

# 熱力学

## 熱力学の基本式

### ■ 状態方程式

気体の状態を記述する変数としては、圧力  $P$ 、容積  $V$ 、温度  $T$  があるが、これらはたがいに独立ではなく、ある関係式  $f(P, V, T) = 0$  で結ばれている。すなわち、独立変数は 2 個である。

この式のことを状態方程式とよぶ。

理想気体の状態方程式

$$PV = nRT \quad n \text{ はモル数、} R \text{ は気体定数}$$

### ■ 熱力学第 1 法則

これはエネルギー保存の法則を言いあらわしたもので、

$$\text{内部エネルギー} = \text{与えられた熱量} + \text{与えられた仕事}$$

となる。

式であらわすと、

$dU = d'Q + d'W$   $d$  は微小変化、 $d$  と  $d'$  のちがいは、 $d$  が内部量の微小差であるのに対して、 $d'$  は外部から与えられる微小量そのものである。

理想気体では、 $U$  (内部エネルギー) は温度 ( $T$ ) だけの関数

系に加えられた仕事は 力学準静的であれば (準静とは、平衡を保ちながらゆっくりと変化させた場合)、

$$d'W = -P dV$$

となり、

$$dU = d'Q - P dV$$

とあわせる。

### ■ 比熱

比熱  $= \left( \frac{d'Q}{dT} \right)_{\text{過程}}$  温度を 1 度上げるのに、熱量がどれだけ必要か

$U$  (内部エネルギー) は、 $Q$  (熱量) や  $W$  (仕事) とはちがって状態量 (系の気体の状態をあらわす内部パラメーター) なので、 $P, V, T$  のどれか 2 つがきまれば、決まってしまう。

そこで  $U$  を  $T$  と  $V$  の関数と考えると、

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

これを上の式  $dU = d'Q - P dV$  に代入すると、

$$d'Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} dV$$

#### ① 定容変化の場合

$$d'Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \text{ となり、}$$

ゆえに、 $n C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$  であわせる。(  $C_V$  はモル定容比熱、 $n$  はモル数 )

#### ② 定圧変化の場合

$$\text{前式を } dT \text{ で割って、} \frac{d'Q}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

ゆえに、 $n C_P = n C_V + \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  であわせる。(  $C_P$  はモル定圧比熱 )

理想気体については、

$U$  は  $T$  だけの関数、 $PV = nRT$  の 2 つが成り立つから、

$$nC_p = nC_v + \left\{ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right\} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$= nC_v + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$$= nC_v + nR \quad \leftarrow V = nRT/P$$

すなわち、 $C_p - C_v = R$  であることがわかる。

### ■ 理想気体の準静断熱変化

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

$$= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad \text{なぜなら理想気体において } U \text{ は } T \text{ だけの関数}$$

$$= nC_v dT$$

また、断熱変化なので  $d'Q = 0$

すなわち、 $dU + P dV = d'Q = 0$

上の 2 つの式より、

$$P dV + nC_v dT = 0$$

$PV = nRT$ 、 $C_p - C_v = R$  より

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad \text{ただし、} \gamma = \frac{C_p}{C_v} \text{ 比熱比}$$

積分すると、 $\gamma \ln V + \ln P = \text{const.}$  (一定)

すなわち、 $PV^\gamma = \text{const.}$

### ■ 熱力学第 2 法則

これは可逆、不可逆の原理をあつかったもので、エントロピー増大の法則をいう。

#### 【Clausius の原理】

低熱源から熱をとり高熱源に放出するだけで、それ以外に何の変化も残さないようなサイクルは存在しない。

#### 【Kelvin の原理】

一つの熱源から熱をとり、これを仕事にかえるサイクルは存在しない。

上の 2 つの原理は同じことを別の言葉でいいかえたものである。

これを使ってエントロピー増大の法則までもっていくのであるが、そのためには多少、下準備が必要である。

#### カルノーサイクル

理想気体で図に示すような準静変化を行う。

$$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$$

① 等温  $T_1$    ② 断熱   ③ 等温  $T_2$    ④ 断熱

①  $A \rightarrow B$

$$W_1 = - \int_{V_A}^{V_B} P dV = - nRT_1 \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$T_1$  は一定で  $U$  は変化しないから、

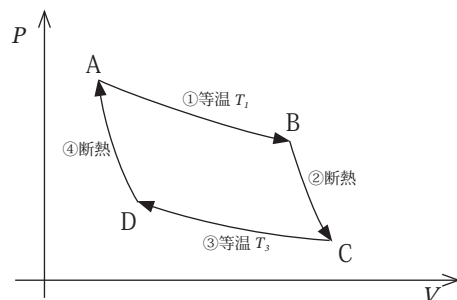
$$Q_1 = -W_1 = nRT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$$

②  $B \rightarrow C$

$$W_2 = - \int_{V_B}^{V_C} P dV = \frac{1}{\gamma - 1} (P_C V_C - P_B V_B) = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} \quad \leftarrow PV^\gamma = P_C V_C^\gamma = P_B V_B^\gamma = \text{const.} \quad \text{公式 } \int x^n dx = x^{n+1}/(n+1) + C \quad n \neq -1$$

③  $C \rightarrow D$

$$W_3 = nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_D}$$



$$Q_3 = -W_3 = nRT_3 \ln \frac{V_D}{V_C}$$

④ D → A

$$W_4 = \frac{nR(T_1 - T_3)}{\gamma - 1}$$

当然、 $W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + Q_1 + Q_3 = 0$  が成りたつ。

さらに、 $P_A V_A = P_B V_B$ ,  $P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma$ ,  $P_C V_C = P_D V_D$ ,  $P_D V_D^\gamma = P_A V_A^\gamma$  より、 $\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$

すなわち、 $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_3}{T_3} = 0$  であることがわかる。

さて、ここで、*Clausius* の原理と *Kelvin* の原理が同等であることを証明しておこう。

背理法でいく。

①まず、*Clausius* の原理が成り立たないとすれば、カルノーサイクルで高熱源から熱をとり、その一部で仕事をして残りは低熱源に放出するとき、この低熱源から再び熱をとり高熱源にもどせば、総体として「一つの熱源から熱をとりこれを仕事にかえるサイクル」が成立し、*Kelvin* の原理が破れる。

②逆に、*Kelvin* の原理が成り立たないとすれば、熱源から熱をとりこれを仕事にかえることができる。この仕事を使ってカルノーサイクルを逆転させてやると、低熱源から高熱源に熱を送りこむことができる。結果として低熱源から高熱源に熱が移り、外界にはなんらの変化も残さないことになり、*Clausius* の原理に反する。

すなわち、2つの原理は同じことである。

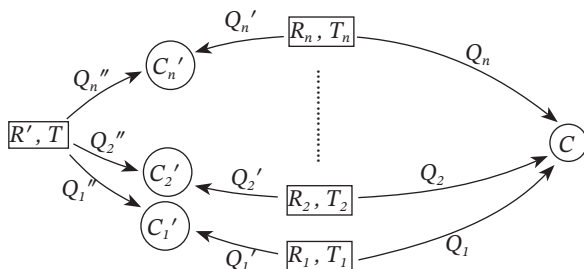
もう一つ、可逆過程と不可逆過程の説明しておく。

可逆過程：ある変化をおこしたとき、系に関係した外系をも含めてもとの状態にもどすことができ、しかも、これに必要なかもしれない新しい系にもなんの変化も残さない場合をいう（もとにもどすといっても、どんな過程を通るかは問わない）。

