熱力学関数の微分係数に対する式を、他方の変数でさらにもう一度微分すると、式(12.9)のような関係式が導かれる。

$$\begin{aligned} (\partial/\partial V)(\partial F/\partial T) &= -(\partial S/\partial V)_T, \quad (\partial/\partial T)(\partial F/\partial V) = -(\partial p/\partial T)_V \\ \therefore (\partial S/\partial V)_T &= (\partial p/\partial T)_V \end{aligned} \quad (12.9)$$

他にも $(\partial^2 E/\partial S\partial V)$ より、 $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V$ が導かれる。まだ他にも同様の関係式が成り立つが、これらをマックスウェルの関係式と呼ぶ。

§13 分配関数 Z から自由エネルギーを求める

分配関数 Z から直接、自由エネルギー F を求めてみよう。

$$\begin{aligned} F &= U - \tau\sigma = U + \tau(\partial F/\partial \tau)_V \\ \therefore U &= F - \tau(\partial F/\partial \tau)_V = -\tau^2 (\partial/\partial \tau)(F/\tau)_V \end{aligned} \quad (13.1)$$

$\beta \equiv 1/\tau$ と変換すると、 $\partial/\partial \beta = -\tau^2 (\partial/\partial \tau)$ なので、 $U = (\partial/\partial \beta)(\beta F)$ と表される。

$U = -(\partial/\partial \beta) \ln Z$ を用いると、 $-(\partial/\partial \beta) \ln Z = (\partial/\partial \beta)(\beta F)$ となる。

$$\therefore \beta F = -\ln Z + \alpha \quad ; \quad \alpha \text{ は積分定数} \quad \therefore F = -\tau \ln Z + \alpha \tau$$

しかし、下記注で示しているように $\alpha = 0$ でなければならないので、次式が成り立つ。

$$\therefore F = -\tau \ln Z = -k_B T \ln Z \quad (13.2)$$

<注> 極低温状態で多重度 g_0 の最低エネルギー ε_0 の状態だけが分配関数に寄与すると仮定すると、 $Z = g_0 e^{-\varepsilon_0/\tau} \therefore F = -\tau \ln(g_0 e^{-\varepsilon_0/\tau}) + \alpha \tau \quad \sigma = -(\partial F/\partial \tau)_V = \ln g_0 - \alpha \therefore \alpha = 0$

<マイクロカノニカル集団とカノニカル集団>

系の物理量の熱平均値を求めるのに、系の統計集団（アンサンブル）として、マイクロカノニカル集団を用いる方法と、カノニカル集団を用いる方法がある。マイクロカノニカルアンサンブルのすべての構成要素は「等重率の原理」に従って等しい確率で実現する。エネルギーのアンサンブル平均は、 $1/\tau = (\partial\sigma/\partial U)_{V,N}$ を解いて複合系の状態多重度が最大となる \hat{U} を求めた。この式から得られる \hat{U} が系のエネルギーの熱平均値 $\langle U \rangle$ に等しい。熱統計力学の基本原則と直接結びついていて分かりやすいが、常に状態多重度の計算が必要になるという欠点があった。

一方、カノニカル集団では、系は温度 τ の熱だめと熱的な平衡状態にあると考える。その結果、系は様々な値のエネルギー ε_s をとるアンサンブルを形成する。エネルギーが ε_s となる微視的状态の実現確率（統計重率）はボルツマン因子 $e^{-\varepsilon_s/\tau}$ に比例する。ボルツマン因子をすべて寄せ集めた分配関数 $Z(\tau)$ を計算すると、非常に便利な公式を用いることができ、 U あるいは F という熱力学関数が Z から直接計算できた。

$$U = -(\partial/\partial\beta)\ln Z, \quad F = -\tau \ln Z \quad (13.3)$$

さらに、それを独立変数で偏微分すると、 σ, p, τ という状態量が求まる。

$$\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial\tau}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\tau, \quad \tau = \left(\frac{\partial U}{\partial\sigma}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\sigma \quad (13.4)$$

§14 カノニカル集団の例

マイクロカノニカル集団で考察した 3 つの例をカノニカル集団として考察してみよう。カノニカル集団として系のエントロピーを求めるためには、分配関数から自由エネルギー F を計算し、 $\sigma = -(\partial F/\partial\tau)_V$ からそれを求める。一方、マイクロカノニカル集団の場合は、系の多重度関数からエントロピーの定義に従って直接それを求める。2 つの方法は大きく異なっているが、得られる結果は全く同じであることが分かる。すなわち、カノニカル集団の熱平均値として求められた熱力学関数からエントロピーを求める方法は、エントロピーの定義そのものと首尾一貫しているのである。

【例 1】箱に閉じ込められた自由粒子の自由エネルギーとエントロピー

1 個の粒子が一辺 L の箱に閉じ込められている。量子力学的に取り扱った結果はすでに述べた。そのエネルギー準位は正整数 n_x, n_y, n_z を用いて、

$$\varepsilon_s = (\hbar^2/2M)(\pi/L)^2 \cdot (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

従って、1粒子系の分配関数 $Z_1(\tau)$ は

$$Z_1 = \sum_s e^{-\frac{\varepsilon_s}{\tau}} = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} e^{-\frac{\hbar^2 \pi^2}{2M\tau L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)} = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} e^{-\alpha^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)} ; \alpha \equiv \frac{\pi}{L} \frac{\hbar}{\sqrt{2M\tau}}$$

$\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\alpha^2 n_x^2} = \int_0^{\infty} e^{-\alpha^2 n_x^2} dn_x$ とすることができるので、

$$\therefore Z_1 = \left(\int_0^{\infty} e^{-\alpha^2 n_x^2} dn_x \right)^3 = \left(\frac{1}{\alpha} \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx \right)^3 = \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{8\alpha^3} = \left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} V = n_Q V \quad (14.1)$$

$n_Q \equiv (M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ は、ド・ブローイ波長の熱平均値 $\langle \lambda \rangle = h/\langle |p| \rangle = 2\pi\hbar/\sqrt{3M\tau}$ を一辺とする立方体に原子が1個存在するときの濃度 $1/\langle \lambda \rangle^3$ に匹敵する ($n_Q = (2\pi/3)^{3/2}/\langle \lambda \rangle^3$)。原子が凝縮状態にあるときの濃度に相当するので、 n_Q は量子濃度と呼ばれる。例えば、常温の He 原子の量子濃度は $0.8 \times 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ (0.5\AA 立法の箱に1個) である。一方、標準状態の He 気体の濃度は $2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ である ($n \ll n_Q$)。

分配関数 Z_1 から、気体分子1個の系のエネルギーの熱平均値を求めると、

$$U = -\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln Z_1 = -\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \ln n_Q V = -\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \left[-\frac{3}{2} \ln \beta + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2} \right) \right] = \frac{3\tau}{2} \quad (14.2)$$

これは単原子理想気体に対するエネルギー等分配則に相当する。

箱の中に N 個の同種粒子が入っていて、粒子間の相互作用が無視できるほど弱い場合、その分配関数は1粒子の分配関数 Z_1 の N 乗に等しい (2粒子の場合、 $Z_1(1)Z_1(2) = Z_1^2$ が2粒子系の分配関数になることを考えれば容易に理解できる)。しかし、量子力学的には同種粒子を入れ替えた状態は区別することができない (量子状態の不可弁別性: §4 例1の注) ので、 $N!$ で割ることによって N 粒子系の分配関数 Z_N が得られる。

(注: N 個の粒子の量子状態がすべて異なる場合、 $N!$ 通りの状態は区別できないので $N!$ で割るというのが正しい。しかし、標準的な条件下にある気体の場合は量子状態を占有する平均粒子数が1に比べて十分小さいので、状態和として量子状態が全て異なるものだけを考慮するだけで問題は起きない。この問題を正しく扱うことは第5章で考察する)。

$$Z_N(\tau) = Z_1^N / N! \quad \therefore \ln Z_N = N \ln Z_1 - \ln N! \quad (14.3)$$

N 粒子系のエネルギーは、 $U = -(\partial/\partial\beta) \ln Z_N = -N(\partial/\partial\beta) \ln Z_1$ より $U = 3N\tau/2$ となる。

一方、自由エネルギー F は

$$F = -\tau \ln Z_N = -\tau \ln Z_1^N + \tau \ln N! = -\tau N \ln n_Q V + \tau N \ln N - \tau N \quad (14.4)$$

F から圧力を求めると、理想気体の状態方程式が得られる。

$$p = -(\partial F / \partial V)_\tau = N\tau / V \quad \therefore pV = N\tau = Nk_B T \quad (14.5)$$

F から理想気体のエントロピーを求めると、 $n_Q = (M\tau / 2\pi\hbar^2)^{3/2}$ より、

$$\sigma = -(\partial F / \partial \tau)_V = \tau N (\partial / \partial \tau) \ln n_Q V + N \ln n_Q V - N \ln N + N \quad (14.6)$$

$(\partial / \partial \tau) \ln n_Q = (\partial / \partial \tau) \ln \tau^{3/2}$ を使い、粒子濃度 $n = N/V$ を導入すると、

$$\sigma = (3/2)N + N \ln(n_Q/n) + N = N \left[\ln(n_Q/n) + 5/2 \right] \quad (14.7)$$

これはサックルーテロード (Sackur - Tetrode) の式と呼ばれる。単原子理想気体のエントロピーを実験値から求めたもの (絶対零度の固体状態にある希ガス (例えば固体 Ar) を気体状態まで変化させ、潜熱も含めた比熱の測定値を用いて計算したもの) と、サックルーテロードの理論式から求めたものは驚異的によく一致している。

<注> ミクロカノニカル集団として理想気体のエントロピーを求めた結果と、上記の式が一致しているか確かめてみよう。理想気体の状態多重度は、 $3N$ 次元の球殻の体積を計算することによって式(9.1)のように表された。 $U = 3N\tau/2$ を代入すると、

$$g(N, U) = \frac{V^N}{N! h^{3N}} \frac{\pi^{3N/2} (2M)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} U^{3N/2} = \frac{V^N}{N! \Gamma(3N/2)} \left(\frac{M\tau}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \left(\frac{3N}{2} \right)^{3N/2}$$

N を偶数と仮定して、 $\Gamma(3N/2) = (3N/2 - 1)! \approx (3N/2)!$ とし、 n_Q を用いて表すと、

$$g(N, U) = \frac{V^N n_Q^N}{N! (3N/2)!} \left(\frac{3N}{2} \right)^{3N/2} \quad (14.8)$$

この式を用いて、 $\sigma = \ln g(N, U)$ を求めると簡単な計算の結果、エントロピーは式(14.7)のサックルーテロードの式と完全に一致する。

【例 2】 磁場 B 内におかれたスピン系の磁化率、自由エネルギー、エントロピー

1 個のスピンが磁場 B 内に存在する。スピンの磁気モーメントを m とすると、

1 スピンの分配関数 Z_1 は

$$Z_1 = e^{mB/\tau} + e^{-mB/\tau} = 2 \cosh(mB/\tau) \quad (14.9)$$

N 個の同種のスピンが独立して存在しているとすると (位置は区別している)、

$$Z_N = Z_1^N$$

エネルギーの熱平均値は

$$U = -(\partial/\partial\beta)\ln Z_N = -(\partial/\partial\beta)N \ln[2\cosh(mB\beta)] = -mBN \tanh(mB/\tau) \quad (14.10)$$

磁場 B によって誘導される磁化 M (単位体積当たりの磁気モーメント) を求めると、

$$U = -MV \cdot B = -mBN \tanh(mB/\tau) \text{ より、}$$

$$M = m(N/V) \tanh(mB/\tau) = nm \tanh(mB/\tau); \quad n = N/V \quad (14.11)$$

$mB \ll \tau$ のとき、 $\tanh(mB/\tau) \approx mB/\tau$ となるので $M \approx nm^2 B/\tau$ 。この関係式はミクロカノニカル集団の方法で得られた Curie の式(9.6)と一致している。

次に自由エネルギー F を求める。

$$F = -\tau \ln(Z_1^N) = -N\tau \ln[2\cosh(mB/\tau)] \quad (14.12)$$

$$\tanh(mB/\tau) \equiv x \text{ とすると、} \cosh(mB/\tau) = [1 - \tanh^2(mB/\tau)]^{-1/2} = (1-x^2)^{-1/2}$$

$$\therefore F = -N\tau \ln[2(1-x^2)^{-1/2}] \quad (14.13)$$

つぎにエントロピーは下記の様に得られる。

$$\begin{aligned} \sigma &= -(\partial F/\partial\tau)_V = N \ln[2(1-x^2)^{-1/2}] + N\tau(\partial/\partial\tau)[\ln 2 - (1/2)\ln(1-x^2)] \\ &= N \ln 2 - (N/2)\ln(1-x^2) - NxmB/\tau \end{aligned} \quad (14.14)$$

$$\therefore \frac{dx}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \tanh(mB/\tau) = \frac{-mB/\tau^2}{\cosh^2(mB/\tau)} = (-mB/\tau^2)(1-x^2)$$

