

§4 統計力学の基礎

熱力学第二法則の数式表現は、Clausius 不等式

$$dS \geq \frac{d'Q}{T}$$

である。ここで S はエントロピー、 T は絶対温度、また Q は熱量である。等号は可逆過程で成立する。この事実からもわかる様に、エントロピーは熱力学における最も重要な物理量であり、エネルギーや体積が力学的にも表現できるのと異なって、熱力学に固有の物理量である。

ここでは、まずエントロピーの統計力学的表式を導き、次にその表式を用いて平衡統計力学の基礎を構築する。

[1] エントロピーの統計力学的表式

統計集団がある状態 ν をとる確率を p_ν で表す。この p_ν は、

$$\sum_{\nu} p_\nu = 1. \quad (1)$$

と規格化されているものとする。以下の仮定に基づいてエントロピーの表式を求める。

(i) エントロピー S は p_ν の汎関数

その表式は、 $f(p)$ をある未知関数として、一般的に以下の形に書くことができる。

$$S = \sum_{\nu} p_\nu f(p_\nu). \quad (2)$$

(2) 式は $f(p_\nu)$ の統計平均として S を与えている。

(ii) エントロピーは示量変数

つまり、部分系 $j = 1, 2$ のエントロピーを $S^{(j)}$ 、合成系 $1 + 2$ のエントロピーを $S^{(1+2)}$ とすると、以下の関係式が成立する。

$$S^{(1+2)} = S^{(1)} + S^{(2)}. \quad (3)$$

(iii) 部分系 $j = 1, 2$ の統計的独立性

すなわち、部分系 1 が状態 ν となる確率を $p_\nu^{(1)}$ 、部分系 2 が状態 λ となる確率を $p_\lambda^{(2)}$ とすると、合成系 $1 + 2$ が状態 (ν, λ) となる確率 $p_{\nu\lambda}^{(1+2)}$ は、以下のように表せることになる。

$$p_{\nu\lambda}^{(1+2)} = p_\nu^{(1)} p_\lambda^{(2)}. \quad (4)$$

要請 (i)-(iii) に基づいて $f(p)$ の関数形を決める。このために、(3) 式に (2) 式を代入して (4) 式を用い、以下のように変形する。

$$\begin{aligned} 0 &= S^{(1+2)} - S^{(1)} - S^{(2)} \\ &= \sum_{\nu} \sum_{\lambda} p_\nu^{(1)} p_\lambda^{(2)} f(p_\nu^{(1)} p_\lambda^{(2)}) - \sum_{\nu} p_\nu^{(1)} f(p_\nu^{(1)}) - \sum_{\lambda} p_\lambda^{(2)} f(p_\lambda^{(2)}) \\ &\quad (1) \text{ 式を考慮し、第二項に } \sum_{\lambda} p_\lambda^{(2)} (= 1) \text{ を、第三項に } \sum_{\nu} p_\nu^{(1)} (= 1) \text{ を掛ける。} \\ &= \sum_{\nu} \sum_{\lambda} p_\nu^{(1)} p_\lambda^{(2)} f(p_\nu^{(1)} p_\lambda^{(2)}) - \sum_{\nu} p_\nu^{(1)} f(p_\nu^{(1)}) \sum_{\lambda} p_\lambda^{(2)} - \sum_{\nu} p_\nu^{(1)} \sum_{\lambda} p_\lambda^{(2)} f(p_\lambda^{(2)}) \\ &= \sum_{\nu} \sum_{\lambda} p_\nu^{(1)} p_\lambda^{(2)} [f(p_\nu^{(1)} p_\lambda^{(2)}) - f(p_\nu^{(1)}) - f(p_\lambda^{(2)})]. \end{aligned}$$

これが任意の $p_v^{(1)}$ と $p_\lambda^{(2)}$ に対して成立するための必要充分条件は次式で与えられる。

$$f(pq) = f(p) + f(q). \quad (5)$$

これが $f(p)$ の満たすべき方程式で、この式から $f(p)$ の関数形を決定できる。

以下、このことを具体的に見てゆこう。まず、(5) 式を q で微分すると、

$$pf'(pq) = f'(q).$$

となる。さらに $q = 1$ と置くと、次式が得られる。

$$f'(p) = -\frac{k}{p}, \quad k \equiv -f'(1) : \text{定数.}$$

この式を p について積分し、次式を得る。

$$f(p) = -k \ln p + \text{定数.} \quad (6)$$

このようにして $f(p)$ の関数形が求まった。

(6) 式を (2) 式に代入すると、 S が以下のように得られる。

$$S = -k \sum_v p_v \ln p_v + \sum_v p_v \times \text{定数} = -k \sum_v p_v \ln p_v + \text{定数.}$$