準静的過程 → 可逆過程 なぜなら、はじめの過程とまったく逆の過程を一步一步たどって、すべてのものをもとにもどすことができるから。

非準静的過程 → 不可逆過程 逆行させても、もとにもどすことができないというよりも、いかなる過程を通して、全系をもとにもどすことができない。

さて、あるサイクル  $C$  (可逆か不可逆かは問わない) があって、その過程で熱源  $R_1, R_2, \dots, R_n$  と  $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$  の熱のやりとりを行うとする。1 サイクルが終わったあと、 $R_1, R_2, \dots, R_n$  と熱源  $R'$  との間に  $C_1', C_2', \dots, C_n'$  のカルノーサイクル (これは可逆である) を介在させて  $R_1, R_2, \dots, R_n$  をもとの状態にもどす。このとき  $C_i$  が  $R_i, R'$  とそれぞれ  $Q_i', Q_i''$  の熱のやりとりを行うとする。



$C_1', C_2', \dots, C_n'$  はカルノーサイクルとしたので、

$$\frac{Q_i'}{T_i} + \frac{Q_i''}{T} = 0, \quad \frac{Q_2'}{T_2} + \frac{Q_2''}{T} = 0, \quad \dots, \quad \frac{Q_n'}{T_n} + \frac{Q_n''}{T} = 0$$

また、 $R_1, R_2, \dots, R_n$  がもとの状態にもどるためには、

$$Q_i + Q_i' = 0, \quad Q_2 + Q_2' = 0, \quad \dots, \quad Q_n + Q_n' = 0$$

これらより、 $\sum \frac{Q_i''}{T} = \sum \frac{Q_i}{T_i}$   $\Sigma$  は  $i$  についての和をあらわす

①  $\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$  ならば、

$\sum Q_i = 0$  となり、 $R'$  はもとにもどる。また、 $C, C_1', C_2', \dots, C_n'$  の全体が外にする仕事も第 1 法則より 0 となり元にもどるから、結局  $C$  は可逆サイクルということになる。

②  $\sum \frac{Q_i}{T_i} > 0$  ならば、

$\sum Q_i > 0$  となり、総体として  $R'$  から熱をとり仕事を行ったことになる。これは、Kelvin の原理に反する。したがって、このような場合は存在しない。

③  $\sum \frac{Q_i}{T_i} < 0$  ならば、

$\sum Q_i < 0$  となり、総体として外から仕事をされて  $R'$  に熱を与えたことになる。これは不可逆過程である。もし可逆なら、元にもどす過程が Kelvin の原理に反する。 $C$  以外のサイクルは可逆であるから、すなわち、 $C$  は不可逆サイクルとなる。

$\therefore \oint \frac{d'Q}{T} \leq 0$  (= は可逆 < は不可逆  $\oint$  はサイクル積分をあらわす)

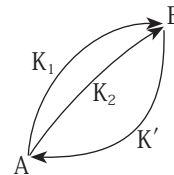
一つの気体が、A の状態から B の状態へ、 $K_1$  または  $K_2$  の経路をたどって移行し、それから  $K'$  の経路をたどって A に帰るとしよう。

この変化がすべて可逆的であるならば、

$$\int_{K_1} \frac{d'Q}{T} + \int_{K'} \frac{d'Q}{T} = 0$$

$$\int_{K_2} \frac{d'Q}{T} + \int_{K'} \frac{d'Q}{T} = 0$$

$$\therefore \int_{K_1} \frac{d'Q}{T} = \int_{K_2} \frac{d'Q}{T}$$



すなわち、道筋が可逆である限り、 $\int_A^B \frac{d'Q}{T}$  は道筋によらないことになる。

すなわち、ある標準の状態  $P_0$  に対する任意の平衡状態  $P$  の新たな状態が

$$S = \int_{P_0}^P \frac{d'Q}{T}$$

として設定されることになる。これを状態  $P$  のエントロピーと呼ぶ。

$$S_2 - S_1 = \int_{P_1}^{P_2} \frac{d'Q}{T}$$

状態  $P_1$  と  $P_2$  が接近していれば、 $dS = \left(\frac{d'Q}{T}\right)_{\text{可逆}}$

理想気体では  
 $S(P, V) = n C_V \ln(PV^{\gamma}) + \text{const.}$   
 $S(T, V) = n C_V \ln T + n R \ln V + \text{const.}$   
 補論 (1) 参照

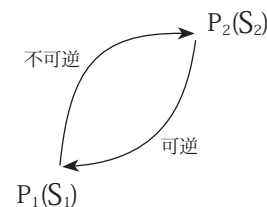
図のようなサイクルを考える。これは全体としては不可逆サイクルだから、

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{d'Q}{T} + \int_{P_2}^{P_1} \frac{d'Q}{T} < 0 \text{ となる。}$$

$$S_1 - S_2 = \int_{P_2}^{P_1} \frac{d'Q}{T} \text{ だから、}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{d'Q}{T} < S_2 - S_1$$

小さな不可逆変化では、 $\left(\frac{d'Q}{T}\right)_{\text{不可逆}} < dS$  となる。



すなわち、断熱系 (または孤立系)  $d'Q = 0$  では、 $S_2 - S_1 > 0$ 、 $dS > 0$  であり、エントロピーは必ず増加する。(可逆過程に近づけば、増加は 0 に近づく。)

エントロピーの意味については、「ボルツマンの原理」(page15) 参照。

## 熱力学の諸関数

物質の熱的状态は、最初 3 つの変数  $T, P, V$  であらわしたが、この 3 つの変数の間には状態方程式とよばれる関数関係があるため、独立変数は 2 個であった。ここに新たに  $S$  を導入したことから、たとえば  $V$  と  $S$  を独立変数として  $U = U(V, S)$  なる状態方程式を考え、これから組み立てること等が考えられないだろうか。

非常に近い 2 つの状態を  $(U, S, V), (U+dU, S+dS, V+dV)$  とし、これを第 1 の状態から第 2 への準静的過程で結びつける。

すると、 $d'Q = dU - d'W$  において、

$d'W = -P dV$ ,  $d'Q = T dS$  となり、

$$\therefore T dS = dU + P dV$$

これは  $Q$  や  $W$  を含まず状態量のみであり、もはやその過程（準静的過程を使ったこと）は忘れて、熱力学的関数の間に存在する関係式の一つとして使ってよい。

- ❶ さて、ここで  $V$  と  $S$  を独立変数と考えて、 $U = U(V, S)$  を状態方程式とすると、 $dU = T dS - P dV$  と  $U$  の全微分の比較から  $T, P$  は、

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

で与えられる。

また、これらの変数のあいだには、 $\frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)$  より

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

なる関係式が成立する。

- ❶'  $U$  と  $V$  を独立変数とし、 $S = S(U, V)$  を状態方程式と考えれば、

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \text{ より}$$

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V, \quad \frac{P}{T} = - \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$

- ❷  $H = U + PV$  (エンタルピー) を導入すると、

式  $T dS = dU + P dV$  は、 $dH = T dS + V dP$

$S, P$  を独立変数とし、 $H = H(S, P)$  を状態方程式とすれば、

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P, \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \text{ で与えられる。}$$

また、 $\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_P = \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$  が成り立つ。

- ❸  $F = U - TS$  (ヘルムホルツの自由エネルギー) を導入すると、

$$dF = -P dV - S dT$$

$V, T$  を独立変数として、 $F = F(V, T)$  を考えると、

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \text{ で与えられ、}$$

また、 $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  が成り立つ。

- ❸は独立変数が  $T, V$  であり、考えやすいためよく使われる。

なお、 $U = F + TS$  とし、 $S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$  を使うと、

$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = - T^2 \left( \frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right)_V \text{ と与えられる。}$$

- ④  $G = F + PV = U - TS + PV$  (ギブズの自由エネルギー) を導入すると、

$$dG = VdP - SdT$$

独立変数を  $P, T$  とし、 $G = G(P, T)$  を状態方程式とすれば、

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

また、 $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$  が成り立つ。

## 熱力学補論

## 補論 (1)

理想気体の圧力  $P$ 、内部エネルギー  $U$  とすると、理想気体の性質より

$$PV = nRT \quad \textcircled{1}$$

$$dU = nC_V dT \quad \textcircled{2} \quad \leftarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = nC_V dT \quad \text{理想気体において } U \text{ は } T \text{ だけの関数}$$