$mB/\tau \ll 1$ のとき $x = \tanh(mB/\tau) \approx mB/\tau$ 。また、 $x \ll 1$ のとき $\ln(1-x^2) \approx -x^2$ であることを用いると、

$$\sigma = N \ln 2 + Nx^2/2 - Nx^2 = N \ln 2 - Nm^2 B^2/2\tau^2 \quad (14.15)$$

<注> ミクロカノニカル集団の場合、状態多重度関数 $g(N,U)$ を用いてエントロピー σ が式(9.4)のように表される： $\sigma = \ln g(N,0) - U^2/2m^2 B^2 N$ 。さらに式(9.5)より、 $U = -Nm^2 B^2/\tau$ となるので、これを代入し、 $\ln g(N,0) = N \ln 2 + (1/2)\ln(2/\pi N) \approx N \ln 2$ を考慮すると、

$$\sigma = N \ln 2 - (1/2m^2 B^2 N) (-Nm^2 B^2/\tau)^2 = N \ln 2 - Nm^2 B^2/2\tau^2$$

となる。確かに、この結果は式(14.15)と完全に一致している。

【例 3】 調和振動子 (振動数 ω の振動モード) の自由エネルギー

角振動数 ω の調和振動子 1 個の系を考える。 $\varepsilon_s = s\hbar\omega$ より、分配関数は

$$Z_1 = \sum_{\varepsilon_s} e^{-\varepsilon_s/\tau} = \sum_{s=0}^{\infty} (e^{-\hbar\omega/\tau})^s = 1/(1 - e^{-\hbar\omega/\tau}) \quad (14.16)$$

$$U = -(\partial/\partial\beta)\ln Z_1 = -(\partial/\partial\beta)\ln(1 - e^{-\hbar\omega\beta})^{-1} = \hbar\omega/(e^{\hbar\omega/\tau} - 1) \quad (14.17)$$

$$F = -\tau \ln Z_1 = \tau \ln(1 - e^{-\hbar\omega/\tau}) \quad (14.18)$$

$$\sigma = -\left(\frac{\partial F}{\partial \tau}\right)_V = -\ln(1 - e^{-\hbar\omega/\tau}) + \tau \left(\frac{\hbar\omega}{\tau^2}\right) \frac{e^{-\hbar\omega/\tau}}{1 - e^{-\hbar\omega/\tau}} = -\ln(1 - e^{-\hbar\omega/\tau}) + \frac{\hbar\omega/\tau}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}$$

振動子が N 個の場合、 $Z_N = Z_1^N$ を考慮すると、エントロピーは $\sigma_N = N\sigma$ となる。

$$\sigma_N = -N \ln(1 - e^{-\hbar\omega/\tau}) + \frac{N\hbar\omega/\tau}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \quad (14.19)$$

 <注> これをミクロカノニカル集団で計算した結果と比較してみよう。 $N-1 \approx N$ と近似して、ミクロカノニカル集団の多重度関数 $g(N, n)$; $n \equiv \sum_i s_i$ を用いると、式(9.7)より

$$\sigma_N = (N+n) \ln(N+n) - n \ln n - N \ln N = N \ln[(N+n)/N] + n \ln[(N+n)/n] \quad (14.20)$$

また、式(9.9)より $n/N = 1/(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)$ である。これを式(14.20)に代入すると、

$$\sigma_N = N \ln\left(1 + \frac{1}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1}\right) + n \ln(e^{\hbar\omega/\tau}) = -N \ln(1 - e^{-\hbar\omega/\tau}) + \frac{N\hbar\omega/\tau}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \quad (14.21)$$

式(14.21)はカノニカル集団による計算結果(14.19)と同一である。

上記 3 つの例において、カノニカル集団に基づいて自由エネルギー F から求めたエントロピーはミクロカノニカル集団の状態多重度から直接計算されるエントロピーと完全に一致していた。このことは、カノニカル集団による取り扱い方が熱統計力学の基本仮定と完全に首尾一貫していることを保証している。

調和振動子の集合というモデル系は、現実にはどのような物理系と対応しているのだろうか？それを考えてみよう。複雑な分子内の原子の運動や固体の格子振動は、力学的には連成振子の振動現象と呼ばれる。個々の原子の運動を観測すると複雑な動きをしているが、数学的にはフーリエ級数展開という方法によって、必ず規準振動という調和振動子の和で表現することができる。従って、これらの物理系は文字通り「調和振動子の集合」である。固体の格子振動の場合、1 つの規準振動モード（角振動数 ω と波数ベクトル \mathbf{k} で指定される）が 1 つの調和振動子に対応する。固定端という境界条件を採用すると（周期的境界条件を用いる場合もある）、とびとびの波長の振動モードだけが許されるので、対象とする系に存在する振動子の数を計算することができる。一方、空洞内に存在する電磁場のエネルギーも調和振動子の集合として考えることが出来る。真空

中を伝播する光から調和振動子を連想することは難しいが、空洞内に存在する音の定在波を想像すると分かり易い。縦波と横波という違いはあるが、空洞の壁面を節とする電磁場の定在波が媒質中に存在する。振動する電磁場のエネルギーが調和振動子として観測される例は LC 共振回路である。コンデンサーに蓄えられた電場のエネルギーとコイルに蓄えられた磁場のエネルギーは交互に変換されて単振動し、その全エネルギーは保存されている。もっと高周波の振動になっても、空洞内で電磁場のエネルギーが交互に振動しているという現象は同じである。すなわち、真空中の光（電磁場）のエネルギーは調和振動子の集合として表現できるのである。以下の 15 章と 16 章では、そのような調和振動子の系の熱力学現象を考察しよう。

§15 プランク分布関数：フォトンの数の熱平均値

空洞輻射の理論を考察するとき、空洞内において壁と熱平衡状態にある電磁場のエネルギーは、角振動数 ω の調和振動子の集まりと考えることができた。角振動数 ω の 1 個の調和振動子の熱平均エネルギーは、式(14.17)より、

$$U_\omega = \langle s\hbar\omega \rangle = \langle s \rangle \hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/\tau} - 1} \quad (15.1)$$

である。このエネルギーを、振動数 ω の振動モードに励起されたフォトン（光子、Photon）のエネルギーであると考え、 $\hbar\omega$ が 1 個のフォトンのエネルギーなので、 $\langle s \rangle = 1/(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)$ はその振動モードに励起されたフォトンの数の熱平均値に対応し、プランク分布関数と呼ばれる。空洞輻射（黒体輻射）の電磁場の全エネルギー U は、振動数 $\omega \sim \omega + d\omega$ の間にある振動モードの数 $D(\omega)d\omega$ に、そのモードに励起されたフォトンの熱平均エネルギー U_ω を掛けて、それを全周波数領域で積分したものである。振動モードの数の計算の仕方の要点だけを述べる。空洞が一辺の長さ L の立方体として、電磁場の波動方程式と空洞壁面の境界条件から、次の分散関係式が成り立つ。

$$\omega_n^2 = c^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = c^2(\pi/L)^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = (c\pi/L)^2 n^2 \quad (15.2)$$

(n_x, n_y, n_z) という正の整数値の組に対して 1 つの振動モードが対応するので、 n が $n \sim n + dn$ の範囲にある振動モードの数 $D(\omega_n)d\omega_n$ は、半径 n の $1/8$ 球の厚さが dn となる球殻の体積に相当し、横波に 2 つの偏光成分があることを考慮すると、

$$D(\omega_n)d\omega_n = 2 \times (1/8) \times 4\pi n^2 dn = \pi n^2 dn \quad (15.3)$$

となる。従って、体積 V の空洞内の電磁場の全エネルギー U 、および、そのエネルギー

密度 u は、下記の積分公式を用いて以下のように表される。

$$U = \int_0^{\infty} \frac{\hbar \omega_n}{e^{\hbar \omega_n / \tau} - 1} D(\omega_n) d\omega_n = \frac{\hbar \pi^2 c}{L} \int_0^{\infty} \frac{n^3}{e^{\hbar c \pi n / L \tau} - 1} dn = \left(\frac{L \tau}{\hbar c \pi} \right)^4 \frac{\hbar \pi^2 c}{L} \int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^2 L^3}{15 \hbar^3 c^3} \tau^4$$

$$\therefore u = \frac{U}{V} = \frac{\pi^2}{15 \hbar^3 c^3} \tau^4 \quad (15.4)$$

<注> $\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^{\infty} x^3 \sum_{s=1}^{\infty} e^{-sx} dx = \sum_{s=1}^{\infty} \int_0^{\infty} x^3 e^{-sx} dx = 6 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^4} = 6 \times \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}$

$$\therefore \int_0^{\infty} x^3 e^{-sx} dx = (1/s^4) \int_0^{\infty} y^3 e^{-y} dy = (1/s^4) \Gamma(4) = \dots = 3!/s^4 = 6/s^4$$

黒体輻射の法則：黒体の単位表面積から、単位時間当たり、あらゆる方向に輻射される光のエネルギー流束 J には、ステファン-ボルツマン (Stefan - Boltzmann) の法則と呼ばれる実験則が知られている。 $J = \sigma_B T^4$ と表され、 σ_B はステファン-ボルツマン定数である。空洞の壁に空けた小孔から外部に漏れる光のエネルギーを計算することによって J は理論的に計算することができる。空洞内の光のエネルギー密度が u の場合、 J は cu に比例するが、厳密に計算すると、幾何学因子を考慮して、 $J = cu/4$ となる (黒体輻射の理論の項を参照)。従って、式(15.4)を考慮すると、

$$J = \left(\pi^2 / 60 \hbar^3 c^2 \right) \tau^4 = \left(\pi^2 k_B^4 / 60 \hbar^3 c^2 \right) T^4 = \sigma_B T^4 \quad (15.5)$$

となる。この実験法則の発見が量子力学誕生のきっかけとなった。

§16 固体の格子振動：フォノンの数の熱平均値

固体の結晶格子の格子振動のエネルギーを考察してみよう。電磁場の振動は調和振動子の集合として表現することができ、その振動モードのエネルギーはフォトンの数で表すことができた。それと同様に、結晶格子の振動を連成振子の規準振動モードの和で表現すると、格子振動も調和振動子の集まりとして表現することができる。その振動モードのエネルギーは $\hbar \omega$ というエネルギーをもつフォノン (Phonon) の数で表すことができる。Photon と呼ばないで Phonon とするのは、調和振動子に対応する量子という意味では全く同一であるが、電磁波に対応する Photon は実在の粒子であるのに対し、格子振動を量子化したときに現れる Phonon は準粒子 (quasiparticle) と扱われるからである。角振動数 ω の振動モードに励起される Phonon の数の熱平均値は、Photon の

場合と同様、プランク分布関数で与えられる： $\langle s \rangle = 1/(e^{\hbar\omega/\tau} - 1)$ 。格子振動の境界条件として、結晶の両端で固定端となっていると考えると、3次元の格子振動のモードの数の計算法は、空洞輻射の電磁場の場合と同様、波動方程式の分散関係から導くことができる。その結果は、電磁場の場合とほぼ同じであるが、光速 c の代わりに、弾性体近似したときの音速 v が現れる（弾性体の波動方程式より）。

$$\omega_n^2 = v^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = v^2(\pi/L)^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = (v\pi/L)^2 n^2 \quad (16.1)$$

また、光の場合は偏りが横波の2成分だったのに対し、格子振動の場合には、横波の他に縦波も存在するので、偏りが3成分になる。従って、振動数が $\omega \sim \omega + d\omega$ となる振動モードの数 $D(\omega)d\omega$ は $3 \times 1/8 \times 4\pi n^2 dn$ となる。さらに、電磁場の場合、モードの数は無限に存在したが、格子振動の場合には、モードの数の上限が存在する。結晶格子が N 個の原子で構成されている場合、原子の運動の全自由度が $3N$ となるので、振動モードの全数も $3N$ が上限である。

$$\therefore (3/8) \int_0^{n_D} 4\pi n^2 dn = 3N \quad (16.2)$$

n の上限を n_D (D は Debye の頭文字) とすると、上の式より $n_D = (6N/\pi)^{1/3}$ である。フォノンの全エネルギーは

$$U = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \langle s_n \rangle \hbar \omega_n = \frac{3}{8} \int_0^{n_D} \frac{\hbar \omega_n}{e^{\hbar\omega_n/\tau} - 1} 4\pi n^2 dn ; \quad \omega_n = \left(\frac{v\pi}{L} \right) n \quad (16.3)$$

$x = \pi \hbar v n / L\tau$ と変換すると、

$$U = \left(\frac{3\pi^2 \hbar v}{2L} \right) \left(\frac{\tau L}{\pi \hbar v} \right)^4 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (16.4)$$

$x_D = \pi \hbar v n_D / L\tau = \hbar v (6\pi^2 N/V)^{1/3} / \tau \equiv \theta/T = k_B \theta / \tau$ と表して θ を定義すると、

$$\theta = (\hbar v / k_B) (6\pi^2 N/V)^{1/3} \quad (16.5)$$

θ はデバイ温度と呼ばれ、固体の音速 v と原子数密度 N/V によって決まる定数である。

(例) 固体 Ar のとき、 $\theta = 92$ [K]

