第5章　ボルツマン分布

前章で気体分子の概念によって熱現象を説明した。特に, 前章の後半では熱運動する気体分子の速度分布を特定した。本章から本格的に, 物質を構成する分子の統計に基づいて熱運動を解析する。いわゆる, 統計力学の分野に入るのだ。統計力学は容器の中の気体分子のように無数の物体 (10^{23} 個のオーダ) をまとめて取り扱うための物理学である。一つひとつの物体は運動方程式にしたがうのかもしれないが, 我々が観測するのは全体的な性質である。その中で, 気体分子のような基本要素のエネルギーは確率分布を形成している。本章では, 基本要素が形成する確率分布を考察する。

5.1　独立な粒子の統計

前章で導出した気体分子の速度分布は, 気体分子の速度に対応する気体分子の確率密度関数を与える。速度が運動エネルギーに直結する量であることから, 気体分子以外でも, エネルギーに対する分布則を得ることが有効だと考えるとよい。本節では, 相互作用がほとんどない独立な粒子のエネルギーを定式化した後, エネルギーに対応する確率密度関数を導出する。

5.1.1　位相空間

古典力学 (特に, 解析力学) において, エネルギーは対象となる物体の位置と運動量によって記述できる。例えば, 1 次元の調和振動子を考えた場合, 振動子の質量 m, 位置 x, 運動量 p が与えられたとき, そのエネルギーは,

$$E = \frac{p^2}{2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}, \tag{5.1}$$

で与えられる。右辺の第 1 項が運動エネルギー, 第 2 項がポテンシャルエネルギーに相当する。ここで, ω は振動子の角周波数を表す定数である。エネルギーは x と p の関数で記述される。解析力学によると, 調和振動子以外の物理現象も, エネルギーは位置と運動量の関数で表現できる。

エネルギーの統計を考察するにあたり, 位置と運動量を座標軸にとった空間を考えよう。エネルギーが (5.1) で書かれる 1 次元の調和振動子の場合, 位置-運動量の空間において, 等エネルギーは図 5.1 に示すような楕円を描く。位置における楕円の半径は $\sqrt{2mE}$ であり, 運動量における楕円の半径は $\sqrt{2E/m\omega^2}$ である。 運動をする調和振動子は, その楕円上

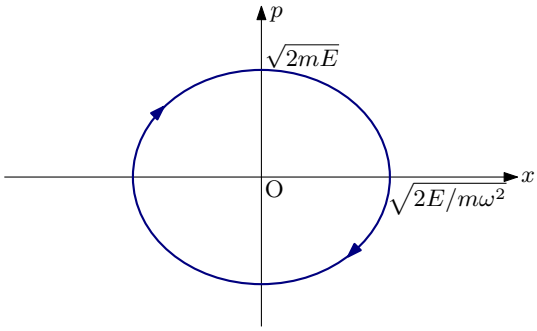


図 5.1: 位相空間における調和振動子の運動

を周回する。運動量 p が正であれば, x が上昇するので, 図に示すように周回方向は時計回りである。一般化して, 位置と運動量はともに 3 次元であるので, 位置-運動量空間は, $[x, y, z, p_x, p_y, p_z]$ のような 6 次元空間となる。その場合, 調和振動子の等エネルギー分布は 6 次元空間の超球の表面となる。なお, 位置-運動量空間は, 解析力学の慣習にしたがい**位相空間**と呼ぶことにする。

5.1.2　ボルツマン分布

位相空間の概念を用いてエネルギー統計を考え, エネルギーに対応する物質の分布を計算しよう。計算にあたり, 位相空間を細かい格子で分割し, 観測点はそれらの離散的な点に対応する位置と運動量しかとれないものとする。その格子の間隔については, 量子力学では $\Delta x \Delta p \geq \hbar/2$ を参考に決めればよいのであるが, ここでは格子の間隔を特に決めないことにする。後に数式で表現するように格子間隔とは無関係に同一の結果が得られるからである。

位相空間にとった格子に $0, 1, 2, \ldots$ のように番号をつけ, それらの格子に対応する物体の個数を $n_0, n_1, n_2, \ldots$ とし, さらにそのエネルギーを $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \ldots$ とする。ただし, 対象とする系に存在する物体の総数は N 個であるものとする。このとき, 対象とする系における物体の個数と全エネルギーについて,

$$N = \sum_j n_j, \qquad E = \sum_j N_j \epsilon_j,$$

が成立する。総数 N の物体を, 格子 $0, 1, 2, \ldots$ に振り分ける組み合わせは,

$$W(n_0, n_1, n_2, \ldots) = \frac{N!}{n_0!\, n_1!\, n_2!\, \cdots}, \tag{5.2}$$

だけ存在する。組み合わせ数がこの数式で表されることは, このように考えればよい。総数 N の物体を n_0 個を選び出す組み合わせの数は,

$$\frac{N!}{n_0!\,(N-n_0)!},$$

となる。続いて, $N-n_0$ 個の中から n_1 を選び出す組み合わせの数は,

$$\frac{(N-n_0)!}{n_1!\,(N-n_0-n_1)!},$$

となり, $N-n_0-n_1$ 個の中から n_2 を選び出す組み合わせの数は,

$$\frac{(N-n_0-n_1)!}{n_2!\,(N-n_0-n_1-n_2)!},$$

だけ存在する。これを繰り返し, その組み合わせの積を計算すると (5.2) が得られる。もともと $N \simeq 10^{23}$ の条件を対象にするのであるから, 組み合わせ数 (5.2) は, 天文学的数字[1]でさえ超越するような巨大な数である。

熱平衡の状態では, 各エネルギー状態 ϵ_k に対応する物体の数 n_j が変化しないと考えるのは, かなり厳しい条件だろう。むしろ, n_j が変化しても全エネルギー E が変化しないような組み合わせが多いと考えるのが適切である。なぜなら, エネルギーをもつ限り, 物体は常に運動し, 相互作用によってエネルギーを交換するからである。つまり, エネルギー一定のもとで物体の数 n_j がとり得る組み合わせが最大になる状態が熱平衡であると考えるのである。熱平衡の状態では, 組み合わせ数 W が極値をとるので, 格子点に対応する物体の個数 n_j をわずかに変動させても W は変動しない。また, W が最大値をとるなら, $\log W$ も最大値をとるはずである。大きな数 N に対するスターリングの公式 $\log N! \simeq N\,(\log N - 1)$ を用いると,

$$\log W = N \log N - \sum_j n_j \log n_j, \tag{5.3}$$

が得られる。この量の変分をとると,

$$\delta \log W = -\sum_j (\log n_j + 1)\delta n_j = 0, \tag{5.4a}$$

が得られる。さらに, 物体の総数 N と全エネルギー E が定数であることを規定すると,

$$\delta N = \sum_j \delta n_j = 0, \qquad \delta E = \sum_j \epsilon_j \delta n_j = 0, \tag{5.4b}$$