熱量  $Q$  を用いて、エントロピー (変化) の定義より

$$dS = (d'Q/T)_{\text{可逆}} \quad \textcircled{3}$$

また熱力学第一法則より

$$dU = d'Q - PdV \quad \textcircled{4}$$

式④に、式①、②を代入して、

$$d'Q = dU + PdV = nC_V dT + nRT dV/V \quad \textcircled{5}$$

式⑤を式③に代入して

$$dS = nC_V dT/T + nR dV/V \quad \textcircled{6}$$

両辺を積分して

$$S(T, V) = nC_V \ln T + nR \ln V + \text{const.} \quad \textcircled{7}$$

が得られる。

$$S(T, P) = nC_p \ln T - nR \ln P + \text{const.} \quad \leftarrow \textcircled{7}, \textcircled{1}, C_p - C_V = R \text{ より}$$

$$S(P, V) = nC_V \ln(PV^\gamma) + \text{const.} = nC_V \ln P + nC_p \ln V + \text{const.} \quad \leftarrow \textcircled{7}, \textcircled{1}, \gamma = C_p/C_V \text{ より}$$

## 統計力学

先験的等確率 (等しいアприオリ確率) の原理

知識の不足によって見分けのつかない微視的状态は、すべて等しい確率で出現するという仮定が含まれている。

統計力学的母集団または統計集合 (statistical ensemble)

考える体系と全く同等なものの多数の集まりを仮想し、その要素のおのおのが考える体系のとりうるあらゆる微視的状态の1つ1つを表わしているようにする。つまり、出現確率の大きい微視的状态ほどそれにある要素の数が多くなるようにすることによって作られた集団。

普通、次の3つの ensemble が用いられる。

1) 小正準集合 (ミクロ・カノニカル・アンサンブル)

- 粒子数  $N$ 、体積  $V$ 、エネルギー  $E$  が一定の条件の下で平衡状態にある体系がとりうるすべての微視的状态が、等しい確率で出現している統計集合。

- 古典力学にもとづく表現を用いれば、位相空間分布として

$$\rho(q, p) = \begin{cases} \text{一定} \neq 0 & (q, p \text{ が等エネルギー面上にあるとき}) \\ = 0 & (\text{それ以外するとき}) \end{cases}$$

エルゴードの定理が成り立つ。

- 外界から孤立した系の平衡状態を扱うのに適している。

2) 正準集合 (カノニカル・アンサンブル)

- 粒子数  $N$ 、体積  $V$ 、温度  $T$  が指定された体系に許される微視的状态のうちで、エネルギー  $E$  に等しいものの出現確率が

$$\rho(E) = \frac{e^{-E/kT}}{\sum_i e^{-E_i/kT}}$$

であるように用意された統計集合。

- 古典力学にもとづく表現を用いれば、位相空間分布は、

$$\rho(q, p) = \frac{\exp(-H_N(q, p)/kT)}{\int \exp(-H_N(q, p)) dq dp}$$

となる。

- 外界とのエネルギー交換が許される体系を扱うのに適している。

3) 大正準集合 (グランド・カノニカル・アンサンブル)

- 体積  $V$ 、温度  $T$ 、化学ポテンシャル  $\zeta$  が一定に指定された体系に許される微視的状态のうちで、エネルギー  $E$  に等しく、粒子数が  $N$  に等しいものの出現確率が

$$\rho(N, E) = \frac{e^{(\zeta N - E)/kT}}{\sum_N \sum_E e^{(\zeta N - E)/kT}}$$

で与えられるように設定された統計集合。

- 体系への粒子の出入が自由であるものを扱うのに適している。

※ 正準分布および大正準分布は、小正準分布を基にして導きだすことができる。



## 1) ミクロ・カノニカル・アンサンブル (小正準集合)

詳しくは補論 (1) 参照

閉じた系で、粒子間の相互作用は弱く、全体系のエネルギーは各粒子のエネルギーの和であるとする。

## ■ ボルツマン統計 (古典的 粒子は区別できる)

## ①エルゴード仮定 補論 (1) 参照

孤立系の  $\Gamma$  空間内の代表点は、等エネルギー面上をあき間なく全面的にめぐっていきと仮定する。

## ②リウヴィユの定理 補論 (1) 参照

閉じた系では、分布関数は位相空間の軌道に沿って不変である。

①や②より、孤立系の  $E$  面上においてある点に代表点がかかる確率は、どこでも等しいと仮定できる。(これは、粒子間の相互作用がある場合でも成りたつと考えるのである。)

さて、 $\mu$  空間 (1 個の粒子) を一定の大きさ  $a$  の微小体積 (細胞) に分ける。この分割に対応して、 $\Gamma$  空間 (全粒子の位相空間  $q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N$ ) も体積  $a^N$  の細胞に分かれる。

$N$  個の粒子のうち、 $n_1$  個が 1 番目の細胞に、……、 $n_i$  個が  $i$  番目の細胞に、……、入っているとす。 (それぞれの細胞のエネルギーを  $\varepsilon_i$  とする。)

そのような入り方は、順列の理論により、

$$P = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_i! \dots} \text{ 通り} \quad \text{粒子は区別できる}$$

$\Gamma$  空間内のこれに対応する体積は  $P a^N$  となる。

すなわち、①、②を用いて  $(n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$  と配属される確率は  $P$  に比例することがわかる。

次のように考えるとわかりやすい。

粒子がおさまるべき状態  $\varphi_i$  (このときエネルギー  $\varepsilon_i$ ) があって、個々の粒子はどの  $\varphi_i$  にも同等に割り当てることができるとする。

全体として  $\varphi_1$  に  $n_1$  個、……  $\varphi_i$  に  $n_i$  個、……の状態を考える。

$$\text{区別しうる配列の数} \quad P = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_i! \dots} \quad (\varphi_i \text{ を } n_i \text{ 個、} \dots \varphi_i \text{ を } n_i \text{ 個、} \dots \text{用意して、これを並べるやり方})$$

熱平衡にある場合は、 $P$  が最大になっていると考えられる。(  $P$  が極大になる場合が圧倒的部分を占める。)

$P$  が最大になっているときの  $n_i$  は、 $\sum n_i = N$ ,  $\sum n_i \varepsilon_i = E$  の条件より、

$$n_i = \frac{N}{f} e^{-\beta \varepsilon_i} \quad f = \sum e^{-\beta \varepsilon_i} \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad \text{補論 (1) 参照}$$

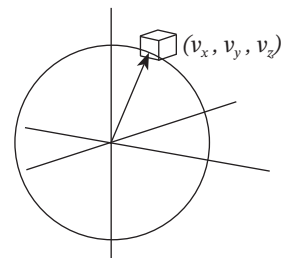
このときの  $P$  を計算すると、 $\ln P_{\max} = N \ln f + \beta E$  あるいは  $P_{\max} = f^N e^{\beta E}$  となる。

## 例 理想気体の粒子の場合

図のような  $\mathbf{v}$  空間に同等に配分できると考えて、

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int \int \int \varepsilon e^{-\beta \varepsilon} dv_x dv_y dv_z}{\int \int \int e^{-\beta \varepsilon} dv_x dv_y dv_z} = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} kT$$



## 例 振動子の場合

それぞれの振動子が同時に  $\varepsilon$  空間に配分できると考えて、

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\int \varepsilon e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon}{\int e^{-\beta \varepsilon} d\varepsilon} = \frac{1}{\beta} = kT$$

## ■ ボース統計・フェルミ統計 (粒子は区別できない)

### 【ボース統計】

1つの状態に何個でも配分できる。

エネルギー  $\varepsilon_k$  (重み  $g_k$ ) に  $n_k$  個の粒子を配分すると、

これには、 $P(n_k, g_k) = \frac{(n_k + g_k - 1)!}{n_k! (g_k - 1)!}$  通りの配分の仕方がある。

(粒子を○、それを重みごとに区切る目印を●として、○を  $n_k$  個、●の最初を固定して  $g_k - 1$  個、これを並べるやり方。)