$T \ll \theta$ となる低温領域において、フォノンのエネルギー U は興味ある結果を示す。

$$U(T) = \frac{9N\tau^4}{(k_B\theta)^3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{9N\tau^4}{(k_B\theta)^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{3\pi^4 N}{5(k_B\theta)^3} \tau^4 = \frac{3\pi^4 N k_B}{5\theta^3} T^4 \quad (16.6)$$

この結果は電磁場のステファン-ボルツマンの法則に類似している。低温領域における

固体の熱容量は、 $T/\theta < 0.1$ のとき、次のように表される。

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{12\pi^4 Nk_B}{5} \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \quad (16.7)$$

この式はデバイの T^3 則と呼ばれている。

一方、 $T \gg \theta$ となる高温領域においては、調和振動子のエネルギー等分配則を用いて、次のデュロン-プチイ (Dulong - Petit) の法則が導かれる。

$$U = 3N\tau = 3Nk_B T \quad \therefore C_V = 3Nk_B$$

この式を上述の量子論のフォノンのエネルギーを用いて導いてみよう。 $\theta/T \ll 1$ より積分変数は $x \ll 1$ を満足しているので、 $e^x \approx 1+x$ と近似して

$$U = \frac{9N\tau^4}{(k_B\theta)^3} \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{9N\tau^4}{(k_B\theta)^3} \int_0^{\theta/T} x^2 dx = \frac{9N\tau^4}{(k_B\theta)^3} \frac{1}{3} \left(\frac{\theta}{T} \right)^3 = 3Nk_B T \quad (16.8)$$

$$\therefore C_V = 3Nk_B$$

物質が 1 モルの場合、 $C_V = 3R$ というよく知られた結果となる。このように、調和振動子からなる微視的系のエネルギーのアンサンブル平均を計算することによって、黒体放射の法則や格子振動の比熱に対する実験則を導くことができた。これも熱統計物理学の成果である。

第4章 化学ポテンシャルとギブス因子

これまでは、系の粒子数が一定で、熱エネルギーの交換だけが許された2つの系において、最も確からしい状態（熱平衡状態）に向かう過程が考察された。しかし、現実には、系の間で熱だけでなく粒子の移動が許される場合も多い。粒子数の濃度勾配があるときには系の間で粒子の拡散が起きて、いずれ平衡状態に到達する。例えば、気体分子が何かに吸着する問題では、気体分子が自由なバルク状態と吸着サイトに結合した状態との間で拡散的平衡状態に到達する。化学反応などでは反応の進行に伴って、それに関与する種々の化学成分の分子数が変化して平衡状態に向かう。このように粒子数が変化して平衡状態に到達する現象を決定している物理量は何だろう。熱エネルギーの移動方向を決める物理量は温度であった。物質の移動（拡散や化学反応による粒子数の変化）を決定する物理的指標は何か。それを考察しよう。

§17 拡散的接触と化学ポテンシャル

熱だめ \mathcal{R} と熱的に接触して平衡状態にある2つの系 \mathcal{S}_1 と \mathcal{S}_2 を複合系として考える。さらに、系 \mathcal{S}_1 と \mathcal{S}_2 は系間の熱と粒子の移動を許して、熱的、拡散的に接触している場合を考えよう（図6参照）。系 \mathcal{S}_1 の粒子数 N_1 と \mathcal{S}_2 の粒子数 N_2 は変化するが、複合系 $\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2$ の全粒子数 N は一定とする ($N = N_1 + N_2$)。系 \mathcal{S}_1 の体積 V_1 と \mathcal{S}_2 の体積 V_2

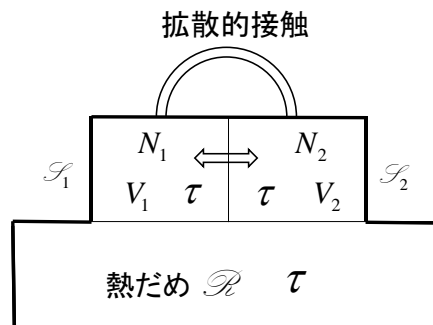


図6 熱だめ \mathcal{R} に接触し、かつ熱的、拡散的に接触した2つの系

はそれぞれ一定とし、 $V_1 + V_2 = V$ とする。 $\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2$ は複合系として、体積一定、粒子数一定の条件を満たして、温度 τ の熱だめ \mathcal{R} と熱的平衡状態にあるため、複合系 $\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2$ はカノニカル集団を形成している。従って、複合系の自由エネルギー F は最小という条

件を満たす。拡散的接触によって \mathcal{S}_1 と \mathcal{S}_2 の粒子数が変動するときでも、複合系の全粒子数 N が一定である限り、複合系の自由エネルギー F が最小という条件を満たすように N_1, N_2 は変動する。従って、 $F = F_1 + F_2$ かつ $dN_1 = -dN_2$ より、 F が極値をとる条件は次のように表される。

$$dF = \left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_{\tau, V_1} dN_1 - \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2} \right)_{\tau, V_2} dN_2 = 0 \quad \therefore \left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_{\tau, V_1} = \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2} \right)_{\tau, V_2} \quad (17.1)$$

$\mu(\tau, V, N) \equiv (\partial F / \partial N)_{\tau, V}$ と定義し、これを化学ポテンシャルと呼ぶと、2つの系の拡散的接触の結果、平衡状態に到達すると、2つの系の化学ポテンシャルが等しくなる。

$$\mu_1(\tau, V_1, N_1) = \mu_2(\tau, V_2, N_2) ; \quad \mu \equiv (\partial F / \partial N)_{\tau, V} \quad (17.2)$$

もし、はじめに $\mu_1 > \mu_2$ ならば、複合系 $\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2$ の自由エネルギー最小の原理に従って、

$$dF = (\mu_1 - \mu_2) dN_1 < 0 \quad \therefore dN_1 < 0$$

すなわち、化学ポテンシャルが大きい系 1 から小さい系 2 へ粒子が移動して拡散的平衡状態に向かう。温度差が熱エネルギー移動の推進力であったのと同じ様に、化学ポテンシャルは化学物質の移動を促す推進力であるという意味においてポテンシャルと名付けられた。

化学ポテンシャルを $\mu(\tau, V, N) \equiv (\partial F / \partial N)_{\tau, V}$ と定義したが、 N は連続変数ではないので、正確には、 $\mu(\tau, V, N) \equiv F(\tau, V, N) - F(\tau, V, N-1)$ である。また、系に数種類の化学成分が存在するならば、それぞれの成分毎に化学ポテンシャルが存在する。

$$\mu_j = \left(\frac{\partial F(\tau, V, \dots, N_j, \dots)}{\partial N_j} \right)_{\tau, V, \text{non-}N_j} \quad (17.3)$$

§18 理想気体の化学ポテンシャル

N 個の粒子からなる単原子理想気体の自由エネルギーは式(14.4)より、

$$F = -\tau [N \ln Z_1 - \ln N!] = -\tau [N \ln Z_1 - N \ln N + N]$$

である。ただし、 $Z_1 = n_Q V = (M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2} V$ である。従って、化学ポテンシャルは

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\tau, V} = -\tau (\ln Z_1 - \ln N) = \tau \ln \left(\frac{N}{V} \frac{1}{n_Q} \right) = \tau \ln \frac{n}{n_Q} \quad (18.1)$$

ここで、 n_Q は量子濃度、 $n = N/V$ は粒子数濃度である。すなわち、理想気体の化学ポ

テンシャルは τ と n によって決まり、粒子濃度が高いほど μ も大きい。

<外部ポテンシャルの下にある系の化学ポテンシャル>

外部ポテンシャル（重力ポテンシャル、静電ポテンシャルなど）が存在する場合、それは個々の粒子に作用して、熱力学系のポテンシャルである自由エネルギー F に同等に寄与する。従って、1粒子当たりの自由エネルギーである化学ポテンシャルと等価な量として扱われ、それを外部化学ポテンシャルと呼ぶ。その結果、全化学ポテンシャルは外部化学ポテンシャルと内部化学ポテンシャルの和で与えられる。

$$\mu_{\text{tot}} = \mu_{\text{ext}} + \mu_{\text{int}} \quad (18.2)$$

外部ポテンシャルが存在しない状態において、系 \mathcal{S}_1 と \mathcal{S}_2 の化学ポテンシャルが、 $\mu_2^0 > \mu_1^0$ であったとする。 $\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2$ 内には静電荷 q をもつ粒子が存在しているとする。図7に示すように、系間に電位差を導入して、系 \mathcal{S}_1 の電位を系 \mathcal{S}_2 の電位より ΔV だけ高くすると、 $\mu_1 = \mu_1^0 + q\Delta V$ 、 $\mu_2 = \mu_2^0$ となり、 $q\Delta V = \mu_2^0 - \mu_1^0$ が成り立てば、 $\mu_1 = \mu_2$ となって、2つの系の間の拡散的平衡が成り立つ。

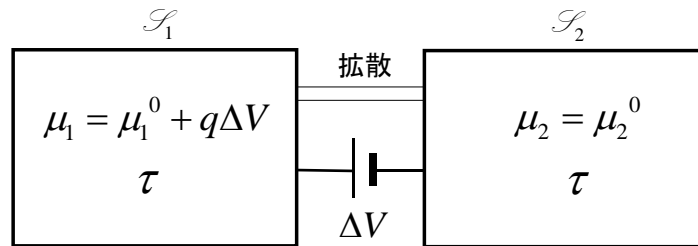


図7 外部ポテンシャルに差がある2つの系の拡散的平衡状態

【例1】高度による大気圧の変化

地上の空気の温度は一般に高度に依存するが、これを一定の温度にあると仮定し、同種の分子からなる理想気体を考える。図8のように、重力ポテンシャルの影響下にある2つの系を考える。高度0の地点の気体と高度 h の地点の気体は拡散的平衡にあるので、その地点の粒子数濃度を $n(0)$ 、 $n(h)$ とし、気体分子の質量を M とすると、

$$\mu(h) = \tau \ln(n(h)/n_0) + Mgh = \tau \ln(n(0)/n_0) = \mu(0) \quad (18.3)$$

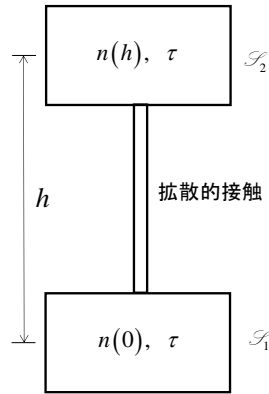


図8 大気の拡散的熱平衡状態

$$\tau \ln \left(\frac{n(h)}{n_0} \frac{n_0}{n(0)} \right) = -Mgh \quad \therefore n(h) = n(0) e^{-Mgh/\tau} \quad (18.4)$$

理想気体の状態方程式から、 $p = n\tau$ を用いて大気圧の高度依存性を求めると、

$$p(h) = p(0) e^{-Mgh/\tau} \quad (18.5)$$

実際、高度の高い領域では地表から離れていて気温が高度によってあまり変化しないので、大気圧に対するこの近似式がよく成り立っている。

【例2】電池の起電力

電極表面と電解質溶液内のバルクの化学ポテンシャルが釣り合うために生じた静電ポテンシャルが電池の起電力である。図9は鉛-硫酸電池の概略図を示す。正の電極は鉛の酸化物 PbO_2 である。負の電極は金属鉛 Pb である。電極は希硫酸に浸してあり、溶液中で部分的に H^+ イオンと SO_4^{2-} イオンに解離している。正負の電極表面では次の化学反応が起きている。

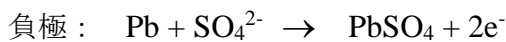


図9に示されているように、正の電極表面では H^+ の濃度が減少し電極内の電子が消費され正電荷が増加して電位が上昇する (ΔV^+)。一方、負の電極表面では、 SO_4^{2-} の濃度が減少し電極内で電子が発生して負電荷が増加して電位が下がる (ΔV^-)。その結果、正負電極間には電位差が現れる。また、電解質溶液内では、内部化学ポテンシャル

$\mu_{\text{int}}(\text{H}^+)$ が正電極表面で減少し、負電極表面では内部化学ポテンシャル $\mu_{\text{int}}(\text{SO}_4^{2-})$ が減少