が制約条件となる。ここで, (5.4b) を制約条件として変分方程式 (5.4a) を解き, 解 n_j を特定する。このような制約条件付きの方程式を解くには, ラグランジュの未定乗数法を用い

[1]筆者は, 天文学的数字を 10^8 から 10^{40} だと考えている。まず, 10^8 は地球と太陽の距離をキロメートル単位で表した数, 10^{40} は原子核の半径と宇宙の半径の比率である。

るのがよい。未定乗数法は, 大雑把に言うと, ゼロを何倍して加算してもゼロであるという考えに基づく手法である。つまり,

$$\sum_j (\log n_j + \alpha + \beta\epsilon_j)\,\delta n_j = 0,$$

を解くのである。係数 α と β はラグランジュの未定乗数である。これらの未知数は境界条件を設定することによって決定できる。この変分方程式が, 各格子点 j について独立に成立することを仮定すれば,

$$\log n_k + \alpha + \beta\epsilon_k = 0, \tag{5.5}$$

が満たすべき方程式となるので, 格子点 j に振り分けられた物体の数は,

$$n_j = e^{-\alpha-\beta\epsilon_j},$$

となる。この量の総和が N となることから,

$$e^{\alpha} = \frac{1}{N}\sum_j e^{-\beta\epsilon_j},$$

が得られる。ここで, $Z \equiv Ne^{\alpha}$ と定義すると,

$$n_k = \frac{N}{Z}e^{-\beta\epsilon_j}, \tag{5.6a}$$

$$Z = \sum_j e^{-\beta\epsilon_j}, \qquad E = \frac{N}{Z}\sum_j \epsilon_j e^{-\beta\epsilon_j}, \tag{5.6b}$$

のように書くことができる。物質の個数 (5.6a) を個数の総数 N に対する比率で表現すると, 物質がエネルギー ϵ_j をとる確率は,

$$f_j = \frac{e^{-\beta\epsilon_j}}{Z},$$

となる。この分布則が**ボルツマン分布則**である。なお, この数式で用いた Z は未知数 α の代わりに導入した記号であるので, この時点で分布即は未知数 Z と β を含んでいる。これらの未知数は, 次項での議論の対象とし, 物理的な意味を考察することにしよう。

スターリングの公式について　上で用いた $\log N! \simeq N(\log N - 1)$ 程度の近似式なら簡単に導出することができる。左辺の対数, すなわち, $\log N!$ は,

$$\log N! = \sum_{n=1}^{N} \log n,$$

となる。これは, 図 5.2 に示す短冊切りした領域の面積であるので。かなり粗い近似でよければ, $\log x$ を $[1, N]$ で積分した結果と考えてもよいだろう。その考え方に基づいて計算すると,

$$\log N! \simeq \int_1^N \log x\,\mathrm{d}x = \Big[x\log x\Big]_1^N - \int_1^N \mathrm{d}x = N(\log N - 1),$$

が得られる。つまり, スターリングの公式 $\log N! \simeq N(\log N - 1)$ が導出できた。数学のテキストでは, さらに高精度なスターリングの公式が掲載されている。興味がある読者は特殊関数の分野でガンマ関数を参照するとよいだろう。

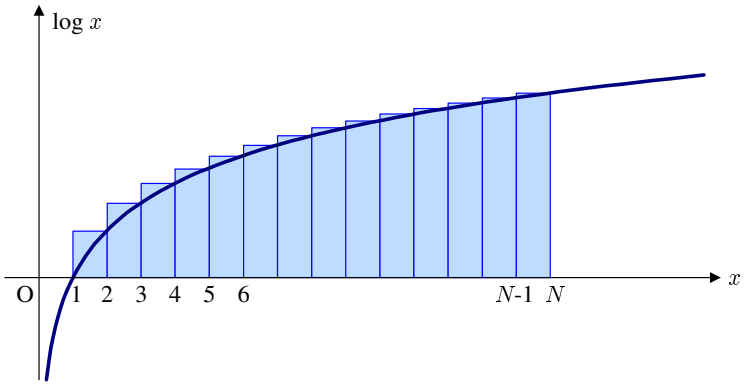


図 5.2: スターリングの公式の導出

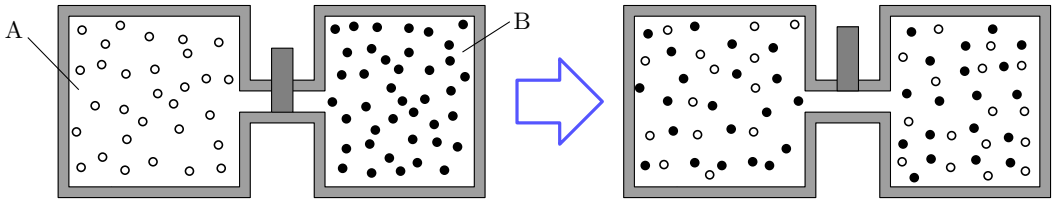
5.1.3 未知数の意味

本項では, 前に導出した n_k の表現式に現れる未知数 Z と β の物理的な意味を考察する。その考察のため, 熱平衡状態にある物質集合 A と B を考えよう。集合 A には物体が N_{A} 個だけ存在し, エネルギー $\epsilon_0^{(\mathrm{A})}, \epsilon_1^{(\mathrm{A})}, \epsilon_2^{(\mathrm{A})}, \ldots$ に対応する物体の個数が $n_0^{(\mathrm{A})}, n_1^{(\mathrm{A})}, n_2^{(\mathrm{A})}, \ldots$ とする。同様に, 集合 B には物体が N_{B} 個だけ存在し, エネルギー $\epsilon_0^{(\mathrm{B})}, \epsilon_1^{(\mathrm{B})}, \epsilon_2^{(\mathrm{B})}, \ldots$ に対応する物体の個数が $n_0^{(\mathrm{B})}, n_1^{(\mathrm{B})}, n_2^{(\mathrm{B})}, \ldots$ とする。さらに, これら 2 つの集合の間で自由にエネルギー交換ができるものとする。

この条件設定として図 5.3 を考えるとよい。初期状態は図 5.3 (a) のように, 理想気体で満たした 2 つの容器が遮断されていて, 左の容器に気体 A の分子が N_{A} 個, 右の容器に気体 B の分子が N_{B} 個だけ入っている。この時点で 2 つの容器の温度は異なっていると考えてもよい。これらの容器の接続部に設けられた弁を開くと, 互いの容器に入っていた気体が隣の容器に拡散し, そのときに, 気体 A と気体 B の間でのエネルギー交換が発生する。十分に時間が経過すると, 図 5.3 (b) のような熱平衡状態になる。 熱平衡の状態になっても, 気体 A と気体 B の分子の数 N_{A} と N_{B} は個別に保存され, エネルギーは個別に保存されず, 気体 A と気体 B の総エネルギーの意味で保存される。