$\sum n_k = N$ ,  $\sum n_k \varepsilon_k = E$  が与えられたとき、

$P = \prod P(n_k, g_k)$  が最大となるのは  $g_k > 1$  として、

$$n_k = \frac{g_k}{\exp\left(\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}\right) - 1} \text{ のとき。}$$

### 【フェルミ統計】

1つの状態に1個よりは多くの粒子は入れない。  $n_k \leq g_k$

$$P(n_k, g_k) = \frac{g_k}{n_k! (g_k - n_k)!}$$

$\sum n_k = N$ ,  $\sum n_k \varepsilon_k = E$  が与えられたとき、

$P = \prod P(n_k, g_k)$  が最大となるのは、

$$n_k = \frac{g_k}{\exp\left(\frac{\varepsilon_k - \mu}{\theta}\right) + 1} \text{ のとき。}$$

※  $\frac{\mu}{\theta}$  は負で、絶対値は大きいとすると、上の統計はともに

$$n_k = g_k \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_k}{\theta}\right) \text{ となる。} \quad \rightarrow \text{ボルツマン統計}$$

## 2) カノニカル・アンサンブル (正準集合)

詳しくは補論 (2) 参照

粒子間の相互作用があって、温度  $T$  の恒温槽と接して (平衡状態にある)、エネルギーが出入りする系。

$N_1$  個の粒子からなる体系 (粒子間の相互作用がある) を  $\Sigma_1$  としよう。

これをとり囲む粒子間の相互作用の非常に弱い体系  $\Sigma_2$  を温度  $T$  の恒温槽として設定する。—— 恒温槽の  $\Sigma_1$  に対する働きは、この場合、恒温槽がどのような性質をもつかによらない。

$\Sigma_1$  と  $\Sigma_2$  は、熱的接触をもつものとする。

$\Sigma_1$  と  $\Sigma_2$  を合わせた体系  $\Sigma_0$  は孤立系であり、エネルギーは  $E_0 = E_1 + E_2$  と書けるとする。

さて、 $\Sigma_1$  は粒子間の相互作用が大きいから (エネルギーが各粒子のものとして書けない)、 $\mu$  空間に分けて考えても役に立たない。

そこで、 $\Sigma_1$  が  $\Gamma_1$  空間内の 1 つの細胞 (体積  $a^{N_1}$ ) に入る確率を計算することを考えよう。

$$\begin{aligned} W &= c(\Gamma_0 \text{空間のエネルギー } E_0 \text{ の細胞で上の設定が可能となる体積}) \\ &= c(\Gamma_1 \text{空間で設定した細胞の体積}) \times (\Gamma_2 \text{空間の } E_0 - E_1 \text{ の細胞の体積}) \\ &= c a^{N_1} a^{N_2} P_2(E_0 - E_1) \end{aligned}$$

$\Sigma_2$  はマイクロ・カノニカル・アンサンブルで扱った種類の体系であるから、

$$\begin{aligned} P(E) &\approx P_{\text{Max}}(n_1, n_2, \dots | \sum n_i \varepsilon_i = E) \quad \leftarrow P(n_1, n_2, \dots | \sum n_i \varepsilon_i = E) \text{ が極大になる場合が圧倒的部分を占める。} \\ &\approx f^N e^{\beta E} \end{aligned}$$

の式が使える。

すなわち、 $W = C e^{-\beta E_1}$

以上より、温度  $T$  の恒温槽に接しているこの体系がその  $\Gamma$  空間で  $dq_1, dq_2, \dots, dq_f, dp_1, dp_2, \dots, dp_f$  の中にくる確率は、

$$W = C e^{-\beta E} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f \text{ で与えられる。}$$

$$C = \frac{1}{\int \dots \int f e^{-\beta E} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f}$$

任意の力学量  $A(q_1 \dots q_f, p_1 \dots p_f)$  の測定値 (平均値) は、

$$\langle A \rangle = \frac{\int \dots \int A e^{-\beta E} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f}{\int \dots \int f e^{-\beta E} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f}$$

## 【例 1】

$E = \sum \alpha_i p_i^2 + V(q_1 \dots q_f)$  とあらわせる場合、温度  $T$  の熱溜りに浸ったこの系の各自由度ごとの運動エネルギーの平均値は、

$$\begin{aligned} \langle \alpha_i p_i^2 \rangle &= \frac{\int \dots \int \alpha_i p_i^2 e^{-\beta E} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f}{\int \dots \int f e^{-\beta E} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f} \\ &= \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2} kT \end{aligned}$$

## 【例 2】

振動子のエネルギー  $\varepsilon_i = a_i q_i^2 + b_i p_i^2$  の場合

$$\begin{aligned} E &= \sum \varepsilon_i \\ \langle \varepsilon_i \rangle &= \frac{\int \dots \int \varepsilon_i e^{-\beta E} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f}{\int \dots \int f e^{-\beta E} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f} \\ &= \frac{\int \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i} d\varepsilon_i}{\int e^{-\beta \varepsilon_i} d\varepsilon_i} \\ &= \frac{1}{\beta} = kT \end{aligned}$$

$\varepsilon_i$  が不連続な値しかとれない場合

$$\varepsilon_i = nh\nu \quad (n = 0, 1, \dots)$$

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_i \rangle &= \frac{\sum_n nh\nu e^{-\beta nh\nu}}{\sum_n e^{-\beta nh\nu}} \\ &= \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad h \rightarrow 0 : \langle \varepsilon_i \rangle \rightarrow \frac{1}{\beta} \end{aligned}$$

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \bar{n} h\nu \text{ とおくと, } \bar{n} = \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

しかし、これはボース統計のパラメータ  $\mu$  を 0 にするだけで直接導かれるものである。

※ 波動を考えると量子化が必要だが、ボース統計の場合、これが直接示されている。しかし、そこでの粒子は区別できない。

### 空洞輻射

空洞輻射とは、一定温度の壁に囲まれた空洞内で、壁と熱平衡の状態にある電磁放射をいう。まわりの壁は放射を放出したり吸収したりして、空洞内部に放射平衡の状態が現れる。

電磁場の任意の振動をたくさんの固有振動の重ね合わせとして表わすことができる\*。数学的にいうと、電磁場の状態を標準座標  $q_1, q_2, \dots$  とその運動量  $p_1, p_2, \dots$  とを用いて表わすことができ、そのエネルギーは  $\varepsilon_s = a_s q_s^2 + b_s p_s^2$  の形のものの総和として与えられる。

\*  $N$  個の玉を図のように振動させたとき、各玉の振動は  $N$  個の単純な振動を重ね合わせたものとしてあらわせる。



一辺  $L$  の空洞における振動数  $\nu$  と  $\nu + d\nu$  との間の振動の個数は

$$Z(\nu) d\nu = \frac{4\pi L^3}{c^3} \nu^2 d\nu \text{ であらわすことができる。 (証明略)}$$

光の場合は、横波であって、かたよりの異なる 2 種の振動が属しているから、

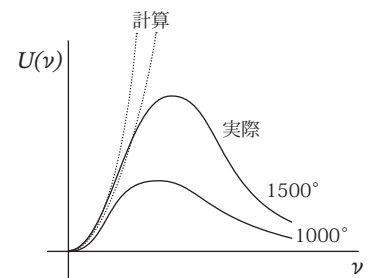
$$Z(\nu) d\nu = \frac{8\pi L^3}{c^3} \nu^2 d\nu \text{ である。}$$

等配分の法則に従えば、おのおのの固有振動には  $kT$  のエネルギーが配分されるから、単に体積あたり、

$$E(\nu) d\nu = \frac{4\pi kT}{c^3} \nu^2 d\nu \text{ となるはずである。 (Rayleigh-Jeans の公式)}$$