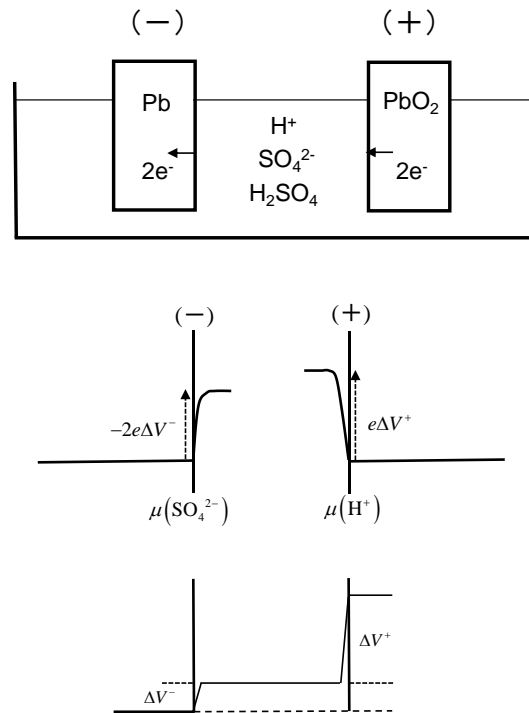


図9 鉛-硫酸電池の化学ポテンシャルと電位差

する。しかし、電極と溶液バルク間に生じた電位差が外部ポテンシャルとして電極付近の H^+ イオンと SO_4^{2-} イオンに作用して、全化学ポテンシャル $\mu_{\text{tot}}(\text{H}^+)$ と $\mu_{\text{tot}}(\text{SO}_4^{2-})$ は、それぞれ溶液バルク内と電極表面とで釣り合って平衡状態に到達する。

$$\text{正電極表面の } \mu_{\text{tot}}(\text{H}^+) = \mu_{\text{int}}(\text{H}^+) + e\Delta V^+ = \text{溶液バルクの } \mu(\text{H}^+)$$

$$\text{負電極表面の } \mu_{\text{tot}}(\text{SO}_4^{2-}) = \mu_{\text{int}}(\text{SO}_4^{2-}) - 2e\Delta V^- = \text{溶液バルクの } \mu(\text{SO}_4^{2-})$$

化学反応の結果発生する正電極の電位差 ΔV^+ と負電極の ΔV^- は、鉛-硫酸電池の場合、

$$\Delta V^+ = 1.6 \text{ [V]} : \Delta V^- = -0.4 \text{ [V]} \quad \therefore \text{電極間電位差 } \Delta V = 2.0 \text{ [V]}$$

正電極と負電極を導線で結べば、電子が負から正電極に流れる。しかし電極表面での化学反応が続く限り、 H^+ 、 SO_4^{2-} イオンの内部化学ポテンシャルの差が発生し、全化学ポテンシャルが釣り合うように電位差が発生して電池の電位差を維持する。

§19 粒子数も変化するときの熱力学の恒等式

圧力 p をエントロピー変化量から求めるために σ を U と V の関数として表し、式

(11.8)において、 $(\partial\sigma/\partial V)_U = p/\tau$ という関係式を導いた。 σ を U, V, N の関数として表し、その偏導関数を考察すると、 $(\partial\sigma/\partial N)_{U, V}$ はどのように表されるのだろうか。

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_{V, N} = \frac{1}{\tau}, \quad \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{U, N} = \frac{p}{\tau}, \quad \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U, V} = ? \quad (19.1)$$

【証明】 σ を U, V, N の関数と考える。 τ と V が一定の状態では σ の変化量を考えると、

$$\delta\sigma_{\tau, V} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_{V, N} \delta U_{\tau, V} + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U, V} \delta N_{\tau, V} = \frac{1}{\tau} \delta U_{\tau, V} + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U, V} \delta N_{\tau, V} \quad (19.2)$$

$$\frac{\delta\sigma_{\tau, V}}{\delta N_{\tau, V}} = \frac{1}{\tau} \frac{\delta U_{\tau, V}}{\delta N_{\tau, V}} + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U, V} \quad \therefore \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{\tau, V} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\tau, V} + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U, V}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\tau, V} - \tau \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{\tau, V} = -\tau \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U, V} \quad (19.3)$$

ここで、 $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{\tau, V} = \left(\frac{\partial(U - \tau\sigma)}{\partial N}\right)_{\tau, V} = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\tau, V} - \tau \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{\tau, V}$ より、式(19.3)を用いて、

$$\mu = -\tau \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U, V} \quad \therefore \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U, V} = -\frac{\mu}{\tau} \quad (19.4)$$

従って、 $\sigma(U, V, N)$ の全微分は式(12.1)を用いて、

$$d\sigma = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial U}\right)_{V, N} dU + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial V}\right)_{U, N} dV + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N}\right)_{U, V} dN = \frac{1}{\tau} dU + \frac{p}{\tau} dV - \frac{\mu}{\tau} dN$$

$$\therefore dU = \tau d\sigma - p dV + \mu dN \quad (19.5)$$

これは粒子数変化もあるときの熱力学の恒等式である。また、式(19.5)は、

$$\mu(\sigma, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{\sigma, V} \quad (19.6)$$

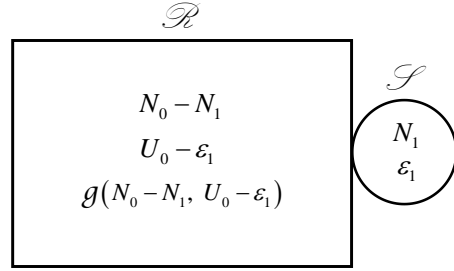
が成り立つことを示している。

§20 ギブス因子と大分配関数：グランドカノニカル集団

大きな熱だめと熱的接触をしている系の状態を考察するために、カノニカル集団という考え方がギブス (Gibbs) によって導入され、系のエネルギーが ε_s となる状態の実現確率はボルツマン因子 $e^{-\varepsilon_s/\tau}$ に比例するということが導かれた。温度 τ 、化学ポテンシャル μ の熱だめは、また非常に大きな数の粒子を含んでいるので、今度は、それに接

触する系が熱エネルギー交換の他に、 μ 一定の状態での粒子数の交換も可能であるとしよう。このとき、系の粒子数が N 、エネルギーが ε_s となる状態の実現確率は、結論からいうと、 $e^{(N\mu - \varepsilon_s)/\tau}$ に比例する。この因子はギブス因子と呼ばれる。ボルツマン因子を導いたのと同様の考え方で、系の状態の実現確率がギブス因子に比例することを示そう。

熱だめ \mathcal{R} と系 \mathcal{S} は、それぞれ体積一定で、熱的接触と拡散的接触をしていて、 \mathcal{R} と \mathcal{S} の複合系は閉じた系を形成している。 \mathcal{R} と \mathcal{S} は温度 τ 、化学ポテンシャル μ の平衡状態になっている。系内の N_1 個の同種粒子間の相互作用は無視で



きるほど弱く、粒子は互いに独立していると考えてよい。 ε_s は粒子数 N_1 のときの系のエネルギーである。系 \mathcal{S} は様々な粒子数 N_1 と様々なエネルギー ε_s をとる状態の統計集団を形成する。これをグランドカノニカル集団と呼ぶ。系の粒子数が N_1 でエネルギーが ε_1 となる状態の実現確率を考えよう。系は厳密に 1 つの量子状態にあるとする（縮退している場合はその中の特定の 1 つの状態）。その状態の実現確率 $p(N_1, \varepsilon_1)$ は、熱だめ \mathcal{R} の状態多重度 g_R に系の状態多重度 1 を掛けたものに比例する。 \mathcal{R} と \mathcal{S} から成る複合系の粒子数とエネルギーは一定の N_0, U_0 であるので、熱だめの多重度関数 g_R を用いて次のように表せる。

$$p(N_1, \varepsilon_1) \propto g_R(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1) \quad (20.1)$$

系が別の状態 (N_2, ε_2) にある確率を $p(N_2, \varepsilon_2)$ とすると、その比は

$$\frac{p(N_1, \varepsilon_1)}{p(N_2, \varepsilon_2)} = \frac{g_R(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1)}{g_R(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)} = e^{\Delta\sigma} \quad (20.2)$$

$$\Delta\sigma \equiv \sigma_R(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1) - \sigma_R(N_0 - N_2, U_0 - \varepsilon_2)$$

ここで、 $N_1, N_2 \ll N_0$ 、 $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \ll U_0$ なので、テイラー展開の第 1 項だけを考慮して、

$$\sigma_R(N_0 - N_1, U_0 - \varepsilon_1) = \sigma_R(N_0, U_0) - N_1 \left(\frac{\partial \sigma_R}{\partial N_R} \right)_{N_0, U_0} - \varepsilon_1 \left(\frac{\partial \sigma_R}{\partial U_R} \right)_{N_0, U_0} + \dots$$

式(19.1)、(19.4)より、 $(\partial\sigma/\partial N)_{U,V} = -\mu/\tau$ となるので、

$$\therefore \Delta\sigma = -(N_1 - N_2) \left(\frac{\partial \sigma_R}{\partial N_R} \right)_{N_0, U_0} - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left(\frac{\partial \sigma_R}{\partial U_R} \right)_{N_0, U_0} = \frac{(N_1 - N_2)\mu}{\tau} - \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\tau}$$

上式の添字は、 $N_R = N_0$, $U_R = U_0$ における微分係数の値であることを意味している。

$$\frac{p(N_1, \varepsilon_1)}{p(N_2, \varepsilon_2)} = e^{\Delta\sigma} = \frac{e^{(N_1\mu - \varepsilon_1)/\tau}}{e^{(N_2\mu - \varepsilon_2)/\tau}} \quad (20.3)$$

$e^{(N_1\mu - \varepsilon_1)/\tau}$ をギブス因子と呼ぶ。結局、系の粒子数が N でエネルギーが ε_s となる量子状態の実現確率は「ギブス因子 $e^{(N\mu - \varepsilon_s)/\tau}$ に比例する」ということになる。

系のすべての状態に対するギブス因子の和をとったものを大分配関数 Ξ といい、物理量 $X(N, s)$ の熱平均値は、大分配関数 Ξ を用いて次のように表される。

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\varepsilon_s(N)} e^{(N\mu - \varepsilon_s(N))/\tau}, \quad \langle X \rangle = \sum_{N,s} X(N, s) e^{(N\mu - \varepsilon_s)/\tau} / \Xi \quad (20.4)$$

<絶対活動度あるいは逃散能>

$\lambda = e^{\mu/\tau}$ と定義すると、 λ は絶対活動度あるいは逃散能 (fugacity) と呼ばれる。 λ を用いると、系の平均粒子数 $\langle N \rangle$ は下記のように、より簡単な式で表すことができる。

$$\Xi = \sum_{N,s} \lambda^N e^{-\varepsilon_s/\tau} \quad \therefore \langle N \rangle = \sum_{N,s} N \frac{\lambda^N e^{-\varepsilon_s/\tau}}{\Xi} = \lambda \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \right) \ln \Xi \quad (20.5)$$

カノニカル集団においては分配関数 Z が求められ、 $U = \langle \varepsilon_s \rangle = -(\partial/\partial\beta) \ln Z$ から熱力学量の熱平均値が得られた。これと同様、グランドカノニカル集団においては、大分配関数 Ξ から $\langle N \rangle = \lambda \cdot (\partial/\partial\lambda) \ln \Xi$ を計算して、これを系の粒子数 N に等しいとすることによって化学ポテンシャル μ の表式が得られ、 μ から種々の熱力学関数が決まる。

【例】ラングミュア (Langmuir) の等温吸着曲線

1つのサイトに1分子(リガンド)しか吸着できない吸着サイトがあるとする。この1つの吸着サイトを系と考え、まわりの環境を熱・粒子だめと考え、系と熱だめの間の温度、化学ポテンシャルが等しいとすると、大分配関数 Ξ は、

$$\Xi = \sum_{N=0}^1 \lambda^N e^{-\varepsilon(N)/\tau} = 1 + \lambda e^{-\varepsilon/\tau} \quad (20.6)$$

と表される。 ε は吸着サイトにリガンドが1つ結合した状態のエネルギーで $\varepsilon < 0$ 、吸着サイトが空の状態のギブス因子が1である。ミオグロビンの酸素結合部位であるヘムに O_2 分子が結合する過程はこの例である。ヘムが O_2 分子によって占有されている平均占有率 f は、吸着サイトに結合した粒子数の平均値 $\langle N \rangle$ に対応するので、

$$f = \langle N \rangle = \lambda \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \right) \ln \Xi = \frac{\lambda e^{-\varepsilon/\tau}}{\Xi} = \frac{\lambda e^{-\varepsilon/\tau}}{1 + \lambda e^{-\varepsilon/\tau}} = \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\varepsilon/\tau} + 1} \quad (20.7)$$

拡散的平衡が成り立っているので、ヘムに結合した状態の O_2 分子と水溶液中の O_2 分子の化学ポテンシャルは等しく、 $\mu(\text{O}_2)$ と表す。さらに、水溶液中の O_2 分子の化学ポテンシャルが理想気体中のそれに等しいと仮定すれば、 p を O_2 分子の分圧として、

$$\mu(\text{O}_2) = \tau \ln \left(\frac{n}{n_0} \right) \quad \therefore \lambda = \frac{n}{n_0} = \frac{p}{n_0 \tau}, \quad \left(\because p = \frac{N}{V} k_B T = n \tau \right) \quad (20.8)$$

$$\therefore f = \frac{1}{(n_0 \tau / p) e^{\varepsilon/\tau} + 1} = \frac{p}{n_0 \tau e^{\varepsilon/\tau} + p} = \frac{p}{p_0 + p}, \quad p_0 \equiv n_0 \tau e^{\varepsilon/\tau} \quad (20.9)$$