議論を (理想気体以外でも適用できる) 一般的な話に戻そう。対象とする 2 つの集合におけるエネルギー状態の振り分けの組み合わせは, 集合 A と集合 B における組み合わせ数の積で与えられるので,

$$W = \frac{N_{\mathrm{A}}!}{n_0^{(\mathrm{A})}!\, n_1^{(\mathrm{A})}!\, n_2^{(\mathrm{A})}! \cdots} \cdot \frac{N_{\mathrm{B}}!}{n_0^{(\mathrm{B})}!\, n_1^{(\mathrm{B})}!\, n_2^{(\mathrm{B})}! \cdots},$$



(a) Separated chambers.　　(b) Chambers in thermal equilibrium.

図 5.3: 熱平衡状態に変化する 2 つの系

となる。熱平衡状態での $\log W$ の変分は,

$$\delta W = \sum_k (\log n_k^{(\mathrm{A})} + 1)\delta n_k^{(\mathrm{A})} + \sum_j (\log n_j^{(\mathrm{B})} + 1)\delta n_k^{(\mathrm{B})} = 0,$$

を満たすはずである。このような 2 つの集合における問題では,

$$\sum_k n_k^{(\mathrm{A})} = N_\mathrm{A}, \qquad \sum_k n_j^{(\mathrm{B})} = N_\mathrm{B},$$
$$\sum_k \epsilon_k^{(\mathrm{A})} n_k^{(\mathrm{A})} + \sum_j \epsilon_j^{(\mathrm{B})} n_j^{(\mathrm{B})} = E,$$

が不変であることを制約条件とする。これらの制約条件は, 集合 A と集合 B に属する物体の個数が独立に不変であること, 集合 A と集合 B のエネルギーの総和が不変であることを条件とした。その場合, ラグランジュの未定乗数を用いて,

$$\sum_k (\log n_k^{(\mathrm{A})} + \alpha_\mathrm{A} + \beta\epsilon_k^{(\mathrm{A})})\, \delta n_k^{(\mathrm{A})} + \sum_j (\log n_j^{(\mathrm{B})} + \alpha_\mathrm{B} + \beta\epsilon_j^{(\mathrm{B})})\, \delta n_j^{(\mathrm{B})} = 0,$$

なる方程式に帰着する。用いた未定係数について補足しておこう。まず, 物体の個数 N_A と N_B が個別に保存することから, 未定乗数 α_A と α_B が個別に現れる。一方, 系 A と系 B のエネルギーの総和が不変であることから未定乗数 β が現れるため, 未定乗数 β は系 A と B で共通の値となる。この変分方程式の解は,

$$n_j^{(\mathrm{A})} = \frac{N_\mathrm{A}}{Z_\mathrm{A}} e^{-\beta\epsilon_j^{(\mathrm{A})}}, \qquad n_j^{(\mathrm{B})} = \frac{N_\mathrm{A}}{Z_\mathrm{A}} e^{-\beta\epsilon_j^{(\mathrm{A})}},$$

のように書くことができる。なお, 前項と同様に $Z_\mathrm{A} \equiv N_\mathrm{A} e^{\alpha_\mathrm{A}}$, $Z_\mathrm{B} \equiv N_\mathrm{B} e^{\alpha_\mathrm{B}}$ と定義した。集合 A と集合 B で自由にエネルギー交換でき, 熱平衡状態になっている場合, 集合 A と集合 B の温度が等しい。短絡的かもしれないが, 双方の系で共通の値をとる β を温度に関するパラメータであると考えてみよう。未定乗数 β について調べるため, β を $\beta + \mathrm{d}\beta$ に変換させたときの $\log Z$ の増分を調べてみる。対数微分の公式に注意して, $\mathrm{d}(\log Z)$ を計算すると,

$$\mathrm{d}(\log Z) = \mathrm{d}\left[\log\left(\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}\right)\right] = -\frac{\sum \epsilon_j e^{-\beta\varepsilon_j}}{\sum e^{-\beta\epsilon_j}}\,\mathrm{d}\beta = -\frac{E}{N}\mathrm{d}\beta,$$

が得られる。この関係式と熱力学の公式と比べ, その共通点から β の意味を考察するのだ。手がかりとしては, 右辺が温度に関する量の微分とエネルギーの積になっていることである。例えば, ヘルムホルツの自由エネルギーの定義:

$$F = E - TS,$$

を取り上げてみよう。ここで, F はヘルムホルツの自由エネルギー, E は内部エネルギー, T は絶対温度, S はエントロピーである。両辺に $1/T$ を乗じて微分すると,

$$\mathrm{d}\left(\frac{F}{T}\right) = E\,\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right) - \mathrm{d}S,$$

が得られる。エントロピーの微分に関しては, $\mathrm{d}E = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V$ なる公式に注目する。ここで, p は圧力, V は体積である。エネルギー E と体積 V が一定であるならば, $\mathrm{d}S = 0$ となる。そのとき, 右辺が手がかりとしている条件に合致する。かなり強引な気がするが, 二つの数式の比較から, β が $1/T$ に比例し, $N \log Z$ が $-F/T$ に比例すると推測してみる。その比例係数を $1/k_\mathrm{B}$ とおくと,

$$\beta = \frac{1}{k_\mathrm{B}T}, \tag{5.7}$$

$$F = -Nk_\mathrm{B}T \log Z, \tag{5.8}$$

と書くことができる。比例定数として用いた k_B は, 後にボルツマン定数であることがわかるのであるが, 現時点で物理的意味がわからないことにしておこう。その結果, エネルギー ϵ_j に対応する物体の個数 n_j は,

$$n_j = \frac{N}{Z} e^{-\epsilon_j/k_\mathrm{B}T}, \tag{5.9}$$

によって与えられる。これでボルツマンの分布則の未知数を決定できた。この個数を総数 N に対する比率として表現すると, エネルギー ϵ_j をとる確率となる。その確率は,

$$f_j = \frac{e^{-\epsilon_j/k_\mathrm{B}T}}{Z}, \tag{5.10}$$

と書かれる。また, 数式 (5.9) によって記述される分布を**ボルツマン分布**と呼ぶ。熱力学の公式との比較によって未知数 β と Z の物理的意味を類推した手法は強引に見えるかもしれないので, 次項でさらに考察し, その結果が物理的に無理がないことを示す。