ところが、 $\nu$  が小さいときは実験と一致するが、 $\nu$  が大きくなるとダメ。温度が下がると極大点は赤方にずれる。また、温度が下がると一致する範囲も小さくなるのがわかる。

以上から、温度を下げていくと、大きい振動数から順次、等配分の法則が破れていき、順次、それらの振動が「死んで」いく = エネルギーが配分されなくなることがわかる。



一方、Stefan の法則  $U \propto T^4$  より、Wein のずれ法則 (温度を変化させたとき、空洞スペクトルがいかにずれるか)

$$U(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} F\left(\frac{\nu}{T}\right) \nu^3 d\nu \text{ が導ける。 (証明略)}$$

ここでプランクは、 $F(x) = \frac{h}{e^{\frac{h}{k}x} - 1}$  とおくと、

$$U(\nu) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{h}{e^{h\nu/kT} - 1} \nu^3 d\nu \text{ で実験値とよく一致することをみいだした。}$$

すなわち、 $Z(\nu) d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 d\nu$  だから、

$\nu$  に対して  $\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$  のエネルギーが配分されなければならないことになる。

これは、振動子のエネルギーが不連続な値  $\varepsilon_i = nh\nu$  しかとれないとしたときの値に等しい。

## 3) グランド・カノニカル・アンサンブル (大正準集合)

カノニカル・アンサンブルでは、与えられた体系が周りの恒温槽と熱の形でエネルギーの交換ができる場合を考えた。ここでは、これに加えて粒子の交換も可能な場合を考えよう。これは、熱力学では開いた系を考えることにあたる。

与えられた体系を  $\Sigma_1$ 、周りの恒温槽、粒子源を  $\Sigma_2$  とする。

$\Sigma_2$  は、相互作用のきわめて小さい分子から成りたっているとする。

$\Sigma_1$  と  $\Sigma_2$  を合わせた系を  $\Sigma_0$  とすれば、 $\Sigma_0$  は外とエネルギーならびに粒子の交換を行わない。すなわち、 $\Sigma_0$  のエネルギー、粒子数は一定で、これを  $E_0, N_0$  とする。(ただし、完全に閉じられているわけではなく、エネルギーは  $E_0$  と  $E_0 + \delta E_0$  のあいだにあるものとする。)

$\Sigma_1$  が粒子数  $N_1$  で、エネルギー  $E_1$  の小さな細胞 (体積  $a^{N_1}$ ) にある確率を求める。

このとき、 $\Sigma_2$  の状態はエネルギーが  $E_0 - E_1 \sim E_0 + \delta E_0 - E_1$  の間にある  $\Gamma_2$  空間内の体積  $a^{N_0 - N_1}$  の細胞のどれかにある。

カノニカル・アンサンブルのときと同様に、求める確率は、

$$W = c a^{N_1} a^{N_0 - N_1} P_{2E_0 - E_1 \sim E_0 + \delta E_0 - E_1, N_0 - N_1}$$

$$= c a^{N_0} P_{2E_0 - E_1 \sim E_0 + \delta E_0 - E_1, N_0 - N_1}$$

$$\ln P_2 = (N_0 - N_1) \ln f_2 + (E_0 - E_1)/kT$$

したがって、

$$P_2 = (\text{定数}) \times e^{-N_1 \ln f_2} e^{-E_1/kT}$$

化学ポテンシャル  $\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$  に  $F_2 = -N_2 kT \ln f_2$  を代入すると、

$$\mu_2 = -kT \ln f_2$$

$$P_2 = (\text{定数}) \times \exp\left(\frac{N_1 \mu_2 - E_1}{kT}\right)$$

$$W = C \exp\left(\frac{N_1 \mu_2 - E_1}{kT}\right)$$

以上から  $\Sigma_1$  が粒子数  $N$ 、エネルギー  $E_i$  の細胞  $a^N$  に入る確率は、

$$W = C \exp\left(\frac{N \mu_2 - E_i}{kT}\right) \text{ となる。}$$

$Z = \sum_N \sum_i \exp\left(\frac{N \mu_2 - E_i}{kT}\right)$  を考える。

$$d(\ln Z) = d\left(\frac{N \mu_2}{kT}\right) + \frac{\langle E_i \rangle}{kT^2} dT - \frac{\langle E_i \rangle}{kT}$$

一方、 $\Sigma_1$  の Gibbs の自由エネルギーについて、

$$G = N\mu = U - TS + PV$$

$$d\left(\frac{NV}{T}\right) = d\left(\frac{N\mu}{T}\right) - d\left(\frac{U}{T} - S\right)$$

$$= d\left(\frac{N\mu}{T}\right) - \frac{dU - T dS}{T} + \frac{U}{T^2} dT$$

$$= d\left(\frac{N\mu}{T}\right) + \frac{U}{T^2} dT - \frac{P dV}{T}$$

比較すると、 $\Sigma_1$  の化学ポテンシャル  $\mu$  は  $\mu_2$  に等しく、

$$PV = kT \ln Z$$

## 【例】

温度  $T$  の熱溜に浸った粒子間の相互作用の弱い系において、 $\mu$  空間の  $i$  番目の細胞に入る粒子の個数の平均値をみる場合、

カノニカルアンサンブルでは、

$$\langle n_i \rangle = \frac{\sum_s n_i \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right)}{\sum_s \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right)} \quad E_s = \sum_j \varepsilon_j n_j$$

しかし、 $\sum_j n_j = N$  という制限があるため、計算は困難となる。  
そこで、グランドカノニカルアンサンブルを用いる。

$$\langle n_i \rangle = \frac{\sum_{E,N} n_i \exp\left(-\frac{E - \mu N}{kT}\right)}{\sum_{E,N} \exp\left(-\frac{E - \mu N}{kT}\right)}$$

この場合、 $E$  と  $N$  が変わるため、 $n_j$  は独立に変わるとしてよい。

$$\therefore \langle n_i \rangle = \frac{\sum_{j=0}^{\infty} n_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_j n_i}{kT}\right)}{\sum_{j=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j n_i}{kT}\right)} \quad \text{ただし } \varepsilon_j = \varepsilon_j - \mu$$

Bose 統計の場合  $n_j = 0, 1, 2, \dots$

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} - 1}$$

Fermi 統計の場合  $n_j = 0 \text{ or } 1$

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} + 1}$$

## ボルツマンの原理

ボルツマンの原理とは、統計力学において、系の微視的な状態数から巨視的な熱力学ポテンシャルであるエントロピーを与える関係式である。ボルツマンの原理により、状態数  $W$  からエントロピー  $S$  が

$$S = k \ln W$$

で与えられる。ここで係数  $k$  はボルツマン定数である。

エントロピー増大則により、断熱過程においてエントロピーが減ることはなく、不可逆な断熱過程においてはエントロピーが増える。自由膨張のような不可逆な変化は、系が微視的に取り得る状態を増やす。これはエントロピーが状態数の増加関数であることを示唆している。

二つの独立な系の状態数がそれぞれ  $W_1, W_2$  であるとき、これらを合成した系の状態数は  $W_1 \times W_2$  で表される。一方、それぞれの系のエントロピーがそれぞれ  $S_1, S_2$  であるとき、これらを合成した系のエントロピーは  $S_1 + S_2$  で表される。したがって、エントロピーが状態数の関数として表されるならば、状態数の対数に比例する。 <https://ja.wikipedia.org/wiki/ボルツマンの原理>