図10は吸着サイトの平均占有率 f の O_2 分子分圧依存性を示している。これをラングミュアの等温吸着曲線という。 p_0 は吸着分子の質量 M と温度 τ および結合状態のエネルギー ε によって決まる定数である。吸着サイトへの結合エネルギーが大きければ、 ε は負で、その絶対値がより大きな値となって、 p_0 はより小さな値となる。

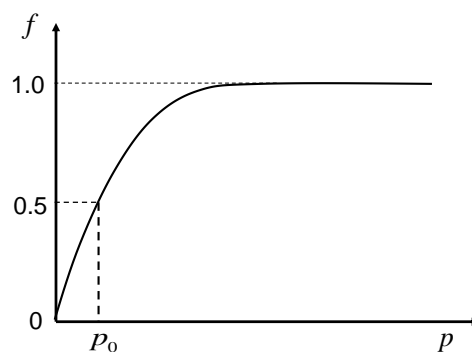


図10 等温吸着曲線

第5章 フェルミ気体とボーズ気体

粒子間の相互作用がほとんど無視できる多粒子系の理想気体を考える。すでにこれまで、カノニカル集団を考え、その上の熱統計平均によって系の熱力学関数を求め、それが熱力学の法則と首尾一貫していることを明らかにしてきた。しかし、気体分子を古典力学にしたがう粒子と見なすのではなく、量子力学に従う分子と考えると、それがフェルミ粒子 (Fermion) であるのか、ボーズ粒子 (Boson) であるのかによって性質に大きな違いが現れる。極低温状態で量子濃度 $n_Q = (M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2}$ が減少し $n_Q \leq n$ となるような領域では、その違いが特に顕著になる。そのような状態を量子領域の熱統計力学という。このような問題を扱うには、量子状態を表す軌道という概念を導入し、その軌道に存在する粒子数の熱平均値を用いて熱統計力学を構築する。それを量子統計力学というが、特に極低温状態における固体物理学の問題を考察するとき重要な方法となる。しかし、粒子が Fermion であるか Boson であるかを区別した量子統計力学と、その区別を無視した古典統計力学は、全く異質のものなのだろうか、あるいは統一的な理論に基づくものだろうか。それを考察することがこの章の主題である。

あらゆる種類の粒子は2つの種類 (フェルミ粒子とボーズ粒子) に分類される。半奇数のスピンをもつ粒子はフェルミ粒子、ゼロを含む整数のスピンをもつ粒子はボーズ粒子と呼ばれ、陽子、中性子、電子はフェルミ粒子である。複合粒子の場合、奇数個のフェルミ粒子から成る粒子はフェルミ粒子となる。例えば、 ^3He 原子 (陽子 2、中性子 1、電子 2) はフェルミ粒子である。一方、 ^4He 原子 (陽子 2、中性子 2、電子 2) はボーズ粒子である。その他のボーズ粒子として、フォトン (光子、Photon) や準粒子であるフォノン (Phonon) などがある。

多粒子系の量子力学の理論に従うと、フェルミ粒子は、波動関数の反対称性から、同一の軌道に0個か1個だけしか存在しえない。電子状態に対するパウリの排他律はその典型である。一方、ボーズ粒子は波動関数の対称性からゼロを含む任意の数の粒子が同一の軌道を占有できる。すなわち、量子統計力学においては、量子状態である軌道を占める粒子の数の熱平均値が重要になってくるので、それを軌道の占有率という。前節では気体分子の吸着の問題を、分子が結合部位に吸着した状態とバルクの気体状態 (多数の粒子を含む熱だめ) の間の拡散的平衡として考察し、吸着サイトの平均占有率を求めた。今度は、量子状態であるエネルギー固有値 ε の1つの軌道を系と考え、粒子がその軌道を占有する熱平均値 $f(\varepsilon, \tau, \mu)$ をギブス和から求めてみよう。 $f(\varepsilon)$ を軌道の分布関数と呼ぶ。

フェルミ粒子とボーズ粒子では、前述のように軌道を占める粒子の数に決定的な違いがある。すなわち、軌道の分布関数は2つの粒子の間で大きな違いが存在する。それは極低温になると劇的な物性の違いとなって現れてくる。フェルミ粒子は最低エネルギー準位の軌道から、エネルギー準位が低い順に、ほぼ占有率1の状態に埋まり、フェルミ準位（軌道の占有率1/2の準位）より上の準位では急速に軌道の占有率が減少してゼロに近づく。一方、ボーズ粒子の場合は、ほとんどすべての粒子が最低エネルギー準位を占拠し、第2励起準位に僅かの粒子が励起されるに過ぎない。このような量子領域にある理想気体は縮退した気体と呼ばれる。金属内の伝導電子は極低温になるとフェルミ粒子の電子気体として、その小さな熱容量に顕著な特徴が現れる。一方、ボーズ粒子の ^4He 原子の液体は、極低温状態において、ボーズ-アインシュタイン凝縮と呼ばれる現象を起こし、粘性が実質的にゼロとなる超流動という現象を示す。

しかし、ここでは低温物理学の領域の個々の問題には言及しないで、2種類の粒子に対する軌道の平均占有率を求め、量子気体としての軌道の分布関数の特性を考察するだけにとどめよう。さらに、どの軌道もその平均占有率が1に比べて十分小さくなる軌道の分布関数の古典極限では、フェルミ粒子かボーズ粒子かの区別がなくなることを確かめよう。その結果、軌道の分布関数の古典極限を用いて粒子の熱統計力学的振る舞いを考察すると、それが、古典統計力学と全く同一の結果を与えることを証明しよう。すなわち、量子統計力学の古典極限が古典統計力学であって、両者は統一的な一つの理論の上に成立しているものなのである。

§21 量子気体の軌道の分布関数

多数の同種粒子を含む量子理想気体を考える。前述のように、フェルミ粒子かボーズ粒子かによって軌道の分布関数が異なる。その違いについて考察しよう。

<フェルミ-ディラック分布>

1個の軌道から成る系を考える。軌道は量子力学的な1つの定常状態（エネルギー ε ）を意味する。この1つの軌道の系が、多数のフェルミ粒子を含む熱だめと熱的・拡散的に接触していると考えられる。熱だめの温度 τ 、化学ポテンシャル μ として、この系の大分配関数を考えると、 $\Xi = 1 + \lambda e^{-\varepsilon/\tau}$ と表される。1は軌道が空（ $N=0$ ）の状態のギブス因子を表す。従って、この軌道の占有率の熱平均値 $f(\varepsilon)$ は、

$$f(\varepsilon) = \langle N(\varepsilon) \rangle = \lambda \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \right) \ln \Xi = \frac{\lambda e^{-\varepsilon/\tau}}{1 + \lambda e^{-\varepsilon/\tau}} = \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\varepsilon/\tau} + 1}$$

$$\therefore f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/\tau} + 1} \quad (21.1)$$

これをフェルミ-ディラック分布関数といい、 $0 < f(\varepsilon) < 1$ である。 $\varepsilon = \mu$ のとき $f(\varepsilon) = 0.5$ となり、固体物理学では、 μ をフェルミ準位と呼ぶ。絶対0度におけるフェルミ準位 $\mu(\tau=0) = \varepsilon_F$ はフェルミエネルギーと呼ばれる。 $f(\varepsilon)$ を図 11 に示す。

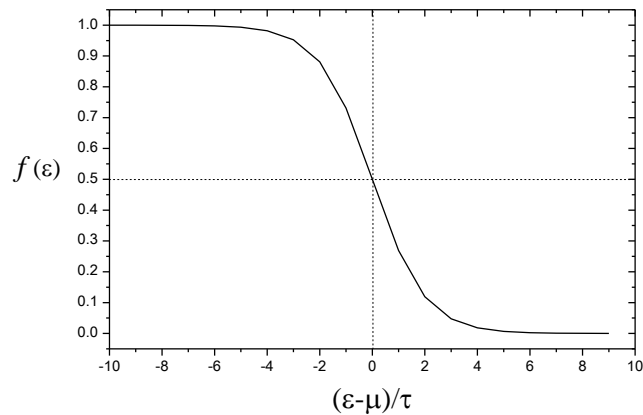


図 11 フェルミ-ディラック分布

図からもわかるように、 $f(\varepsilon)$ は、 $\varepsilon = \mu$ の両側で点対称となり、 $f(\mu + \delta) = 1 - f(\mu - \delta)$ という関係が成り立つ。

<ボーズ-アインシュタイン分布>

相互作用のない大きな数の同種のボーズ粒子から成る熱だめに、エネルギー ε の 1 つの軌道から成る系が熱的・拡散的に接触している。軌道には何個のボーズ粒子が存在してもよい。粒子間の相互作用がないので、 N 個の粒子が軌道に存在する状態のエネルギーは $N\varepsilon$ となる。従って、大分配関数は

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N e^{-N\varepsilon/\tau} = \sum_{N=0}^{\infty} (\lambda e^{-\varepsilon/\tau})^N = \frac{1}{1 - \lambda e^{-\varepsilon/\tau}} \quad (21.2)$$

軌道を占有する粒子の数の熱平均値は

$$f(\varepsilon) = \langle N(\varepsilon) \rangle = \lambda \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \right) \ln \Xi = \frac{\lambda e^{-\varepsilon/\tau}}{1 - \lambda e^{-\varepsilon/\tau}} = \frac{1}{\lambda^{-1} e^{\varepsilon/\tau} - 1}$$

$$\therefore f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/\tau} - 1} \quad (21.3)$$

これをボーズ-アインシュタイン分布関数という。フォトンに対する Planck 分布も $\mu=0$ とするとこの式に従う。式(21.3)の場合、 ε は常に μ より大で、 ε が μ に近づくにつれて、 $f(\varepsilon) \approx \tau/(\varepsilon-\mu)$ のように急激に増大する。

§22 軌道の分布関数の古典極限

エネルギー ε の軌道の分布関数を

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/\tau} \pm 1} \quad (22.1)$$

と書くと、分母が+1のときフェルミ-ディラック分布関数を表し、-1のときボーズ-アインシュタイン分布関数を表す。 $\varepsilon - \mu \gg \tau$ のときは、分母が ± 1 のどちらであっても同じ分布関数を表す。つまり粒子がフェルミ粒子であるかボーズ粒子であるかに依存しない分布関数となる。

$$f(\varepsilon) = e^{(\mu-\varepsilon)/\tau} = \lambda e^{-\varepsilon/\tau} \quad (22.2)$$

この式が成り立つ領域は分布関数の古典領域と呼ばれ、 $f(\varepsilon) \ll 1$ が成り立つ。

 実際、古典統計力学に従う理想気体の化学ポテンシャルは§18 で求められていて、 $\mu = \tau \ln(n/n_Q)$ であった。従って、 $\lambda = n/n_Q$ となるが、1気圧で室温の理想気体に対して n/n_Q の値は 10^{-6} 程度であり、分布関数の古典極限の条件は十分満たされている。

これまでは、粒子がフェルミ粒子であるか、ボーズ粒子であるかを問わず、自由粒子のカノニカル集団と考えると理想気体の自由エネルギーや化学ポテンシャルを求めてきた。しかし、粒子の量子力学的な違いを考慮した、もっと一般的な軌道の分布関数という観点から熱統計力学を考えてみよう。新たに導入された化学ポテンシャル μ を用いて古典領域にある軌道の分布関数を考慮すると、あらゆる軌道に対するその和が全粒子数 N に等しいことから、 N と τ, V を用いて μ を表す式を得ることができる。この方法に従うと、 $(\partial F / \partial N)_{\tau, V} = \mu(N, \tau, V)$ を積分して、これまでとは逆に、化学ポテンシャル μ から自由エネルギー F を求めて、様々な他の熱力学量を知ることができる。

<軌道の分布関数から化学ポテンシャルを求める>

古典理想気体は、その分布関数が古典領域にある自由粒子で構成されている。式(22.2)の分布関数の和から、系に存在する粒子の平均数 $\langle N \rangle$ を求め、それを系の粒子数 N に等しいとおくことによって絶対活動度 λ (化学ポテンシャル μ) が求まる。

$$N = \langle N \rangle = \sum_s f(\varepsilon_s) = \lambda \sum_s e^{-\varepsilon_s/\tau} ; \text{あらゆる軌道 } s \text{ についての和} \quad (22.3)$$

箱の中に閉じ込められた自由粒子に対して、 $\sum_s e^{-\varepsilon_s/\tau}$ を求めよう。

$$\varepsilon_s = (\hbar^2/2M)(\pi/L)^2(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) ; \quad n_x, n_y, n_z \text{ は正整数}$$