ここに現れた定数は、熱力学第三法則 $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ により、0 とすべきである。実際、量子力学によると、絶対零度 $T = 0$ ではエネルギーが最低の状態 $v = 0$ が実現し、 $p_v = \delta_{v0}$ となる。従って、 $\lim_{p \rightarrow 1} p \ln p = \lim_{p \rightarrow 0} p \ln p = 0$ を考慮すると、 $\lim_{T \rightarrow 0} \sum_v p_v \ln p_v = 0$ 。このことから、 $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ となるためには、上式の定数は 0 と置くべきであることが結論される。

以上により、最終的にエントロピーの表式が以下のように求められた。

$$S = -k \sum_v p_v \ln p_v. \quad (7)$$

熱力学との対応から、比例定数は

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (8)$$

の値をもつことが以下で明らかになる。この定数を Boltzmann 定数と呼ぶ。(7) 式は平衡統計力学で中心的な役割を担う。

Boltzmann は、1872 年に、(i) 希薄気体に対する Boltzmann 方程式を導出し、(ii) このエントロピーの表式を与え、(iii) (7) 式が時間に関する単調増加関数であること (H 定理) を証明した。(7) 式は、その Boltzmann エントロピーを、一般の熱平衡系でも使えるように拡張したものになっており、「Gibbs エントロピー」あるいは「von Neumann エントロピー」と呼ばれる。

また (7) 式は、情報学においては「Shannon エントロピー」と呼ばれ、欠落している情報量を測る重要な指標となる。

[2] 平衡確率分布と熱力学関数

以下、「熱平衡状態において(7)式が最大値をとる」という「エントロピー最大原理」を採用し、この原理により、代表的な3つの統計集団の出現確率 p_ν の表式を導出する。これにより、平衡統計力学の基礎は完成する。熱力学と統計力学の関係もここで明らかになる。

[M] ミクロカノニカル分布 (microcanonical ensemble)

一定の体積 V を持ち、外界と熱的・力学的相互作用のない「孤立系」を考える。エネルギー・粒子数保存則を考慮すると、この系のエネルギー U と粒子数 N は一定である。そこで、 (U, V, N) が同じ値を取る状態 ν の集合を考え、その状態数を $W = W(U, V, N)$ とする。エントロピー最大原理に従うと、この系の熱平衡状態は、(1)の条件下で(7)を最大化することにより得られる。これは、 λ をラグランジュの未定乗数として、関数

$$\tilde{S} \equiv S + \lambda \left(\sum_{\nu} p_{\nu} - 1 \right) = -k \sum_{\nu} p_{\nu} \ln p_{\nu} + \lambda \left(\sum_{\nu} p_{\nu} - 1 \right).$$

この \tilde{S} を最大化するために、 p_{ν} で微分した式を0と置く。

$$0 = \frac{\partial \tilde{S}}{\partial p_{\nu}} = -k(\ln p_{\nu} + 1) + \lambda \quad \longleftrightarrow \quad p_{\nu} = e^{\lambda/k-1} = \text{定数}.$$

このように、 p_{ν} は状態 ν に依らず一定値をとる。これは「等重率の原理」に他ならない。状態 ν の総数(状態数)を W とすると

$$p_{\nu} = \frac{1}{W}. \tag{9a}$$

これを(7)式に代入すると、熱平衡状態(thermodynamic equilibrium)におけるエントロピーの表式 $S_{\text{eq}} \equiv S[p_{\nu} = 1/W]$ が以下のように導ける。

$$S_{\text{eq}} = -k \sum_{\nu=1}^W \frac{1}{W} \ln \frac{1}{W} = -k \ln \frac{1}{W} = k \ln W.$$

すなわち

$$S_{\text{eq}} = k \ln W \tag{9b}$$

が得られた。(9b)式は Einstein により「**Boltzmann の原理 (Boltzmann's principle)**」と呼ばれた。この式は $W = e^{S_{\text{eq}}/k}$ とも書くことができる。