### ミクロカノニカルアンサンブル

$P = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots}$  で与えられる  $P$  個の分配方法に対して、体系の  $\Gamma$  空間の体積  $P a^N$  が対応するのであるが、 $P$  の極大になる場合は平衡状態で  $\Gamma$  空間のエネルギー  $E$  の面が通過する細胞の圧倒的大部分を占める。すなわち、 $P_{\max}$  を求めれば、エネルギー  $E$  の面（通常、閉曲面となる）が通過する  $\Gamma$  空間の細胞の数を求めたことになる。

$$\ln P = N \ln N - \sum n_i \ln n_i \quad \leftarrow n_i = \frac{N}{f} e^{-\beta \epsilon_i} \text{ (max のとき)}$$

$$= N \ln N - \sum n_i \ln \frac{N}{f} e^{-\beta \epsilon_i}$$

$$= N \ln f + \beta E$$

$$F = -N k T \ln f \text{ をつかうと、}$$

$$\ln P = \frac{E - F}{kT} = \frac{S}{k}$$

$$\therefore S = k \ln P \quad \text{ボルツマンの原理 (ミクロ状態の出現確率とエントロピーとの同等性)}$$

### カノニカルアンサンブル

ミクロカノニカルアンサンブルの  $f$  に対応して、与えられた体系の  $\Gamma$  空間を体積  $a^N$  の細胞に分け、 $i$  をその番号として、

$$Q = \sum e^{-E_i/kT}$$

を作ろう。

$$d(\ln Q) = \frac{1}{Q} \left( \sum \frac{dT}{kT^2} E_i e^{-E_i/kT} - \sum \frac{dE_i}{kT} e^{-E_i/kT} \right)$$

$$= \langle E_i \rangle \frac{dT}{kT^2} - \frac{1}{kT} \langle dE_i \rangle$$

$\langle E_i \rangle$  は熱力学の内部エネルギー

$\langle dE_i \rangle$  は外からの仕事

$$d\left(\frac{F}{T}\right) = \frac{d'W}{T} - \frac{U}{T^2} dT \text{ と比較すると、}$$

$$F = -kT \ln Q$$

$Q = \sum e^{-E_i/kT} = G e^{-E_i/kT}$  と書くと、 $G$  は体系を見いだす確率のもっとも大きいエネルギーの細胞の総数と考えることができる。

$$F = -kT \ln G + \langle E_i \rangle$$

すなわち、エントロピー  $S = k \ln G$

## 連続的な場の統計論

これまでの議論は、まず粒子をみとめ、そこから位相空間  $q_1, q_2, \dots, p_1, p_2, \dots$  を設定して、エルゴード仮定を導入してすすめてきたものである。そして、電磁場の場合は、場を固有振動の  $(q, p)$  におきかえて、これらを適用させたものといえる。

これを離れ、まったく連続的な場の像からはじめるとどうなるか。

エネルギーが  $E$  と  $E+\delta E$  の範囲にあれば、エネルギーを  $E$  としたときの場の解  $\psi, \psi_1, \dots$  を遷移確率でめぐっていくと考えられる。

波動関数  $\psi(q, t)$  で記述される部分系を考える。

$\psi$  は完全系をつくる関数  $\varphi_n(q)$  で展開できる。

$$\psi = \sum_n c_n(t) \varphi_n(q)$$

物理量は一般に Hermite 演算子で表わせる。

$$A \text{ の期待値 } \langle A \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi dq$$

$$A_{mn} = \int \varphi_m^* \hat{A} \varphi_n dq \text{ とすると、}$$

$$\langle A \rangle = \sum_{m,n} A_{mn} c_n c_m^*$$

体系のハミルトニアンを  $H$  とすると、

$$\psi \text{ の時間変化は、} i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H} \psi$$

したがって、 $c_n$  の時間変化は、

$$i \hbar \frac{\partial c_n}{\partial t} = \sum_l H_{nl} c_l$$

$$\text{で与えられる。ただし、} H_{nl} = \int \varphi_n^* \hat{H} \varphi_l dq$$

したがって、 $c_m^* c_n$  の時間変化は、

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} (c_n c_m^*) = \sum_l (H_{nl} c_l c_m^* - c_n c_l^* H_{lm})$$

で与えられる。ここで  $\hat{H}$  のエルミート性、 $H_{ml}^* = H_{lm}$  を用いた。

さて、同じ構造をもち、同じ巨視的な条件のもとにある多数の体系を考える。

この集団に対する  $A$  の平均値は、

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_{m,n} A_{mn} \langle c_n c_m^* \rangle \\ &= \sum_{m,n} A_{mn} \rho_{nm} \end{aligned}$$

ここで、 $\rho_{nm} = \langle c_n c_m^* \rangle$  密度行列 (統計行列) と呼ぶ。

$\langle A \rangle = \text{tr} A \rho$  と書ける。

$$\text{統計行列の時間変化は、} i \hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = H \rho - \rho H$$

### Liouville の定理

部分系の統計分布 (ここでは統計行列) は、統計的平衡の定義そのものによって定常的でなければならないから、

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i}{\hbar} (\rho H - H \rho) = 0$$

となり、これは古典力学の liouville の定理に対応する。

- ② 完全な量子力学的記述から、不完全な記述への移行を明瞭にする目的で行った、さまざまな  $\psi$  状態に関する平均操作は、2重の性格をもっている。しかし、この2つの面は相互に切り離すわけにはいかず、平均操作



は一度に行われるのであって、純粋に量子力学的な平均操作と、純粋に統計的な平均操作とを順次に行った結果として表わすことはできない。

$\rho_{mn}$  をある演算子  $\hat{\rho}$  の行列要素とみなす。

$$\rho_{mn} = \int \varphi_m^* \hat{\rho} \varphi_n dq$$

$$\hat{\rho} \varphi_n = \sum_m \rho_{mn} \varphi_m \text{ 等々}$$

この演算子  $\hat{\rho}$  を用いると、先のリューヴィユの定理は、

$$\hat{\rho} = \frac{i}{\hbar} (\hat{\rho} \hat{H} - \hat{H} \hat{\rho}) = 0$$

とあらわせる。

すなわち、 $\hat{\rho}$  は系のハミルトニアンと交換可能でなければならず、このことはこの量が保存量であることの量子力学的表現に他ならない。保存量の行列は、ハミルトニアンと同時に対角化される。

すなわち、エネルギー表示においては  $\rho_{mn}$  は対角的でなければならない。

以上から、統計分布を決定するという課題は、 $\rho_n = \rho_{nn}$  の算出に帰着する (エネルギー表示)。

$$\langle A \rangle = \sum_n \rho_n A_{nn}$$

## 統計力学補論

### 補論 (1)

#### ミクロカノニカル集合

エネルギーの出入りがほとんどないような系 (ただし、完全に閉じることはできず  $E + \delta E$  の間にあるとする)

$N$  個の粒子があるとしよう。各粒子は全く独立ではなく、わずかな相互作用によりそのエネルギーを交換するものとする。しかし、全体系のエネルギーは各粒子のエネルギーの和であるとする。それくらい、相互作用は弱いと仮定するのである。

$$E = e_1 + e_2 + \dots + e_N$$

各粒子の位相空間を組み合わせると  $q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N$  を直交座標とする位相空間  $\Gamma$  を考えよう。

(1 個の粒子の位相空間  $(q, p)$  は  $\mu$  空間と呼ぶ。自由粒子のときは 6 次元)

ここでの課題は、1 粒子の状態が  $\mu$  空間内の微小部分  $dq dp$  内に入る確率である。

全体系の Hamilton 関数を  $H(q_1 \dots q_N, p_1 \dots p_N)$  としたとき、 $\Gamma$  空間内の代表点は、

$E \leq H(q_1 \dots q_N, p_1 \dots p_N) \leq E + \delta E$  で与えられる領域の中で運動する。

#### エルゴード仮定

$E$  と  $E + \delta E$  の間にある  $\Gamma$  空間内の等しい体積内に代表点が入る確率は、その体積がどこにあるかにかかわらず等しい。(この確からしさは  $\delta E$  の存在による。)

この仮定は、上述のほとんど独立な粒子の集まりだけでなく、一般に粒子が相互作用をもつ場合でも全体系の状態を指定する  $\Gamma$  空間内の代表点について正しいと考えるのである。(数学的には、いろいろ問題もある。)

一般的には、次のようにいう。

体系が外系から独立し、エネルギーが一定の値をもつものであるとすると、 $\Gamma$  空間内の代表点は等エネルギー面の上をあき間なく全面的にめぐっていくと仮定する。