と表され、 $\sum_s = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z}$ を積分に置き換えると、1個の粒子の系をカノニカル集団として取り扱った場合の分配関数 Z_1 と同じになり、 $\sum_s e^{-\varepsilon_s/\tau} = Z_1 = n_Q V$ となる。

$$N = \lambda Z_1 = \lambda n_Q V ; \quad n_Q \equiv (M\tau/2\pi\hbar^2)^{3/2} \quad (22.4)$$

$$\therefore \lambda = N/n_Q V ; \quad \text{すなわち} \quad \mu = \tau \ln(N/n_Q V) \quad (22.5)$$

さらに、軌道の分布関数の和から求めた μ より、理想気体に対する自由エネルギー F を求めよう。式(22.5)より、

$$\begin{aligned} F(N, \tau, V) &= \int_0^N (\partial F / \partial N)_{\tau, V} dN = \int_0^N \mu(N, \tau, V) dN = \tau \int_0^N \ln N dN - N\tau \ln(n_Q V) \\ &= \tau(N \ln N - N) - N\tau \ln(n_Q V) = N\tau [\ln(N/V) - 1 - \ln n_Q] \\ \therefore F &= N\tau [\ln(n/n_Q) - 1] \end{aligned} \quad (22.6)$$

この式はカノニカル集団の分配関数： $Z_N = Z_1^N / N!$ を用いて求めた自由エネルギー F の表式(14.4)と同一である。すなわち、軌道の分布関数からスタートして求めた熱力学関数は、これまで考察してきたカノニカル集団の方法と完全に首尾一貫している。

フェルミ粒子かボーズ粒子かを区別することなく考察してきたこれまでの議論は、軌道の分布関数 $f(\varepsilon, \tau, \mu)$ が古典領域にある量子気体の熱統計力学であったとして、完全に正しいことが証明された。

<注> §14 では N 個の自由粒子の分配関数 Z_N を式(14.3)のように表し、それを用いて自由エネルギー F を式(14.4)のように表した。しかし、 Z_N を求めるのに Z_1^N を計算し、同種粒子の量子状態の不可弁別性から $N!$ で割るという考え方には無理がある。なぜなら、 N 個の粒子の軌道が全て異なる場合は、 $N!$ 通りの量子状態が不可弁別性のために1つの波動関数に縮退すると考えて正しい。しかし、 Z_1^N の展開項には複数の粒子が同一軌道の状態にあり、残りの粒子は互いに異なる軌道をとる状態が含まれている。従って、状態和の各項における状態の重複数を個別に考

慮する必要があるが、それを正しく評価して分配関数 Z_N を計算することは不可能である。それに反して、化学ポテンシャルを導入して軌道の分布関数の和から $\mu(N, \tau, V)$ を定める方法は、フェルミ粒子、ボーズ粒子の統計的違いを正確に評価して、量子理想気体の熱統計力学を考察できる最善の方法である。同種粒子の理想気体のカノニカル集団において、分配関数を $Z_N = Z_1^N / N!$ としてもよい根拠は、この Z_N から求めた自由エネルギー F の式(14.4)が、古典領域にある軌道の分布関数から求めた式(22.6)と一致することによって確かめられた。すなわち、 $Z_N = Z_1^N / N!$ は $f(\varepsilon, \tau, \mu) \ll 1$ のとき成り立つ式なのである。

§23 内部自由度をもつ理想気体の化学ポテンシャル

これまでは単原子分子から成る理想気体を考えていたが、内部自由度をもつ多原子分子の理想気体を考える。例えば、分子の回転運動や振動の自由度をもつ分子である。分子の並進運動のエネルギーを ε_n 、分子の回転や振動などの内部自由度による運動エネルギーを ε_{int} とすると、軌道のエネルギーは $\varepsilon = \varepsilon_n + \varepsilon_{\text{int}}$ と表される。

軌道 n のギブス因子の和は、古典領域にある場合、軌道の平均占有率が 1 より十分小さいと考えてよいので、 λ の高次の項は無視してよい。従って、 $N=0$ と $N=1$ の項を用いて、軌道 n の系の分配関数 Ξ は

$$\begin{aligned} \Xi &= 1 + \lambda \sum_{\text{int}} e^{-\varepsilon/\tau} = 1 + \lambda \sum_{\text{int}} e^{-(\varepsilon_n + \varepsilon_{\text{int}})/\tau} = 1 + \lambda e^{-\varepsilon_n/\tau} \sum_{\text{int}} e^{-\varepsilon_{\text{int}}/\tau} = 1 + \lambda Z_{\text{int}} e^{-\varepsilon_n/\tau} \\ \therefore f(\varepsilon_n) &= \frac{\lambda Z_{\text{int}} e^{-\varepsilon_n/\tau}}{1 + \lambda Z_{\text{int}} e^{-\varepsilon_n/\tau}} \approx \lambda Z_{\text{int}} e^{-\varepsilon_n/\tau} \end{aligned} \quad (23.1)$$

内部自由度のない場合、 $f(\varepsilon_n) = \lambda e^{-\varepsilon_n/\tau}$ であったことを考慮すると、 λ の代わりに λZ_{int} となっていることに注意する。従って、平均粒子数 N は、 $\sum_n e^{-\varepsilon_n/\tau} = Z_1 = n_Q V$ を用いて、

$$N = \sum_n f(\varepsilon_n) = \lambda Z_{\text{int}} \sum_n e^{-\varepsilon_n/\tau} = \lambda Z_{\text{int}} n_Q V \quad (23.2)$$

$$\lambda = \frac{n}{n_Q Z_{\text{int}}} \quad \therefore \mu = \tau \left(\ln \frac{n}{n_Q} - \ln Z_{\text{int}} \right) \quad (23.3)$$

ここで、 $Z_{\text{int}} \equiv \sum_{\text{int}} e^{-\varepsilon_{\text{int}}/\tau}$ は内部自由度からくる分配関数である。例えば、内部自由度が角振動数 ω の振動の場合は、 $\varepsilon_s = s\hbar\omega$ なので、 $Z_{\text{int}} = \sum_s e^{-s\hbar\omega/\tau} = 1/(1 - e^{-\hbar\omega/\tau})$ となる。すなわち、内部自由度による 1 粒子当たりの自由エネルギーである $-\tau \ln Z_{\text{int}}$ が化学ポテンシャルに付加されたことに対応している。

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\tau, V} = \mu = \tau \left(\ln N - \ln n_Q V - \ln Z_{\text{int}} \right) \quad (23.4)$$

上の式(23.4)を N で積分して F を求めると、

$$F = N\tau(\ln N - 1 - \ln n_Q V - \ln Z_{\text{int}}) = N\tau[\ln(n/n_Q) - 1 - \ln Z_{\text{int}}] \quad (23.5)$$

内部自由度に由来する分配関数 Z_{int} によって、自由エネルギーは 1 粒子あたり $(-\tau \ln Z_{\text{int}})$ 増加したので、 N 粒子系の自由エネルギーの増加量は $F_{\text{int}} = -N\tau \ln Z_{\text{int}}$ である。同様に、 $\sigma = -(\partial F / \partial \tau)_{V, N}$ より、エントロピーも、 $-(\partial F_{\text{int}} / \partial \tau)$ だけ増大する。また、 $U = -(\partial / \partial \beta) \ln Z = (\partial / \partial \beta)(F / \tau)$ より、 U も $(\partial / \partial \beta)(F_{\text{int}} / \tau) = -N(\partial / \partial \beta) \ln Z_{\text{int}}$ だけ増大する。すなわち、分配関数 Z_{int} によって、1 粒子当たり $-(\partial / \partial \beta) \ln Z_{\text{int}}$ だけ内部エネルギーが増加したので、内部エネルギーの増加量は、 $U_{\text{int}} = -N(\partial / \partial \beta) \ln Z_{\text{int}}$ となる。

例えば、振動による Z_{int} の場合、 $\hbar\omega \ll \tau$ が成り立つ領域で、 $Z_{\text{int}} = 1 / (1 - e^{-\hbar\omega/\tau}) \approx \tau / \hbar\omega$ となり、内部エネルギーが $U_{\text{int}} = N\tau$ だけ増加する。慣性モーメント I をもつ剛体の回転運動による Z_{int} も同様の計算を行うことができる。角運動量の大きさを表す量子数を l とすると、 $\varepsilon_l = L^2 / 2I = \hbar^2 l(l+1) / 2I$ である。従って、角運動量の z 成分による状態縮退度を考慮すると、 Z_{int} は次のように表される。

$$Z_{\text{int}} = \sum_l (2l+1) e^{-\hbar^2 l(l+1) / 2I\tau} \quad (23.6)$$

このままでは計算できないが、 $\hbar^2 / 2I \ll \tau$ が成り立つ場合は、和を積分に変換して以下のように計算することができる。 $\hat{x} = x + 1/2$ と変換し、 $e^{\hbar^2 / 8I\tau} \approx 1$ とすると、

$$Z_{\text{int}} = \int_0^\infty (2x+1) e^{-\hbar^2 x(x+1) / 2I\tau} dx = \int_0^\infty 2\hat{x} \cdot e^{-\hbar^2 \hat{x}^2 / 2I\tau} d\hat{x} = \tau / (\hbar^2 / 2I) \quad (23.7)$$

従って、振動の場合も回転の場合も、 $U_{\text{int}} = -N(\partial / \partial \beta) \ln Z_{\text{int}} = N\tau$ となり、気体分子の内部自由度を考慮したことによって、エネルギーが $N\tau$ 増大することになる。並進運動による理想気体の内部エネルギーは $3N\tau/2$ であった。温度が上がるに従って気体分子の回転運動が励起可能になり、さらに温度が上昇すると振動も励起できるようになる。2 原子分子理想気体のモル定積熱容量 C_V が $3R/2$ から $5R/2$, $7R/2$ となるのは、この内部自由度によるエネルギー増加分によるものである。分子の内部自由度による分配関数 Z_{int} あるいは $F_{\text{int}} = -N\tau \ln Z_{\text{int}}$ 、 $U_{\text{int}} = -N(\partial / \partial \beta) \ln Z_{\text{int}}$ は分子の回転、振動運動の他、分子構造（例えば高分子の内部構造など）に参与して決まる量である。

第6章 ギブスの自由エネルギーと化学平衡

§24 ギブスの自由エネルギー

これまではヘルムホルツの自由エネルギー F を考察してきたが、これは V と τ の関数であった。化学反応を扱う場合には、圧力 p と温度 τ を状態変数として自由エネルギーを考慮するほうが便利になることが多い。なぜなら、 τ, p 一定の条件下で系が平衡状態になるとき、自由エネルギー最小の原理が使えるからである。以下でそのことを証明しよう。図 12 は系 \mathcal{S} の圧力と温度が一定に保たれた状態を表している。

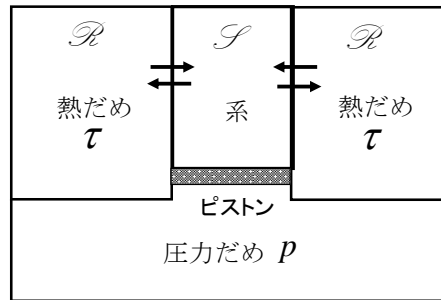


図 12 温度と圧力一定の系の自由エネルギー G

自由エネルギー G を次のように定義する。

$$G \equiv U - \tau\sigma + pV \quad (24.1)$$

熱だめの温度 τ と圧力だめの圧力 p が一定に保たれている場合、 $d\tau=0, dp=0$ より、系の自由エネルギー G_S の変化量は、 $dG_S = dU_S - \tau d\sigma_S + p dV_S$ となる。熱力学の恒等式: $\tau d\sigma_S = dU_S + p dV_S - \mu dN_S$ を適用すると、系の粒子数が一定の場合、 $dU_S - \tau d\sigma_S = -p dV_S$ となるので $dG_S = 0$ となる。つまり、系の熱エネルギーが変動しても系の体積変化がそれを相殺して常に $dG_S = 0$ が成り立つ。すなわち、温度、圧力、粒子数が一定の場合、系の自由エネルギー G_S は極値をとっている。さらに、下記注より G_S は極小値であることが分かる。

 <注> 系と熱だめのエントロピーの和 $\sigma_S + \sigma_R$ は、熱平衡状態において最大となるので、平衡状

態からの任意の変化に対し、 $\Delta\sigma_S + \Delta\sigma_R \leq 0$ となる。熱だめの体積は変化しないので $\Delta U_R = \tau\Delta\sigma_R$ が成り立つ。一方、系+熱だめ+圧力だめは閉じた系を形成しているため、 $\Delta U_R + \Delta U_S + \Delta U_p = 0$ である。ここで、 ΔU_p は圧力だめのエネルギー変化を表し $p\Delta V_S$ に等しい。従って、 $\Delta U_S + p\Delta V_S = -\Delta U_R = -\tau\Delta\sigma_R$ となる。従って、 $\tau\Delta\sigma_S \leq -\tau\Delta\sigma_R = \Delta U_S + p\Delta V_S \therefore \Delta U_S + p\Delta V_S - \tau\Delta\sigma_S = \Delta G_S \geq 0$ 。平衡状態からの任意の変化に対し $\Delta G_S \geq 0$ となるので、平衡状態において G_S は最小である。