以上の結果をまとめると、つぎのようになる。

ミクロカノニカル分布に関するまとめ		
$p_{\nu} = \frac{1}{W}$: 平衡確率分布 (等重率の原理)	(10a)
$W(U, V, N)$: 状態数	(10b)
$S = k_B \ln W$: エントロピー (ボルツマンの原理)	(10c)

このように、ミクロカノニカル分布による統計力学の基礎は、状態数 $W = W(U, V, N)$ にある。いったん状態数が求まると、エントロピーが(10c)により得られ、さらに、温度 T 、

圧力 P 、化学ポテンシャル μ が、熱力学関係式 $dS = (1/T)dU + (P/T)dV - (\mu/T)dN$ に由来する

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{P}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = -\frac{\mu}{T} \quad (11)$$

を用いて計算できる。

$\partial S/\partial U > 0$ ，すなわち状態数がエネルギーの単調増加関数であるような系を「熱力学的に正常な系」と呼ぶ。ここでは $T \geq 0$ である。この条件は、現実の系では満たされているが、例えばエネルギーに上限値があるような統計力学モデルでは破れてしまう。

[C] カノニカル分布 (canonical ensemble)

一定の体積 V を持ち、外界との間に熱のやりとりがある「閉じた系」を考えよう。その熱平衡状態では、系のエネルギーは時間的にゆらぐが、エネルギー期待値 $\langle \mathcal{E} \rangle$ は一定とみなしてよいであろう。この条件は、定数 U を用いて、

$$U = \sum_{\nu} p_{\nu} E_{\nu} \quad (12)$$

と表せる。(7)式を、(1)式と「期待値(12)が一定」の条件下で最大化する。この最大化は、 T と λ を Lagrange 乗数として、次の関数の最小化に他ならない。

$$F \equiv U - TS + \lambda \left(\sum_{\nu} p_{\nu} - 1 \right) = \sum_{\nu} p_{\nu} (E_{\nu} + kT \ln p_{\nu} + \lambda) - \lambda. \quad (13)$$

定義から明らかのように、この F は Helmholtz の自由エネルギーである。 F を最大化するために、 p_{ν} で微分した式を 0 と置く。

$$0 = \frac{\partial F}{\partial p_{\nu}} = E_{\nu} + kT(\ln p_{\nu} + 1) + \lambda \quad \longleftrightarrow \quad p_{\nu} = e^{-(E_{\nu} + \lambda)/kT} \propto e^{-E_{\nu}/kT}.$$

この確率分布 $p_{\nu} \propto e^{-E_{\nu}/kT}$ は、Gibbs により「正準分布」と名づけられた。規格化条件(1)を考慮すると、 p_{ν} が最終的に以下のように求まる。

$$p_{\nu} = \frac{e^{-E_{\nu}/kT}}{Z}, \quad Z = \sum_{\nu} e^{-E_{\nu}/kT}. \quad (14)$$

この規格化定数 Z を分配関数と呼ぶ。 $p_{\nu} = e^{-E_{\nu}/kT}/Z$ を(13)式に代入すると、熱平衡状態における Helmholtz 自由エネルギーの表式 $F_{\text{eq}} \equiv F[p_{\nu} = e^{-E_{\nu}/kT}/Z]$ が以下のように導かれる。

$$F_{\text{eq}} = \sum_{\nu} p_{\nu} \left[E_{\nu} + kT \left(\ln \frac{1}{Z} - \frac{E_{\nu}}{kT} \right) \right] = \sum_{\nu} p_{\nu} kT \ln \frac{1}{Z} = -kT \ln Z \quad \longleftrightarrow \quad \frac{1}{Z} = e^{F_{\text{eq}}/kT}.$$

以上の結果をまとめると、つぎのようになる。

カノニカル分布に関するまとめ ($\beta = 1/k_B T$)

$$p_{\nu} = \frac{e^{-\beta E_{\nu}}}{Z} \quad : \text{平衡確率分布} \quad (15a)$$

$$Z(T, V, N) = \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} \quad : \text{分配関数} \quad (15b)$$

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln Z \quad : \text{自由エネルギー} \quad (15c)$$