このとき、この系のある力学量  $X(q, p)$  の時間平均は位相空間平均であらわせる。

$$\bar{X} = \langle X \rangle$$

#### リウーヴィユの定理

閉じたとみなしてよい系では、分布関数は位相空間の軌道に沿って不変である。

Liouville の定理は、確率分布がどのように時間発展するか、これをみていこうというものである。

代表点を非常に長時間にわたって観察したとする。すると、代表点の動きによってえられた点の全体は、極限においては位相空間内のそれぞれの場所における分布関数  $\rho$  に比例する密度で分布する (分布関数は、本来の意味からいって、部分系のいろいろな状態の確率を定義するものである)。

そして、これらの点全体を同じ時間  $t$  だけ変化させても、分布密度は不変にとどまることがわかる。

実際、形式的に位相点のこの運動を位相空間における  $\langle$  気体  $\rangle$  の流れとみなして、連続の方程式を適用してみると、

$$\text{普通の連続の方程式} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{v}) = 0$$

$$\text{今の場合 (位相空間 } \Gamma \text{) には、} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left[ \frac{\partial(\rho \dot{q}_i)}{\partial q_i} + \frac{\partial(\rho \dot{p}_i)}{\partial p_i} \right] = 0 \text{ である。}$$

$$2 \text{ 項目の微分を実行すると、} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left( \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) + \rho \sum_i \left( \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0$$

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = - \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \quad (\leftarrow \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}) \text{ より、3 項目は消える。}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_i \left( \dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) = 0$$

$$\text{すなわち、} \frac{d\rho}{dt} = 0$$

これより、分布関数は位相空間の軌道に沿って不変となる。ただし、これは閉じた系としてみなしてよい場合に正しい。

さて、 $\mu$  空間 (1 個の粒子) を一定の大きさ  $a$  の微小体積 (細胞) に分ける。それに番号をつけて、そのエネルギーを  $e_1, e_2, \dots$  としよう。

この分割に対応した  $\Gamma$  空間内の体積は  $a^N$  となる。

$N$  個の粒子のうち、 $n_1$  個が 1 番目の細胞に、 $n_2$  個が 2 番目の細胞に、 $\dots$ 、 $n_i$  個が  $i$  番目の細胞に、 $\dots$ 、入っているとする。

そのような入り方は、順列の理論により、 $P = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_i! \dots}$  通りある。

$\Gamma$  空間内のこれに対応する体積は  $P a^N$  となる。

すなわち、 $(n_1, n_2, \dots)$  と配属される確率は  $P$  に比例する (エルゴードの仮定より)。

熱平衡にある場合は、 $P$  が最大になっていると考える。

$P$  を最大にするような  $n_i$  を求める。

ここで  $P$  の対数をとる。

$$\begin{aligned} \ln P &= \ln N! - \sum_i \ln n_i! \\ &\approx N(\ln N - 1) - \sum_i n_i (\ln n_i - 1) \quad \leftarrow \text{Stirling の定理} \quad \text{非常に大きな正整数 } M \text{ に対して } \ln M! \approx M(\ln M - 1) \\ &\approx N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \end{aligned}$$

$P$  の最大のところでは変分をとって、

$$\delta \ln P = - \sum (\ln n_i + 1) \delta n_i = 0 \quad \textcircled{1}$$

しかし、 $n_i$  は互いに独立ではなく

$$\sum n_i = N \quad \rightarrow \quad \sum \delta n_i = 0 \quad \textcircled{2}$$

$$\sum e_i n_i = E \quad \rightarrow \quad \sum e_i \delta n_i = 0 \quad \textcircled{3}$$

の条件を満たす必要がある。

このような条件付きの極値の問題には、Lagrange の未定乗数法 \* を使うとよい。

- ① +  $\alpha$  ② +  $\beta$  ③ をつくと、

$$\sum (\ln n_i + \alpha + \beta e_i) \delta n_i = 0$$

未定定数  $\alpha, \beta$  を使えば、この式において  $\delta n_i$  は独立であるかのように考えてよいので、

$$\ln n_i + \alpha + \beta e_i = 0$$

$$\therefore n_i = \frac{N}{f} e^{-\beta e_i} \quad \beta \text{ と } f \text{ は、} \textcircled{2} \text{ と } \textcircled{3} \text{ の左の方の条件 } f = \sum e^{-\beta e_i} \quad E = \frac{N}{f} \sum e_i e^{-\beta e_i} \text{ から決められる。}$$

このときの  $P$  を計算すると、 $\ln P_{\max} = N \ln f + \beta E$  あるいは  $P_{\max} = f^N e^{\beta E}$

\* ラグランジュの未定乗数法

$g(x,y)=0$  の条件のもとで  $f(x,y)$  を最大化したい。(a,b) がその極値を与えるとする。

$L(x,y,\lambda)=f(x,y)-\lambda g(x,y)$  を作ると、(a,b) で  $\partial g/\partial x$  と  $\partial g/\partial y$  の少なくとも一方が 0 でないならば、

(a,b) は  $\partial L/\partial x = \partial L/\partial y = \partial L/\partial \lambda = 0$  の解。

$\beta$  と  $f$  の意味

2 組の違う種類の粒子の集まり、A、B を考える。これら 2 組の体系は互いに自由にエネルギーの交換ができるとする。

A が  $N_A$  個、B が  $N_B$  個から成りたっていて、

Aのうち、 $e_1, e_2, \dots$  の状態 (細胞) にある数が  $n_1, n_2, \dots$ 、  
Bのうち、 $e'_1, e'_2, \dots$  の状態 (細胞) にある数が  $n'_1, n'_2, \dots$  とする。

このような分布の方法は、 $P = \frac{N_A!}{n_1! n_2! \dots} \frac{N_B!}{n'_1! n'_2! \dots}$  通りである。

条件  $\sum n_i = N_A$ ,  $\sum n'_i = N_B$ ,  $\sum e_i n_i + \sum e'_i n'_i = E$

Pが最大になるのは前と同じように、

$$\sum (\ln n_i + \alpha + \beta e_i) \delta n_i + \sum (\ln n'_i + \alpha + \beta e'_i) \delta n'_i = 0 \text{ となり、}$$

$$n_i = \frac{N}{f} e^{-\beta e_i}, \quad n'_i = \frac{N}{f} e^{-\beta e'_i} \text{ となる。}$$

このように、A、B 両体系のエネルギーを交換するとき、熱平衡状態では両者の温度は等しい。ゆえに、 $\beta$ は熱力学の温度に相当していることがわかる。

さらに、 $f = \sum e^{-\beta e_i}$   $E = \frac{N}{f} \sum e_i e^{-\beta e_i}$  にもどり、 $\beta$ を  $\beta + d\beta$  としたときの  $\ln f$  の変化を調べる。(  $e_i$  に変化が生じないように  $V$  を一定にする。)

$\beta$  (温度) の変化で細胞の  $e_i$  の変化はないか。粒子間の相互作用はほとんどないとみているから、これは関係ないとしても、体積が変わるとき、たとえば、振動子のばねに変化が生じる。そこで  $V$  を一定にして、 $\beta$  の変化をとることにする。

$$d(\ln f) = \frac{df}{f} = - \frac{\sum e_i e^{-\beta e_i}}{\sum e^{-\beta e_i}} d\beta = - \frac{E}{N} d\beta$$

一方、ヘルムホルツの自由エネルギーを  $F$ 、絶対温度を  $T$  とすれば、体積が一定のとき、

$$d\left(\frac{F}{T}\right) = -U \frac{dT}{T^2} \quad \text{page5 参照}$$

両者を比べると、 $\beta \propto \frac{1}{T}$  であることがわかる。

$$\beta = \frac{1}{kT} \text{ とおくと、 } F = -NkT \ln f$$

$V$  を一定にしないときの求め方

$$d(\ln f) = \frac{df}{f} = - \frac{\sum \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum e^{-\beta \varepsilon_i}} d\beta - \beta \frac{\sum d\varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