結局、 τ, p 一定の条件下で、系は G_S が最小となるように平衡状態に向かう。そのような意味で、 G_S は力学系におけるポテンシャルエネルギーと同様の役割を果たしている。 $G(N, \tau, p)$ をギブス (Gibbs) の自由エネルギーと呼ぶ。式(24.1)を全微分し、熱力学の恒等式： $dU = \tau d\sigma - p dV + \mu dN$ を適用すると、

$$dG = \mu dN - \sigma d\tau + V dp \quad (24.2)$$

従って、 $G(N, \tau, p)$ のそれぞれの偏微分係数は次のようになる。

$$\therefore \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{\tau, p} \quad \sigma = - \left(\frac{\partial G}{\partial \tau} \right)_{N, p} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{N, \tau} \quad (24.3)$$

化学反応が関与する系の熱力学を考察するさいに自由エネルギーとして、 $F(N, \tau, V)$ ではなく $G(N, \tau, p)$ が使用される理由はもう一つある。 G は多成分系の自由エネルギー変化を扱うとき非常に優れているからである。それを考察してみよう。 $G(N, \tau, p)$ の N 依存性に注目する。 τ, p は示強性の変数である。2つの同じ系を合併して大きな系としても、この状態変数は変わらない。しかし、 U, σ, V, N は示量性の変数で、系の大きさを2倍にすると、これらの量は2倍になる。 $G = U - \tau\sigma + pV$ という定義から分かるように $G(N, \tau, p)$ は示量性の変数である。従って、系が1種類の粒子を含んでいるとすると、 $G(N, \tau, p) = N\varphi(\tau, p)$ となる。なぜなら、 τ, p は示強性変数であり、 N を2倍にすれば G も2倍になるからである。 $\mu = (\partial G / \partial N)_{\tau, p} = \varphi(\tau, p)$ より、

$$G(N, \tau, p) = N \cdot \mu(\tau, p) \quad (24.4)$$

すなわち、 $\mu(\tau, p)$ は粒子1個当たりのギブスの自由エネルギーである。従って、複数種の粒子を含む多成分系の場合は、 μ_j を j 種成分の粒子1個当たりのギブスの自由エネルギーとして、 $G = \sum_j N_j \mu_j$ と表される。また、熱力学の恒等式は次のようになる。

$$\tau d\sigma = dU + p dV - \sum_j \mu_j dN_j \quad (24.5)$$

F と G は同じ自由エネルギーであり、 $\mu = (\partial F / \partial N)_{\tau, V}$ 、 $\mu = (\partial G / \partial N)_{\tau, p}$ という関係式が成り立っている。しかし、 $G(N, \tau, p) = N\mu$ と表せたが、 $F(N, \tau, V) = N\mu$ とは表せないことを示そう。式(18.1)より、理想気体の化学ポテンシャルは $\mu(N, \tau, V) = \tau \ln(N/n_Q V)$ と表せた。この式から、積分によって $F(N, \tau, V)$ を求めると、

$$\begin{aligned} F(N, \tau, V) &= \int \mu(N, \tau, V) dN = \tau \left[\int \ln N dN - \int \ln(n_Q V) dN \right] \\ &= \tau(N \ln N - N) - \tau N \ln(n_Q V) = N \left[\tau \ln(N/n_Q V) - \tau \right] = N(\mu - \tau) \end{aligned} \quad (24.6)$$

確かに、 $F = N\mu$ とは表せない。一方、 G は次のようになる。

$$G(N, \tau, p) = F + pV = N(\mu - \tau) + N\tau = N\mu \quad \because pV = N\tau \quad (24.7)$$

この結果、 $G(N, \tau, p) = N\mu$ と表せて、 μ は次式のようにになる。

$$\mu(N, \tau, V) = \tau \ln(N/n_Q V) = \tau \ln(p/\tau n_Q) = \mu(\tau, p) \quad (24.8)$$

§25 化学平衡

混合理想気体中で化学反応が起きている場合を考察しよう。化学反応式を

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots + \nu_l A_l = 0 \quad (25.1)$$

と表す。 A_j は化学成分を表し、 ν_j は化学量論係数という。一般に、化学反応の反応物側の ν_j を負で表し、生成物側の ν_j を正で表す。例えば、 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ という反応式の場合、 $\nu_{\text{H}_2} = -2$ 、 $\nu_{\text{O}_2} = -1$ 、 $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ となる。化学反応が進行することによって化学成分の粒子数が変化し、自由エネルギーの変化量は式(24.2)より、

$$dG = \sum_j \mu_j dN_j - \sigma d\tau + V dp \quad (25.2)$$

化学反応は通常一定温度、一定圧力の条件下で観測されるので、化学反応の平衡状態においては、 $dG = 0 = \sum_j \mu_j dN_j$ が成り立つ。反応式 $\sum_j \nu_j A_j = 0$ において、化学反応進行度 ξ が $d\xi$ だけ進行したとすると、 $dN_j = \nu_j d\xi$ となるので、

$$dG = \sum_j \mu_j \cdot \nu_j d\xi = 0 \quad \therefore \sum_j \nu_j \mu_j = 0 \quad (25.3)$$

混合気体のすべての化学成分を理想気体として扱うことができると仮定する。化学成分の分子は一般に内部自由度をもつので、式(23.3)より、

$$\mu_j = \tau \left[\ln(n_j/n_{Q,j}) - \ln Z_{\text{int},j} \right] = \tau \ln \left[n_j / (n_{Q,j} Z_{\text{int},j}) \right] \quad (25.4)$$

と表される。ここで、 $n_{Q,j}$ 、 $Z_{\text{int},j}$ は化学成分 j の量子濃度と内部自由度による分配関数である。混合気体中の化学成分 j のモル分率を x_j とすると、 $x_j = n_j / \sum_j n_j = n_j / n_0$ となる。モル分率 x_j を用いて、混合気体中の化学成分 j の化学ポテンシャル μ_j を表すと、

$$\begin{aligned}\mu_j &= \tau \left[\ln x_j - \ln \left(n_{Q,j} Z_{\text{int},j} / n_0 \right) \right] = \tau \ln \left[n_0 / \left(n_{Q,j} Z_{\text{int},j} \right) \right] + \tau \ln x_j \\ &= \mu_j^\circ + \tau \ln x_j\end{aligned}\quad (25.5)$$

ここで、 $\mu_j^\circ = \tau \ln \left[n_0 / \left(n_{Q,j} Z_{\text{int},j} \right) \right]$ は j 成分の化学物質が純物質として存在するときの化学ポテンシャルである。なぜなら、 j 成分の純物質が存在するとき、 n_0 をその粒子数濃度とすると、 $n_0 = p/\tau$ より $\mu_j^\circ(\tau, p)$ は圧力 p と温度 τ と分子の内部構造に依存する Z_{int} で決まる純物質 j の標準化学ポテンシャルである。系が平衡状態になると、 $\sum_j \nu_j \mu_j = 0$ が成り立つように化学ポテンシャル μ_j が決まる。例えば、 $\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}$ という 1 体反応の場合は、 $\mu_A = \mu_B$ となるように化学成分 \mathbf{A} , \mathbf{B} の分子数が変化して平衡状態に到達する。一般的な化学反応の場合、化学ポテンシャル μ_j が式(25.5)によって表されるので、 $\sum_j \nu_j \mu_j = 0$ を満たすように化学反応が進行して分子数が変化し、モル分率 x_j が以下の式を満たすように再配分されて化学平衡状態になる。

$$\sum_j \nu_j \mu_j^\circ + \tau \sum_j \nu_j \ln x_j = \sum_j \nu_j \mu_j^\circ + \tau \ln \left(\prod_j x_j^{\nu_j} \right) = 0 \quad (25.6)$$

$$\therefore \prod_j x_j^{\nu_j} = \exp \left(-\sum_j \nu_j \mu_j^\circ / \tau \right) = K(\tau, p) \quad (25.7)$$

K は反応の平衡定数と呼ばれ、これが化学反応における質量作用の法則である。

通常、化学量論係数 ν_j は反応物側を負に、生成物側を正に選ぶので、反応物側を $\nu_i = -a_i$ 、生成物側を $\nu_j = b_j$ とおくと、 a_i, b_j を正として、

$$\prod_j x_j^{b_j} / \prod_i x_i^{a_i} = K(\tau, p) \quad (25.8)$$

という形の、よく知られた質量作用の法則となる。このとき、平衡定数 $K(\tau, p)$ は、

$$-\tau \ln K(\tau, p) = \sum_j b_j \mu_j^\circ(\tau, p) - \sum_i a_i \mu_i^\circ(\tau, p) \quad (25.9)$$

μ_j° は粒子 1 個あたりのギブスの自由エネルギーなので、通常のもル自由エネルギーに変換するために、 $G_j^\circ = N_A \mu_j^\circ$ と表すと (N_A はアボガドロ数)、平衡定数 $K(\tau, p)$ は、気体定数 R と絶対温度 T を用いて、次のように表される。

$$-RT \ln K(\tau, p) = \sum_j b_j G_j^\circ(\tau, p) - \sum_i a_i G_i^\circ(\tau, p) = \Delta G^\circ(\tau, p) \quad (25.10)$$

ここで、 G_j° は純物質 j 成分の 1 モル当たりのギブスの自由エネルギーである。また、 $\Delta G^\circ(\tau, p)$ は標準反応自由エネルギーと呼ばれる。

$K(T, p) = K(\tau, p)$ の温度依存性を考えてみよう。 $\ln K(T, p) = -\Delta G^\circ(T, p) / RT$ である。横軸を $1/T$ にして $\ln K$ をプロットすると、それを van't Hoff プロットと呼ぶ。そのグラフの接線の勾配を計算すると下記のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial(1/T)} \ln K(T, p) &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln K = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(-\frac{1}{RT} \Delta G^\circ(T, p) \right) \\ &= -\frac{\Delta G^\circ}{R} + \frac{T}{R} \frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T} = -\frac{\Delta G^\circ + T \Delta S^\circ}{R} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \end{aligned} \quad (25.11)$$

ただし、 $S_j^\circ = -(\partial G_j^\circ / \partial T)_p$ 、 $H_j^\circ \equiv G_j^\circ + TS_j^\circ$ を用いて計算した。 ΔH° は標準反応エンタルピーと呼ばれ、式(25.10)を考慮すると、

$$\Delta H^\circ = \sum_j b_j H_j^\circ - \sum_i a_i H_i^\circ \quad (25.12)$$

と表される。ここで、 H_j° は1モルの純物質状態の化学成分 j のエンタルピーである。従って、 ΔH° は反応に参与する化学成分のデータベースに登録された H_j° の値から計算によって求めることができるものである。化学物質のエンタルピーは化学成分の混合状態でも純物質の状態でも値は変わらないので $\Delta H^\circ = \Delta H$ と表すことができる。ここで、 ΔH は反応エンタルピー（反応熱）と呼ばれ、化学反応の進行に伴う熱量変化として熱測定法などによって直接観測できる量である。 $\Delta H^\circ = \Delta H$ となる理由は下記の注に示した。式(25.11)は van't Hoff の関係式と呼ばれる。van't Hoff プロットの接線の勾配から反応エンタルピーを知ることができる便利な関係式である。

<注> 混合状態における化学成分 j の化学ポテンシャル μ_j は、式(25.5)のように表される。ギブスの自由エネルギーからエントロピーを求めると、 $\sigma_j = -(\partial \mu_j / \partial \tau)_p = -(\partial \mu_j^\circ / \partial \tau)_p - \ln x_j = \sigma_j^\circ - \ln x_j$ と表される。 σ_j は混合状態における、 σ_j° は純物質状態の j 成分の1粒子当たりのエントロピーである。1粒子当たりのエンタルピー h_j を考えると、 $h_j = \mu_j + \tau \sigma_j$ より、 $h_j = \mu_j^\circ + \tau \ln x_j + \tau(\sigma_j^\circ - \ln x_j) = \mu_j^\circ + \tau \sigma_j^\circ = h_j^\circ$ となる。すなわち、化学成分 j のエンタルピーは、混合状態でも純物質状態でも値は変わらないことになる。

おわりに： 化学系学科の2年生を対象とする基礎物理学の一部に、熱統計物理の内容を含めて講義するよう依頼された。現代科学の基礎である量子力学や統計物理学は基礎物理学の範疇になく、力学、電磁気学、波動などが主題であった。理系学生の「物理ばなれ」が著しく、物理学科以外の学生にとって物理学を学ぶ機会は極めて少なくなっている。大学で学ぶ基礎物理学が、相変わらず力学、電磁気学のままでは物理の真の魅力を伝えられないまま大学教育のコースが終わると心配していた。数年前から、私は大学2年生向けの基礎物理学として、春学期に「量子論」、秋学期に「熱統計物理」を主題として、その入門編を講義している。本書は15週で学ぶ熱統計物理学のテキストである。