連続な座標と運動量における適用　これまでの定式化では位置と運動量が離散的であることを前提に公式を導出した。しかし, 古典理論では位置と運動量が連続関数とみなされるので, 連続関数に適用できるようにマクスウェル・ボルツマンの分布則を書き換えるのが便利である。

離散的な座標の場合, マクスウェル・ボルツマンの法則で計算していた n_j は, ある位置と運動量の組み合わせ $[\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}]$ に対応する格子点に存在する基本要素の数を与えていた。それに対し, 連続座標に対応させるには, 位置と運動量の組み合わせ $[\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}]$ に対応する基本要素の個数密度 $\nu(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p})$ を与えるのが適切だと考えられる。この個数密度は, $(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p})$ を付加したことから, 位置 $\boldsymbol{x}$ と運動量 $\boldsymbol{p}$ の関数である。離散的な座標の場合の基本要素の数:

$$n_j = \frac{N\, e^{-\epsilon_j/k_{\mathrm{B}}T}}{\sum_m e^{-\epsilon_m/k_{\mathrm{B}}T}},$$

に対して, 単純に総和記号を積分記号に置き換えてみると,

$$n_m \mapsto \frac{N\, e^{-\epsilon(\boldsymbol{x},\boldsymbol{p})/k_{\mathrm{B}}T}}{\iint e^{-\epsilon(\boldsymbol{x},\boldsymbol{p})/k_{\mathrm{B}}T}\, \mathrm{d}^3\boldsymbol{x}\, \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}}, \tag{5.11}$$

のように書き換えられる。書き換えた数式 (5.11) が位相空間における個数密度を与えるのであれば, その数式を位相空間全体で積分すると基本要素の総数 N になるべきである。数式 (5.11) を位相空間全体で積分した結果が N となることは, その数式から明らかであるので,

$$\nu(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}) = \frac{N}{Z} e^{-\epsilon(\boldsymbol{x},\boldsymbol{p})/k_{\mathrm{B}}T}, \tag{5.12}$$

は適切である。ただし, Z は正規化因子で,

$$Z = \iint e^{-\epsilon(\boldsymbol{x},\boldsymbol{p})/k_{\mathrm{B}}T}\, \mathrm{d}^3\boldsymbol{x}\, \mathrm{d}^3\boldsymbol{p}, \tag{5.13}$$

である。さらに, (5.12) を個数の総数 N に対する比率として表現すれば, それは確率密度関数となる。その確率密度関数は,

$$f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}) = \frac{e^{-\epsilon(\boldsymbol{x},\boldsymbol{p})/k_{\mathrm{B}}T}}{Z},$$

と書かれる。この確率密度関数は, エネルギーに対する分布を一般化した数式であるので, この数式を用いてさらに具体的な確率密度関数を得ることが可能である。例えば, 第 3.6 節で導出した気体分子の速度分布 (マクスウェル分布) も, ボルツマン分布則の応用例として導出することが可能である。

5.1.4　ボルツマンの原理

マスクウェル・ボルツマンの分布則を導出するには, 組み合わせ数 W が最大である条件を用いた。その組み合わせ数は, 熱力学におけるエントロピーと密接な関係があることを示しておこう。導出した n_k を $\log W$ の表現式に代入すると,

$$\log W = N \log N - \sum_j n_j (\log N - \beta\epsilon_j - \log Z),$$

が得られる。ここで, n_j の総和が N であり, $n_j\epsilon_j$ の総和が E であることに注意すると,

$$\log W = \beta E + N \log Z,$$

が得られる。ここで, ヘルムホルツの自由エネルギー $F = E - TS$ に注目すると,

$$\log W = \beta E - \frac{F}{k_{\mathrm{B}}T} = \frac{E-F}{k_{\mathrm{B}}T} = \frac{S}{k_{\mathrm{B}}},$$

となる。これによって, エントロピーは,

$$S = k_{\mathrm{B}} \log W, \tag{5.14}$$

なる関係で表現できるのだ。これは**ボルツマンの原理**と呼ばれる。ボルツマンの分布則を導出するとき, 組み合わせ数 W が最大値をとることを条件とした。実は, その条件はエントロピーを最大にする条件だったのだ。

組み合わせ数 W が特定できない膨大な数であるので, ボルツマンの原理はエントロピーの計算に使うことは現実的でないが, エントロピーの意味を教えてくれる。熱力学の第 2 法則で増大するとされるエントロピーは乱雑さを表す指標であると解釈される。その解釈はボルツマンの原理から導かれるのだ。エントロピーの数式 (5.14) に含まれる $\log W$ に (5.3) を代入すると,

$$\begin{aligned} S = k_{\mathrm{B}} \log W &= k_{\mathrm{B}} \left(N \log N - \sum_j n_j \log n_j \right) \\ &= k_{\mathrm{B}} N \left(\log N - \sum_j \frac{n_j}{N} \log n_j \right) \\ &= k_{\mathrm{B}} N \left[\log N - \sum_j \frac{n_j}{N} \left(\log \frac{n_j}{N} + \log N \right) \right], \end{aligned}$$

のように計算される。さらに, n_j をすべての j について総和をとると, N になるはずなので,

$$S = -k_{\mathrm{B}} N \sum \frac{n_j}{N} \log \frac{n_j}{N},$$

となる。ここで, n_j/N が, 位相空間に設けられた格子点 j に対応する状態の発生確率と考えられるので, それを $P_j \equiv n_j/N$ のように定義すると, エントロピーは,

$$S = -k_{\mathrm{B}} N \sum_j P_j \log P_j, \tag{5.15}$$

となる。これは, 情報理論におけるシャノンの情報量 (情報エントロピー) と同一の数式[2] である。拘束条件 (5.4b) のうちエネルギーに関する条件 $\delta E = 0$ を要求しなければ, すべ

[2]情報理論によると, 各事象の発生確率が P_j である場合, シャノンの情報量は $-\sum P_j \log_2 P_j$ [bit] となる。単位 bit は 2 進数の 1 桁を意味する。つまり, シャノンの情報量は, その情報を符号化するときに必要な 2 進符号の桁数を表す。

ての確率が等しくなるときにエントロピーが最大になる。これを示すには, 状態の数が M 個存在するとし,

$$P_0 = 1 - P_1 - P_2 - \cdots - P_{M-1},$$

とする。第 1 番目の状態から第 $M-1$ 番目の発生確率は独立であるとする。このとき, エントロピーは,

$$S = -k_{\mathrm{B}} N \left[\left(1 - \sum_{j=1}^{M-1} P_j \right) \log \left(1 - \sum_{j=1}^{M-1} P_j \right) + \sum_{j=1}^{M-1} P_j \log P_j \right],$$