このように、カノニカル分布による統計力学の基礎は、分配関数 $Z = Z(T, V, N)$ にある。いったん分配関数が求まると、自由エネルギーが (15c) により得られ、さらに、エントロピー S 、圧力 P 、化学ポテンシャル μ が、熱力学関係式 $dF = -SdT - PdV + \mu dN$ に由来する

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -P, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu \quad (16)$$

を用いて計算できる。

一方、内部エネルギー U は、(12) に (15a) を代入して (15b) を用いることにより、

$$U = \frac{1}{Z} \sum_{\nu} e^{-\beta E_{\nu}} E_{\nu} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (17)$$

と、分配関数から直接計算できることがわかる。さらに、定積熱容量は、(17) の最後の微分式と期待値の定義を用いて、

$$C_V := \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Z = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2} \quad (18)$$

のように二通りに表現できる。(17) と (18) が示すように、分配関数の対数を β について逐次微分する事で、エネルギーの期待値とその揺らぎが求められる。さらに後者は定積熱容量と結びついている。

[G] グランドカノニカル分布 (grand canonical ensemble)

外界との間に、熱に加えて粒子のやりとりがある「開いた系」を考えよう。その熱平衡状態では、系のエネルギーと粒子数は時間的にゆらぐが、それらの期待値 $\langle E \rangle$ と $\langle N \rangle$ は一定とみなしてよいであろう。この条件は、定数 N を用いて、

$$N = \sum_{\nu} p_{\nu} N_{\nu} \quad (19)$$

で与えられる。ただし状態を指定する量子数 ν には粒子数の情報も含まれているものとする。(7) 式を、(1) 式と「期待値 (12) と (19) が一定」の条件下で最大化する。この最大化は、 T, μ, λ を Lagrange 乗数として、次の関数の最小化に他ならない。

$$\Omega \equiv U - TS - \mu N + \lambda \left(\sum_{\nu} p_{\nu} - 1 \right) = \sum_{\nu} p_{\nu} (E_{\nu} + kT \ln p_{\nu} - \mu N_{\nu} + \lambda) - \lambda. \quad (20)$$

定義から明らかなように、この Ω は熱力学ポテンシャルである。 Ω を最大化するために、 p_{ν} で微分した式を 0 と置く。

$$0 = \frac{\partial \Omega}{\partial p_{\nu}} = E_{\nu} + kT(\ln p_{\nu} + 1) - \mu N_{\nu} + \lambda.$$

この式を解くと、 p_{ν} が以下のように求まる。

$$p_{\nu} = e^{-(E_{\nu} - \mu N_{\nu} + \lambda)/kT - 1} \propto e^{-(E_{\nu} - \mu N_{\nu})/kT}.$$

この確率分布 $p_{\nu} \propto e^{-(E_{\nu} - \mu N_{\nu})/kT}$ は「大正準分布」と呼ばれる。規格化条件 (1) を考慮すると、 p_{ν} が最終的に以下のように求まる。

$$p_{\nu} = \frac{e^{-(E_{\nu} - \mu N_{\nu})/kT}}{Z_G}, \quad Z_G = \sum_{\nu} e^{-(E_{\nu} - \mu N_{\nu})/kT}. \quad (21)$$

この規格化定数 Z_G を大分配関数と呼ぶ。 $p_\nu = e^{-(E_\nu - \mu N_\nu)/kT} / Z_G$ を (20) 式に代入すると、熱平衡状態における熱力学ポテンシャル $\Omega_{\text{eq}} \equiv \Omega[p_\nu = e^{-(E_\nu - \mu N_\nu)/kT} / Z_G]$ の表式が以下のように得られる。

$$\begin{aligned}\Omega_{\text{eq}} &= \sum_\nu p_\nu \left[E_\nu + kT \left(\ln \frac{1}{Z_G} - \frac{E_\nu - \mu N_\nu}{kT} \right) - \mu N \right] = \sum_\nu p_\nu kT \ln \frac{1}{Z_G} = -kT \ln Z_G \\ \longleftrightarrow \frac{1}{Z_G} &= e^{\Omega_{\text{eq}}/kT}.\end{aligned}$$