熱統計物理学には、これまで沢山の名著、良書が出版されている。いまさら私が寄与する余地などどこにも残っていないが、熱統計物理学とはどんな学問なのか具体的な3つのモデル系（理想気体、2価スピン系、調和振動子）を繰り返し考察することによって、アンサンブル理論の骨子を理解できよう工夫した。最後は、化学ポテンシャル、大分配関数を使って軌道の分布関数という概念を導入し、ギブスの自由エネルギーを用いて、多成分系の熱統計物理学として「化学平衡の理論」を考察した。

1980年にキッテルの「熱物理学・第1版」を研究室のゼミの教材に選んで以来約35年間、卒研生とともに愛読してきた。この教科書は、系に課された束縛条件を満たす全ての量子力学的定常状態の数を求めてエントロピーを定義するというアンサンブル理論に貫かれている。カノニカルアンサンブルとミクロカノニカルアンサンブルの関係や、それを使い分ける必要性もよく分かる。ボルツマンの H 定理やエントロピー増大という一般論をなるべく避けて、「最も確からしい」状態に向かうという普通の言葉で熱平衡の意味を分かり易く説明することに成功している。とにかく、ストレートに熱統計物理学の真髄を教えてくれる名著である。特に、キッテルの「熱物理学」の優れた特徴は、各章末にある、固体物理、宇宙物理、生物物理の多岐にわたる分野から選ばれた「問題」が魅力的な良問に富むことである。これらの問題を解くことによって、さらに熱統計物理学の魅力を知ることになるだろう。

付録 1：多次元空間における半径 R の球の体積

ν 次元空間における半径 R の球面の方程式は

$$x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_\nu^2 = \sum_{i=1}^{\nu} x_i^2 = R^2 \quad (\text{A1.1})$$

この球面に囲まれた領域の体積を $V_\nu(R)$ とすると、

$$V_\nu(R) = \int_{\sum_i x_i^2 \leq R^2} dx_1 dx_2 \cdots dx_\nu = R^\nu \int_{\sum_i y_i^2 \leq 1} dy_1 dy_2 \cdots dy_\nu = C_\nu R^\nu \quad (\text{A1.2})$$

ただし上記の計算では、 $y_i \equiv x_i/R$ と変数変換している。さらに、次の計算を行う。

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_\nu^2)} dx_1 dx_2 \cdots dx_\nu = \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \right)^\nu = \pi^{\nu/2} \quad (\text{A1.3})$$

$dx_1 dx_2 \cdots dx_\nu = dV_\nu$ と表す。式(A1.2)より $dV_\nu/dR = \nu C_\nu R^{\nu-1}$ であることを考慮すると、

$$I = \int_0^\infty e^{-R^2} dV_\nu = \int_0^\infty e^{-R^2} (\nu C_\nu R^{\nu-1}) dR = \nu C_\nu \int_0^\infty e^{-R^2} R^{\nu-1} dR \quad (\text{A1.4})$$

さらに $R^2 = y$ と変数変換すると、 Γ 関数を用いて、

$$I = (\nu/2) C_\nu \int_0^\infty y^{\frac{\nu}{2}-1} e^{-y} dy = (\nu C_\nu / 2) \Gamma(\nu/2) = \pi^{\nu/2} \quad (\text{A1.5})$$

$$C_\nu = \frac{\pi^{\nu/2}}{(\nu/2)\Gamma(\nu/2)} \quad \therefore V_\nu(R) = \frac{\pi^{\nu/2}}{(\nu/2)\Gamma(\nu/2)} R^\nu \quad (\text{A1.6})$$

上記の一般的関係式が成り立っているかどうかを確かめるために、3次元空間の球の体積を求めてみよう。 $\Gamma(3/2) = (1/2)\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}/2$ を用いると、

$$V_3(R) = \frac{\pi^{3/2}}{(3/2)\Gamma(3/2)} = \frac{\pi^{3/2}}{(3/2)\sqrt{\pi}/2} R^3 = \frac{4}{3} \pi R^3$$

確かに3次元球の体積は上記一般式に従っている。

付録 2 : ヤコビアン応用

面積分、体積分のさい、独立変数を変換したときに用いるヤコビアンという数学的道具が便利であることはよく知られている。例えば、直交座標 x, y が極座標 r, θ に変換され、 $x = x(r, \theta)$, $y = y(r, \theta)$ と表されるとする。そのとき関数 $f(x, y)$ は変数 r, θ で表すことができ、 $f(x(r, \theta), y(r, \theta)) = g(r, \theta)$ とすれば、

$$\iint f(x, y) dx dy = \iint g(r, \theta) \frac{\partial(x, y)}{\partial(r, \theta)} dr d\theta \quad (\text{A2.1})$$

と変数変換できる。このとき、 $\frac{\partial(x, y)}{\partial(r, \theta)}$ は行列式でヤコビアンと呼ばれる。

$$\frac{\partial(x, y)}{\partial(r, \theta)} \equiv \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)_\theta & \left(\frac{\partial x}{\partial \theta}\right)_r \\ \left(\frac{\partial y}{\partial r}\right)_\theta & \left(\frac{\partial y}{\partial \theta}\right)_r \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial x}{\partial r}\right)_\theta \left(\frac{\partial y}{\partial \theta}\right)_r - \left(\frac{\partial y}{\partial r}\right)_\theta \left(\frac{\partial x}{\partial \theta}\right)_r \quad (\text{A2.2})$$

$x = r \cos \theta$, $y = r \sin \theta$ と変換されるので行列式を計算すると、 $\frac{\partial(x, y)}{\partial(r, \theta)} = r$ となる。

その結果、上記の、 x, y に関する 2 重積分は r, θ による 2 重積分に変換される。

$$\therefore \iint f(x, y) dx dy = \iint g(r, \theta) r dr d\theta$$

3 次元空間の (x, y, z) から極座標 (r, θ, φ) への座標変換の場合には、ヤコビアンは

$$\frac{\partial(x, y, z)}{\partial(r, \theta, \varphi)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial r} & \frac{\partial x}{\partial \theta} & \frac{\partial x}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial y}{\partial r} & \frac{\partial y}{\partial \theta} & \frac{\partial y}{\partial \varphi} \\ \frac{\partial z}{\partial r} & \frac{\partial z}{\partial \theta} & \frac{\partial z}{\partial \varphi} \end{vmatrix} = r^2 \sin \theta \quad (\text{A2.3})$$

$$\therefore \iiint f(x, y, z) dx dy dz = \iiint g(r, \theta, \varphi) \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(r, \theta, \varphi)} dr d\theta d\varphi = \iiint g(r, \theta, \varphi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi$$

となる。このヤコビアンという数学的道具は熱力学関数の独立変数を変換する場合にも便利な道具となる。以下にそれを示してみよう。

変数 X, Y が変数 u, v の関数として $X(u, v), Y(u, v)$ と表されるとする。さらに、その u, v が変数 s, t の関数として、 $u(s, t), v(s, t)$ と表されるとすると、 X, Y は変数 s, t の関数として表される。このとき、ヤコビアンは次の関係式を満たす。

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(s, t)} \frac{\partial(s, t)}{\partial(u, v)} \quad (\text{A2.4})$$

【証明】 上記の関係式は行列と行列式の性質を用いて次のように証明できる。

$$\left(\frac{\partial X}{\partial u}\right)_v = \left(\frac{\partial X}{\partial s}\right)_t \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v + \left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_s \left(\frac{\partial t}{\partial u}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial v}\right)_u, \left(\frac{\partial Y}{\partial u}\right)_v, \left(\frac{\partial Y}{\partial v}\right)_u \text{ に対しても同様の関係式が成り立つ。}$$

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(s, t)} \cdot \frac{\partial(s, t)}{\partial(u, v)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial s}\right)_t & \left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_s \\ \left(\frac{\partial Y}{\partial s}\right)_t & \left(\frac{\partial Y}{\partial t}\right)_s \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u \\ \left(\frac{\partial t}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_u \end{vmatrix}$$

上記行列の積の1行1列成分を計算すると、 $\left(\frac{\partial X}{\partial s}\right)_t \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v + \left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_s \left(\frac{\partial t}{\partial u}\right)_v = \left(\frac{\partial X}{\partial u}\right)_v$ となり、

同様に1行2列成分が $\left(\frac{\partial X}{\partial s}\right)_t \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u + \left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_s \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_u = \left(\frac{\partial X}{\partial v}\right)_u$ となる。2行1列、2行2列成分に

対しても同様の計算を行うと、結局、行列式の積に対して次式が成り立つ。

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial s}\right)_t & \left(\frac{\partial X}{\partial t}\right)_s \\ \left(\frac{\partial Y}{\partial s}\right)_t & \left(\frac{\partial Y}{\partial t}\right)_s \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u \\ \left(\frac{\partial t}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial t}{\partial v}\right)_u \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial X}{\partial v}\right)_u \\ \left(\frac{\partial Y}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial Y}{\partial v}\right)_u \end{vmatrix} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(u, v)}$$

これによって、式(2.4)が成り立つことが証明された。

熱力学におけるヤコビアンの応用として重要なものは偏微分に関する次の式である。

$$\frac{\partial(X, v)}{\partial(u, v)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial X}{\partial v}\right)_u \\ \left(\frac{\partial v}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial v}{\partial v}\right)_u \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial u}\right)_v & \left(\frac{\partial X}{\partial v}\right)_u \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial X}{\partial u}\right)_v \quad (\text{A2.5})$$

X は (u, v) の関数として表されるので、 X, Y の独立変数 (u, v) を (X, u) と考えることもできる。そのときは Y も $Y(X, u)$ と表される。独立変数を (u, v) から (X, u) に変換したことによって、ヤコビアンに対する式 A(2.4) の変形が成り立つことを利用すると、次の関係式が導かれる。

$$\frac{\partial(X, Y)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(X, u)} \frac{\partial(X, u)}{\partial(u, v)} = - \left(\frac{\partial Y}{\partial u} \right)_X \left(\frac{\partial X}{\partial v} \right)_u \quad (\text{A2.6})$$

ただし、 $\frac{\partial(X, u)}{\partial(u, v)} = - \frac{\partial(X, u)}{\partial(v, u)} = - \left(\frac{\partial X}{\partial v} \right)_u$ となることを用いている。

この関係式が本当に成り立つのかどうかを別の方法で確かめてみよう。 X が一定という条件の下で、変数 u, v を変化させるとき、その変化量を $\delta u_x, \delta v_x$ と表すと、

$$\delta X = \left(\frac{\partial X}{\partial u} \right)_v \delta u_x + \left(\frac{\partial X}{\partial v} \right)_u \delta v_x = 0 \quad \therefore \frac{\delta v_x}{\delta u_x} = - \left(\frac{\partial X}{\partial u} \right)_v / \left(\frac{\partial X}{\partial v} \right)_u \quad (\text{A2.7})$$

このとき、 Y の変化量を δY_x と表すと、

$$\delta Y_x = \left(\frac{\partial Y}{\partial u} \right)_v \delta u_x + \left(\frac{\partial Y}{\partial v} \right)_u \delta v_x \quad \therefore \frac{\delta Y_x}{\delta u_x} = \left(\frac{\partial Y}{\partial u} \right)_v + \left(\frac{\partial Y}{\partial v} \right)_u \frac{\delta v_x}{\delta u_x} \quad (\text{A2.8})$$

$\delta v_x / \delta u_x$ に式(A2.7)を適用して、 $\delta Y_x / \delta u_x$ を計算すると、

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial u} \right)_X = \frac{\delta Y_x}{\delta u_x} = \left(\frac{\partial Y}{\partial u} \right)_v + \left(\frac{\partial Y}{\partial v} \right)_u \frac{\delta v_x}{\delta u_x} = \left(\frac{\partial Y}{\partial u} \right)_v - \left(\frac{\partial Y}{\partial v} \right)_u \cdot \left(\frac{\partial X}{\partial u} \right)_v / \left(\frac{\partial X}{\partial v} \right)_u \quad (\text{A2.9})$$

式(A2.9)の両辺に $-(\partial X / \partial v)_u$ を掛けると、

$$- \left(\frac{\partial X}{\partial v} \right)_u \left(\frac{\partial Y}{\partial u} \right)_X = - \left(\frac{\partial Y}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial X}{\partial v} \right)_u + \left(\frac{\partial X}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial Y}{\partial v} \right)_u = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial u} \right)_v & \left(\frac{\partial X}{\partial v} \right)_u \\ \left(\frac{\partial Y}{\partial u} \right)_v & \left(\frac{\partial Y}{\partial v} \right)_u \end{vmatrix} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(u, v)}$$

式 A(2.5) を用いて上記の左辺を書き換えると、 $\frac{\partial(X, Y)}{\partial(X, u)} \frac{\partial(X, u)}{\partial(u, v)} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(u, v)}$ が成り立つ。

ヤコビアンという行列式の性質を利用して式 A(2.6) のような変数変換ができる。熱力学上の重要な関係式を導くとき役立つ便利な計算法である。