のように書くことができる。エントロピーが最大になる条件は, エントロピーを確率 P_j で偏微分した導関数がゼロになることと等価である。その偏導関数を計算すると,

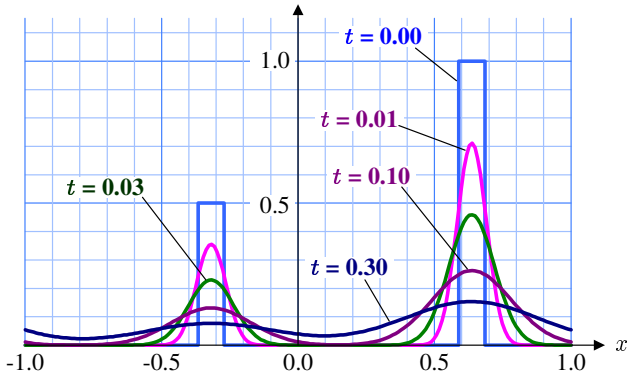
$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial P_j} \frac{S}{k_{\mathrm{B}} N} &= \log \left(1 - \sum_{j=1}^{M-1} P_j \right) + 1 - \log P_j - 1 \\ &= \log P_0 - \log P_j, \end{aligned}$$

となる。この偏導関数が恒等的にゼロとなるには, $P_j = P_0$ でなければならない。この等式が任意の j について成立することが条件となるので, エントロピーが最大となる条件は,

$$P_0 = P_1 = P_2 = \cdots = P_{M-1},$$

すなわち, すべての発生確率が等しくなることである。つまり, エントロピーが最大となるのはすべての状態が均等の確率になるように分散しているときである。均等というと乱雑でないように聞こえるかもしれないが, その逆である。

エントロピー増大の例として, 初期状態 $(t = 0)$ で濃度が局在している溶液を考えよう。溶液の濃度は拡散方程式にしたがって拡散する。その様子をシミュレーションしたのが図 5.4 である。これは 1 次元の限られた範囲 $-1 \leq x \leq 1$ において溶液の濃度が拡散する様子を表示したグラフと, その時のエントロピーを示している。この濃度の変化は拡散方程式を解くことによって計算されている。エントロピーは, 溶液の濃度を確率密度関数とみなして計算した。 初期状態 $(t = 0)$ で, 矩形状に濃度が高い場所が 2 箇所ある。その形状が時間の経過とともになだらかになり, エントロピーが増大している。十分に時間が経過すれば, 濃度が一定になるように拡散が進む。濃度が一定になった状態が最も乱雑な状態である。それは, 書籍が棚に整頓された部屋と, 書籍が部屋中に一様に散乱している部屋の乱雑さを比較するのと同じである。言うまでもなく, 一様に散乱した状態が乱雑であり, 怠惰な生活をすると, 部屋が乱雑な状態になるのは, 物理法則にしたがった現象である。



Time	Entropy [$\times kN$]
0.00	4.057
0.01	4.864
0.03	5.313
0.10	5.873
0.30	6.302

図 5.4: 濃度の拡散とエントロピーの増大

5.1.5　状態密度

本節でボルツマン分布を導出するにあたり, 位相空間を無数の格子点に分割した。分割した格子点に番号をつけ, その格子点に対応するエネルギーを考えてボルツマン分布を導出した。その手法に対抗して, エネルギー順位という概念を考えよう。エネルギーが細かい間隔で量子化できると仮定し[3], エネルギーの小さい順に $E_0, E_1, E_2, \ldots$ のように番号づけされている。この考え方でエネルギーに対する分布を調べてみよう。

各エネルギー順位に対して, エネルギー要素が $n_0, n_1, n_2, \ldots$ のように割り当てられているとする。しかも, エネルギー要素の総数は N 個である。そのとき, エネルギー順位のエネルギー要素を割り当てる組み合わせの数は,

$$W_0 = \frac{N!}{n_0!\, n_1!\, n_2!\, \cdots},$$

だけ存在する。この組み合わせ数が最大になるように数式をつくると既に導出したボルツマンの法則と同一である。しかし, ここでは位相空間の格子点を一つひとつ参照しているのではなく, エネルギーが一定になる条件で見渡している。例えば, 等エネルギー線が位相空間の中で楕円を描く 1 次元の調和振動子の場合, 位相空間中の楕円に載っているすべての格子点を考えるのである。そのような, エネルギー順位 E_j に含まれる位相空間の格子点が M_j 個だけ存在するとしよう。このとき, n_j 個のエネルギー要素が M_j 個の格子点に割り当てられているはずである。そのような割り当ての数は, $M_j^{n_j}$ 通りだけ存在する。なお, 格子点の数がエネルギー要素の数よりも十分多い, すなわち, $M_j \gg n_j$ であるとした。よって, N 個のエネルギー要素を分配する組み合わせの数は,

$$W = \frac{N!}{n_0!\, n_1!\, n_2!\, \cdots} M_0^{n_0} M_1^{n_1} M_2^{n_2} \cdots,$$

[3]量子力学では, 1 次元の調和振動子のエネルギーが $E_n = \hbar\omega\,(n + 1/2)$ (ただし, $n = 0, 1, 2, \ldots$) のように量子化される。そのようなエネルギーを考えればよい。

である。この組み合わせの数が最大になるような分布を求めるのである。ただし, エネルギー要素の個数と, 総エネルギーについて,

$$N = \sum_j n_j, \qquad E = \sum_j n_j E_j,$$

が分布を求める際の拘束条件となる。第 5.1.2 項で使った処方箋に従い, 組み合わせ数 W の代わりに $\log W$ の変分を計算すると,

$$\delta \log W = -\sum_j (\log n_j - \log M_j)\, \delta n_j,$$

が得られる。分布を求めるには, $\log W$ が最大になる条件を探すので $\delta \log W = 0$ とする。一方, 拘束条件となる個数とエネルギーについて変分をとると,

$$\sum_j \delta n_j = 0, \qquad \sum_j E_j\, \delta n_j = 0,$$

となる。これらの条件のもとで $\delta \log W$ が最大になる条件を探すには, 処方箋どおりにラグランジュの未定乗数 α と β を用いて,

$$\sum_j \left(\log \frac{n_j}{M_j} + \alpha + \beta E_j \right) = 0,$$

を解けばよい。この方程式の解として, $n_j = (M_j/Z)\, e^{-\beta E_j}$ が得られる。ただし, $Z \equiv e^{-\alpha}$ は分配関数と呼ばれるパラメータである。しかも, 前に考察したように $\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$ となるはずなので, この解は,

$$n_j = \frac{N}{Z} M_j e^{-E_j/k_{\mathrm{B}}T}, \tag{5.16a}$$

$$Z = \sum_j M_j e^{-E_j/k_{\mathrm{B}}T}, \qquad E = \sum_j \frac{M_j}{Z} E_j e^{-E_j/k_{\mathrm{B}}T}, \tag{5.16b}$$