以上の結果をまとめると、つぎのようになる。

グランドカノニカル分布に関するまとめ ($\beta = 1/k_B T$)		
$p_\nu = \frac{e^{-\beta(E_\nu - \mu N_\nu)}}{Z_G}$: 平衡確率分布	(22a)
$Z_G(T, V, \mu) = \sum_\nu e^{-\beta(E_\nu - \mu N_\nu)}$: 大分配関数	(22b)
$\Omega = -\frac{1}{\beta} \ln Z_G$: 熱力学ポテンシャル	(22c)

このように、グランドカノニカル分布による統計力学の基礎は、大分配関数 $Z_G = Z_G(T, V, \mu)$ にある。いったん大分配関数が求まると、熱力学ポテンシャルが (22c) により得られ、さらに、エントロピー S 、圧力 P 、粒子数 N が、熱力学関係式 $d\Omega = -S dT - P dV - N d\mu$ に由来する

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_{V, \mu} = -S, \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -P, \quad \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_{T, V} = -N \quad (23)$$

を用いて計算できる。一方、内部エネルギー U は、(12) に (22a) を代入して (22b) を用いることにより、

$$U = \frac{1}{Z_G} \sum_\nu e^{-\beta(E_\nu - \mu N_\nu)} (\mathcal{E}_\nu - \mu N_\nu + \mu N_\nu) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_G + \mu N \quad (24)$$

と、大分配関数と (23) で求めた N から計算できることがわかる。最後に、粒子数ゆらぎの二乗 $\sigma_N^2 := \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$ も、簡単な計算により、大分配関数を用いた表式

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \frac{1}{\beta^2} \frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \ln Z_G. \quad (25)$$

へと書き換えられる。有限の粒子数揺らぎは、グランドカノニカル分布に特徴的な性質である。

[3] 量子統計力学の極限としての古典統計力学

以上で量子統計力学の枠組みが完成した。そこでは、エネルギー準位は量子化されて離散的になり、上述の離散的な確率論の表式がそのまま利用できる。一方、古典統計力学においては、エネルギーは連続変数となり、今までの定式化はそのままでは使えない。しかし、量子力学が古典力学を含む事から、古典統計力学も量子統計力学の高温極限として自然に得られるべきも

のである。そのような要請を置くと、古典統計力学における期待値の計算法が一義的に決まる。その対応は、 N 個の同一粒子からなる気体や液体を考える場合、 $g(E_\nu)$ を一般の関数として、

$$\langle g \rangle := \sum_\nu g(E_\nu) \quad \rightarrow \quad \langle g \rangle := \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \int \frac{d^3 r_i d^3 p_i}{(2\pi\hbar)^3} g(H) \quad (26)$$

とまとめられる。ここで、 $(\mathbf{r}_j, \mathbf{p}_j)$ は j 番目の粒子の位置ベクトルと運動量ベクトルであり、積記号のついた多重積分は具体的に

$$\prod_{i=1}^N \int \frac{d^3 r_i d^3 p_i}{(2\pi\hbar)^3} = \int \frac{d^3 r_1 d^3 p_1}{(2\pi\hbar)^3} \int \frac{d^3 r_2 d^3 p_2}{(2\pi\hbar)^3} \cdots \int \frac{d^3 r_N d^3 p_N}{(2\pi\hbar)^3} \quad (27)$$

と表せる。また、 H は系の古典的ハミルトニアンで、典型例としては、

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \mathcal{V}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|).$$

が挙げられる。ただし m は粒子の質量、 $\mathbf{p}_j^2 := p_{jx}^2 + p_{jy}^2 + p_{jz}^2$ 、また、 \mathcal{V} は相互作用ポテンシャルである。

(26) の置き換えの物理的意味を簡単に述べる。まず、因子 $2\pi\hbar$ はハイゼンベルグの不確定性原理 $\Delta p \Delta x \geq 2\pi\hbar$ に由来し、 $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ はプランク定数である。また、因子 $N!$ は N 個の粒子の置換の総数であり、「同種粒子は区別できない」という性質から生じる。この因子は、気体や液体のように構成分子が動き回って位置を交換できる時のみ必要である。

歴史的には、 $N!$ の因子は、量子力学成立前にギブスによって初めて導入された。実際、この因子がないと、エントロピーが示量変数にならず、熱力学と矛盾する。「ギブスのパラドクス」として知られる古典統計力学のこの矛盾は、状態数の数え方の曖昧さと共に、量子統計力学では自然に解消される。