$dE = \sum \varepsilon_i dn_i + \sum n_i d\varepsilon_i$  を考える。

右辺第1項  $\sum \varepsilon_i dn_i$  は、外部パラメータを変えないときのエネルギー増加であるから、熱力学の熱にあたっている ( $\sum \varepsilon_i dn_i = d'Q$ )。

他方、第2項  $\sum n_i d\varepsilon_i$  は、細胞エネルギー変化すなわち外部パラメータの変化を意味し (例えば、振動子のばねの変化)、外からの仕事でなければならない。

すなわち、 $\sum n_i d\varepsilon_i = d'W$

これに  $n_i = \frac{N}{f} e^{-\beta \varepsilon_i}$  を代入すれば、

$$d'W = N \frac{\sum d\varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

したがって、 $d(\ln f) = - \frac{E}{N} d\beta - \frac{\beta}{N} d'W$

一方、熱力学からは、 $dF = d'W - S dT$  より、

$$d\left(-\frac{F}{T}\right) = \frac{U}{T^2} dT - \frac{d'W}{T} \quad (F = U - TS)$$

両者を比較すると、 $\beta = \frac{1}{kT}$ ,  $F = -NkT \ln f$

## 補論 (2)

## カノニカル集合

- ・エネルギーの出入りのある系
- ・ある体系の温度を一定に保つ実際的な方法は、少しぐらいエネルギーを与えられたり、とられたりしても温度が変わらないような、いわゆる大きな熱容量 (恒温槽) の中に、この物体を浸すことである。すなわち、きわめて大きな閉じた系を考え、これに比べて小さな系をこれに熱接触させることを考えるとよい。いいかえれば、大きな閉じた系の小さな部分系を構成している任意の巨視的物体を考えることである。
- ・ミクロカノニカル集合では、粒子間の相互作用は弱く、全体系のエネルギーは各粒子のエネルギーの和と考えた。しかし、運動エネルギーに対してはこれが成りたつが、ポテンシャルエネルギーに関しては一般に成りたたない。ここでは、そのような場合を取り扱う一般的な方法について述べる。

エネルギーが各粒子のものとの和として書けないのだから、各粒子の位相空間を考えても役にたたない。そこで考えている体系と全く同じ構造をもつ体系をたくさん考え、その数を  $M$  とする。これらの体系の間には非常に弱い相互作用があって、エネルギーを交換するものとする。しかし、 $M$  個全体では、外と何の交渉もないとしよう。このようなたくさんの集まり (ensemble) を想像し、その統計的な平均が、実際に観測される物理量に結びつくと考えるのである。

$M$  個全体の位相空間は、系の自由度を  $f$  として、 $M \cdot 2f$  を座標とするものである。

これを  $\Gamma_0$  空間と呼ぼう。  $\uparrow (q_1 \cdots q_f p_1 \cdots p_f)$

$\Gamma$  空間と  $\Gamma_0$  空間との関係は、 $\mu$  空間と  $\Gamma$  空間との関係と同じである。

$\Gamma$  空間を体積  $a$  の細胞に分ける。その  $i$  番目の細胞のエネルギーを  $E_i$  とし、 $M$  個のうち、この値をとるもの数を  $M_i$  とする。

$M$  個のものを  $M_1, M_2, \dots, M_i, \dots$  個に分ける方法は、

$$P = \frac{M!}{M_1! M_2! \cdots M_i! \cdots} \text{ 通りである。}$$

一つの分け方が、 $\Gamma_0$  空間の  $a^M$  の体積の細胞に相当するので、上の  $(M_1 M_2 \cdots)$  の組を与える  $\Gamma_0$  空間の体積は  $P a^M$  となる。

$\Gamma_0$  空間に対してエルゴード仮定を適用すれば、 $(M_1 M_2 \cdots)$  の組が実現する確率は  $P$  に比例する。

$P$  が最大になるような  $M_i$  を求める。

$\sum M_i = M, \sum E_i M_i = E_0$  の条件下で、前と同じように計算すると、

$$M_i = \frac{M}{Z} e^{-\beta E_i}$$

これを  $\sum M_i = M$  に代入すれば、

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \frac{1}{a} \sum e^{-\beta E_i} a = \frac{1}{a} \int \cdots \int e^{-\beta E} dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f$$

この  $Z$  を分配関数、または状態関数と呼ぶ。

## 【もう一つの考え方】

$N$  個の粒子からなる体系 (粒子間の相が作用は弱いとは限らない) を  $\Sigma_1$  としよう。

これをとり囲む粒子間の相互作用の非常に弱い体系  $\Sigma_2$  を温度  $T$  の恒温槽として設定する。そして  $\Sigma_1$  と  $\Sigma_2$  は、熱的接触をするものとする。すなわち、 $\Sigma_1$  と  $\Sigma_2$  は仕事によらないエネルギー交換をすることができるが、 $\Sigma_1$  (エネルギー  $E_1$ ) と  $\Sigma_2$  (エネルギー  $E_2$ ) を合わせた体系  $\Sigma_0$  の全エネルギー  $E_0$  は、 $E_0 = E_1 + E_2$  と書くことができる ( $\Sigma_1$  と  $\Sigma_2$  の相互作用の項は省略できる)。この場合、恒温槽の  $\Sigma_1$  に対する働きは、恒温槽がどのような性質をもつかによらない。したがって、中心にある  $\Sigma_1$  にとっては、任意の恒温槽に浸したのと同じことになる。

$\Sigma_1$  を  $\mu$  空間に分けて考えても、粒子間の相互作用が大きいから何の役にも立たない。そこで、 $\Gamma_0$  空間の  $E_0 \sim E_0 + \delta E_0$  の部分を考え、 $\Sigma_1$  が  $\Gamma_1$  空間内の 1 つの細胞 (体積  $a^{N_1}$ ) に入る確率を計算することを考えよう。

エルゴード仮定より、 $\Gamma_0$  空間内の代表点は  $E_0 \sim E_0 + \delta E_0$  で与えられる部分を一様に訪れるから、したがって求める確率  $W$  は、

$$\begin{aligned} W &= c (\Gamma_0 \text{ 空間の } E_0 \sim E_0 + \delta E_0 \text{ 部分で上の設定が可能となる体積}) \\ &= c (\Gamma_1 \text{ 空間で設定した細胞 (エネルギー } E_1) \text{ の体積}) \times (\Gamma_2 \text{ 空間で } E_0 - E_1 \sim E_0 + \delta E_0 - E_1 \text{ 代表点の占める体積}) \\ &= c a^{N_1} a^{N_2} P_2(E_0 - E_1 \sim E_0 + \delta E_0 - E_1) \\ &= c a^{N_0} P_2 \end{aligned}$$

$\Sigma_2$  はミクロカノニカルアンサンブルで扱った種類の体系であるから、

$$\ln P_2 = N_2 \ln f_2 + \beta(E_0 - E_1) \quad \rightarrow \quad P_2 = f_2^{N_2} e^{\beta(E_0 - E_1)}$$

$$P_2 = (\text{定数}) \times e^{-\beta E_1}$$

すなわち、 $W = C a^{N_1} e^{-\beta E_1}$

すなわち、温度  $T$  の恒温槽に接している任意の体系が、その  $\Gamma$  空間で  $dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f$  の中にくる確率は、

$$W = C e^{-\frac{E}{kT}} dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f \text{ で与えられる。}$$

$$W \text{ が規格化されていると、} C = \frac{1}{\int \cdots \int e^{-E/kT} dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f}$$

任意の力学量  $A(q_1 \cdots q_f p_1 \cdots p_f)$  の測定値 (平均値) は、

$$\langle A \rangle = \frac{\int \cdots \int A e^{-E/kT} dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f}{\int \cdots \int e^{-E/kT} dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f}$$