と書くことができる。この解は, 前に導出した (5.6a) と類似しているが意味が異なることに注意しておこう。数式 (5.6a) は位相空間内の一つの格子点に割り当てられたエネルギー要素の数であるのに対し, (5.16a) はエネルギー順位 E_j をとるエネルギー要素の数を与える。

得られた n_j は離散的なエネルギー順位 E_j に対するエネルギー要素の数であるが, これを連続的な関数として書き換えることは可能である。連続的に書き換えるには, エネルギー順位 E_j を一般的なエネルギー E に, M_j をエネルギー E における**状態密度** $\Omega(E)$ に, 個数 n_j を確率密度関数 $f(E)$ に書き換えるのだ。すると,

$$f(E) = \frac{\Omega(E)}{Z} e^{-E/k_{\mathrm{B}}T}, \tag{5.17a}$$

$$Z = \int_0^\infty \Omega(E)\, e^{-E/k_{\mathrm{B}}T}\, \mathrm{d}E, \tag{5.17b}$$

のように書き換えられる。状態密度 $\Omega(E)$ とは, エネルギー E から $E + \mathrm{d}E$ に含まれる位相空間の体積 (3 次元を超える空間なら超体積) を $\Omega(E)\, \mathrm{d}E$ と書くことによって定義される。

5.2 理想気体の速度分布

ボルツマンの分布則における指数関数 $e^{\epsilon_j/k_\mathrm{B}T}$ に含まれる定数 k_B がまだ特定されていなかった。本節では, 理想気体についてボルツマンの分布則を適用し, 定数 k_B の正体を特定する。さらに, ボルツマンの分布則を適用して, 第 3.6 節で導出したマクスウェル分布を導出する。

5.2.1 ボルツマン定数

気体分子の速さの分布を導出するにはマクスウェル・ボルツマンの分布則が有用である。分布則を単原子分子の理想気体に適用してみよう。理想気体は体積 V の容器に入れられ, 気体分子 1 個当たりの質量を m とする。そのとき, 自由空間における気体分子のエネルギーは,

$$\epsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m},$$

である。気体分子は自由運動するものとし, ポテンシャルエネルギー (位置の依存性) がないものとした。また, 位置や運動量は連続関数であるとし, (5.12) で表現されるボルツマン分布の関数を用いる。つまり, 位相空間の座標 $[\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}]$ に対応する気体分子の個数密度は,

$$\nu(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}) = \frac{N}{Z} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_\mathrm{B}T}\right), \tag{5.18}$$

である。この数式の分母である Z は正規化因子であり,

$$Z = \iint \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_\mathrm{B}T}\right) \mathrm{d}^3\boldsymbol{x}\, \mathrm{d}^3\boldsymbol{p},$$

で計算できることは既に説明したとおりである。この積分は位相空間における 6 重積分であり,

$$\mathrm{d}^3\boldsymbol{x} \equiv \mathrm{d}x\, \mathrm{d}y\, \mathrm{d}z, \qquad \mathrm{d}^3\boldsymbol{p} \equiv \mathrm{d}p_x\, \mathrm{d}p_y\, \mathrm{d}p_z,$$

とした。つまり, 正規化因子 Z は 6 重積分で計算される量である。積分を実行して Z を計算すると,

$$Z = V\,(2\pi m k_\mathrm{B}T)^{3/2},$$

となる。ここで, 積分公式:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2\sigma^2}\, \mathrm{d}x = \sqrt{2\pi}\,\sigma,$$

を用いた。しかも, 理想気体が体積 V の容器に閉じ込められていることから,

$$\int \mathrm{d}^3\boldsymbol{x} = V,$$

であることに注意した。ここまでの結果からヘルムホルツの自由エネルギー:

$$F = -Nk_{\mathrm{B}}T \log\left[V\left(2\pi m k_{\mathrm{B}}T\right)^{3/2}\right],$$

が算出できる。この結果からヘルムホルツの自由エネルギーの全微分表現 $\mathrm{d}F = -P\,\mathrm{d}V - S\,\mathrm{d}T$ に注意すると, 理想気体の圧力は,

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{Nk_{\mathrm{B}}T}{V},$$

なる偏導関数であることがわかる。この結果は理想気体の状態方程式と一致しなければならない。分子の個数を $N = nN_{\mathrm{A}}$ としよう。つまり, n モルの気体分子を考えるのだ。ここで, N_{A} は 1 モルの分子の個数, いわゆるアボガドロ数 $(= 6.02 \times 10^{23})$ である。そのとき,

$$PV = nN_{\mathrm{A}}k_{\mathrm{B}}T = nRT,$$

となるはずである。ここで, R は気体定数 $(= 8.31\,\mathrm{J/K{\cdot}mol})$ である。したがって, これまで未知の比例定数として用いてきた k_{B} は,

$$k_{\mathrm{B}} = \frac{R}{N} = 1.38 \times 10^{-23}\,\mathrm{J/K}, \tag{5.19}$$

であることがわかる。この定数は熱力学において**ボルツマン定数**と呼ばれる定数である。これで, マクスウェル・ボルツマンの分布則を記述するための未知数が決定できたことになる。

5.2.2　マクスウェル・ボルツマンの分布

ボルツマンの分布則は一般的なエネルギーと物質の分布を表す法則であるので, 気体分子の速度分布に応用することも可能である。気体分子の速度分布は既に第 3.6 節で導出されているが, ボルツマン分布から同一の確率密度関数が導出できることを示そう。

前項で述べたように, 気体分子は自由運動をするものとし, ポテンシャルエネルギーを含まない。つまり, エネルギーに位置の依存性がないものとする。その場合, ボルツマンの分布則によって記述した分子の個数密度 (5.18) に正規化因子 Z を代入すると,

$$\nu(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}) = \frac{N}{V\left(2\pi m k_{\mathrm{B}}T\right)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_{\mathrm{B}}T}\right),$$

となる。この数式によると, 気体分子の運動量の各成分はゼロを平均値とし, $mk_{\mathrm{B}}T$ を分散とする正規分布であること意味する。つまり, p_x, p_y, p_z の分布を個別に評価すると, ゼロで確率分布が最大になる。しかし, 静止している気体分子が多いと思うのは大きな誤解

である。この数式は, 6 次元の位相空間の特定の点 $[\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}]$ に対応する気体分子の個数密度にすぎない。例えば, 運動量が p から $p + \mathrm{d}p$ である条件は, 位相空間のうち運動量ベクトルに対応する部分空間 (運動量空間) の体積 $4\pi p^2\,\mathrm{d}p$ を占める。この体積は運動量の自乗に比例するので, 静止状態 (運動量ゼロ) に対する重みはゼロである。よって, 静止状態の気体分子が多いというのは誤解なのである。

気体分子の運動状態の分布を調べるには, 個数密度を $\nu(v)$ のように速さの関数にするべきである。位相空間での個数密度 $\nu(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p})$ が位置に依存しないので, 位置 $\boldsymbol{x}$ に関する積分は容易に実行でき,

$$\nu(\boldsymbol{p}) = \frac{N}{(2\pi m k_{\mathrm{B}} T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2 m k_{\mathrm{B}} T}\right),$$

が得られる。なお, $\nu(\boldsymbol{p})$ は運動量空間の点 $\boldsymbol{p}$ において, 単位体積あたりに存在する気体分子の個数密度である。続いて, 気体分子の個数を, 運動量の大きさ $p \equiv \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}$ の関数に書き換えよう。大きさ p の運動量は, 3 次元の運動量空間 $\boldsymbol{p}$ において原点を中心とする半径 p の球殻に位置する。つまり, その球殻の全体にわたって $\nu(\boldsymbol{p})$ を積分すれば大きさ p の運動量をもつ気体分子の個数が得られる。また, $\nu(\boldsymbol{p})$ は球殻全体にわたって同一の値となるので, 球殻全体にわたる積分は, $4\pi p^2$ 倍した値となるので,

$$\nu(p) = \frac{4\pi N p^2}{(2\pi m k_{\mathrm{B}} T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2 m k_{\mathrm{B}} T}\right),$$

が得られる。この関数は, 単位運動量あたりの分子の数であるので, 単位速度あたりの個数に書き換える。書き換えるには, このように考える。運動量が $\mathrm{d}p$ だけ変化したとき, 気体分子の速さが $\mathrm{d}v$ だけ変化するとする。このとき, $\nu(p)\,\mathrm{d}p = \nu(v)\,\mathrm{d}v$ が成立すると考えるのだ。したがって,

$$\begin{aligned}\nu(v) = \nu(p)\,\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}v} &= \frac{4\pi N p^2}{(2\pi m k_{\mathrm{B}} T)^{3/2}}\, e^{-mv^2/2k_{\mathrm{B}}T} \cdot \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}v} \\ &= 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}} T}\right)^{3/2} v^2\, e^{-mv^2/2k_{\mathrm{B}}T},\end{aligned}$$

が得られる。検算の意味で $\nu(v)$ を v についてゼロから無限大まで積分すると,

$$\int_0^\infty \nu(v)\,\mathrm{d}v = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}} T}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^2\, e^{-mv^2/2k_{\mathrm{B}}T}\,\mathrm{d}v = N,$$

となるので, 導出した速度に対する個数分布 $\nu(v)$ に間違いはなさそうである。個数密度 $\nu(v)$ を個数の総数 N に対する比率で表現すると,

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_{\mathrm{B}} T}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_{\mathrm{B}}T}, \tag{5.20}$$

なる確率密度関数が得られる。この関数は第 3.6 節で導出した確率密度関数と一致する。第 3.6 節でこの確率密度にしたがう分布をマクスウェル分布と呼んだが, ボルツマンの分布則からも得られるため, **マクスウェル・ボルツマン分布**とも呼ばれる。なお, この数式を用いていくつかの気体分子の速度分布を第 3.6 節にグラフ表示したので再確認してみるとよい。

5.3　正準集団

第 5.1 節では相互作用がほとんどない独立な粒子についての統計を定式化した。運動エネルギーだけなら相互作用を考えなくてもよいのだが, ポテンシャルエネルギーを考えるなら, 相互作用の想定が必要である。本節では, 相互作用がある場合にも適用できるよう, 第 5.1 節の定式化を拡張する。

5.3.1　分布関数の導出

多数の粒子で構成された系を考え, 運動の自由度を f としよう。そのような系として, 容器内の気体, 液体, 一定量の固体などを考えればよい。運動の自由度を f としたので, その運動は,

$$\Big[q_0, q_1, q_2, \ldots, q_{f-1},\ p_0, p_1, p_2, \ldots, p_{f-1}\Big],$$

のように, 一般化座標 q_j と一般化運動量 p_j $(j = 0, 1, \ldots, f-1)$ で構成される $2f$ 次元の位相空間で記述できる。この位相空間を Γ_0 空間と呼ぼう。なお, 一般化座標とは, 解析力学における用語であるが, 直交座標 x, y, z での記述と同一の数式で運動量とエネルギーが記述できるように選ばれたパラメータである。例えば, 半径 r の円運動をする質量 m の質点を考えよう。質点の回転角を θ とすると, $q \equiv r\theta$, $p \equiv mr\dot{\theta}$ のように定義した p と q が一般化座標と一般化運動量である[4]。円運動は 2 次元空間中の運動でありながら, θ に関する一つの座標成分だけで記述できることが一般化座標の特徴である。

想定する自由度 f の体系と同一構造の体系が多数存在するとしよう。その数を M 個としておこう。それらの一般化座標と一般化運動量を一つのベクトルとして並べ,

$$\Big[q_0^{(0)}, \ldots, q_{f-1}^{(0)},\ p_0^{(0)}, \ldots, p_{f-1}^{(0)},\ \ \cdots\cdots\ ,\ q_0^{(M-1)}, \ldots, q_{f-1}^{(M-1)},\ p_0^{(M-1)}, \ldots, p_{f-1}^{(M-1)}\Big],$$

のように書く。このベクトルは, $2fM$ 次元の位相空間の点を表す。この $2fM$ 次元の位相空間を Γ 空間と呼ぼう。つまり, 運動の自由度 f の体系一つを記述する位相空間が Γ_0, その体系を M 個まとめて記述する位相空間が Γ である。

[4]正確に言うと, 解析力学におけるハミルトンの正準運動方程式が成立できなければならない。

位相空間 Γ_0 空間に格子点を設け, すべての格子点に番号を付与する。隣り合う格子点で定まる $2f$ 次元の超直方体の体積を a とする。第 j 番目の格子点に対応するエネルギーを E_j とする。想定する M 個の体系のうち, エネルギー E_j に対応する体系の数を M_j とする。総数 M 個を $M_0, M_1, M_2, \ldots$ に分割する組み合わせの数は,

$$W = \frac{M!}{M_0!M_1!M_2!\cdots},$$

である。それら M 個の体系は, それぞれ, $2f$ 次元の位相空間の点が M 個だけ集まって構成されるのだが, まとめて $2fM$ 次元の Γ 空間にプロットすると, 1 個の格子点となる。なお, Γ の格子点は, Γ_0 空間の格子点を M 個だけ集めた情報で構成されているので, Γ 空間の格子点が占有する $2fM$ 次元の体積は a^M である。また, 上で述べた W 通りの組み合わせが占める体積は, Γ 空間で W 個の格子点が占める体積であるので, Wa^M となる。位相空間 Γ における格子点を選ぶ確率は, 各々独立 (エルゴード性) であるとすれば, 体積 Wa^M に比例する。つまり, M が確定していて, $M_0, M_1, M_2, \ldots$ が選ばれる確率は W に比例するのだ。熱平衡状態を仮定すると, W が最大になるような M_j を求めればよい。つまり,

$$\sum_j M_j = M, \qquad \sum_j E_j M_j = E, \tag{5.21}$$

を条件として, $\log W$ を最大にする M_j を特定するのである。なお, M と E は定数である。この問題は既にボルツマン分布を計算したのと同じ手順が使え,

$$M_j = \frac{M}{Z} e^{-\beta E_j}, \tag{5.22}$$

が得られる。得られた (5.22) を制約条件 (5.21) の第 1 式を代入すると,

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j}, \tag{5.23}$$

が正規化因子として得られる。なお, E_j が $2f$ 次元の位相空間 Γ_0 上の格子点である。正規化座標 q_j と正規化運動量 p_j が連続的であれば, 総和は積分に置き換えられ,

$$Z = \frac{1}{a} \int \mathrm{d}^f\boldsymbol{q} \int \mathrm{d}^f\boldsymbol{p}\, e^{-\beta E(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p})}, \tag{5.24}$$

のように記述できる。なお, エネルギー E は位相空間 Γ_0 における $[q_0, \ldots, q_{f-1}, p_0, \ldots, p_{f-1}]$ の関数であり, $\mathrm{d}^f\boldsymbol{q}$ と $\mathrm{d}^f\boldsymbol{p}$ は,

$$\mathrm{d}^f\boldsymbol{q} = \mathrm{d}q_0\,\mathrm{d}q_1\cdots\mathrm{d}q_{f-1}, \qquad \mathrm{d}^f\boldsymbol{p} = \mathrm{d}p_0\,\mathrm{d}p_1\cdots\mathrm{d}p_{f-1},$$

を意味する。なお, 正規化因子 Z は**分配関数**と呼ばれる。

エネルギー E_j に対応する個数 M_j を総数 M に対する比率で表現すれば, 自由度 f の体系が位相空間 Γ_0 の第 j 番目の格子点に対応する確率を表す。その確率は,

$$f_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Z}, \tag{5.25}$$

となる。また, 連続的な観測値 $[\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}]$ がとれる場合,

$$f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}) = \frac{e^{-\beta E(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p})}}{Z}, \tag{5.26}$$

が確率密度関数となる。なお, $\boldsymbol{x}$ と $\boldsymbol{p}$ は, それぞれ, 位相空間中の f 次元の位置ベクトルである。体系がとる状態に対応する確率を数学的に表現できたが, 未知数 β が残っている。次の項で, 未知数について考察しよう。

5.3.2　未知数の物理的意味

分布関数に含まれる未知数 β と Z の物理的意味を考察しよう。未知数 β は M 個の系すべてで共通であるので, 温度に対応するパラメータと考えればよい。各々の体系が他の系とエネルギーを交換しながら, (5.22) の個数, または, (5.25) の確率を占めているのである。

注目する体系以外を熱浴だと解釈すれば, 注目する系は熱浴につかっていると考えることができる。突然, 熱浴という用語が現れたので説明しよう。熱浴とは, 対象とする系を取り囲み, エネルギー交換が可能な環境だと思えばよい。簡単に図示すると, 図 5.5 の関係である。系 A が注目する系であり, 系 B が熱浴である。系 A と B は接触をしていて, エネルギー交換をしている。 話を戻すと, (5.25) は熱浴につかった体系が位相空間 Γ_0 の第 j

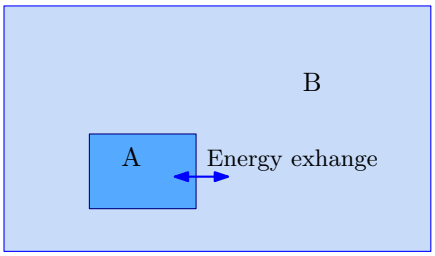


図 5.5: 熱浴につかっている系

番目の格子点に対応する状態をとる確率を与える。確率 (5.25) にしたがう分布は**正準分布**と呼ばれる。正準分布は, カノニカル アンサンブル (canonical ensamble) とも呼ばれる。

未知数 β の意味を探るには β を $\mathrm{d}\beta$ だけ微小変化させたときの $\log Z$ の変化量を調べる。その変化量を計算すると,

$$\mathrm{d}\log Z = \frac{\mathrm{d}Z/\mathrm{d}\beta}{Z}\,\mathrm{d}\beta = -\langle E\rangle\,\mathrm{d}\beta, \tag{5.27}$$

が得られる。ただし, この数式の中で用いた記号 $\langle E\rangle$ は,

$$\langle E\rangle = \frac{\displaystyle\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{\displaystyle\sum_j e^{-\beta E_j}},$$

によって定義される平均エネルギーである。前にも扱ったように,

$$\mathrm{d}\left(\frac{F}{T}\right) = E\,\mathrm{d}\left(\frac{1}{T}\right) - \mathrm{d}S,$$

を $\mathrm{d}\log Z$ と比較する。ただし, F はヘルムホルツの自由エネルギー, S はエントロピー, T は温度である。特に, 体積とエネルギーが一定であるなら, $\mathrm{d}S = 0$ である。その微小変化量の比較によって,

$$F = -k_{\mathrm{B}}T\log Z, \qquad \beta = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}, \tag{5.28}$$

が得られる。この数式は, 互いに相互作用がない粒子同士の統計と同一である。

得られた結果の物理的な意味を確認するため, 単原子分子の理想気体に適用してみよう。まず, 分配関数 Z を計算すると,

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{a}\int \mathrm{d}^{3N}\boldsymbol{x}\int \mathrm{d}^{3N}\boldsymbol{p}\,\exp\left[-\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\sum\frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)\right], \\ &= \frac{V^N(2\pi m k_{\mathrm{B}}T)^{3/2}}{a}, \end{aligned}$$

が得られる。なお, 計算した体系全体には N 個の原子が含まれているものとした。この分配関数を用いて, ヘルムホルツの自由エネルギーが,

$$F = -k_{\mathrm{B}}T\log\frac{V^N(2\pi m k_{\mathrm{B}}T)^{3/2}}{a}$$

であることが導かれるので, 圧力 P は,

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{Nk_{\mathrm{B}}T}{V},$$

のように計算される。ここで, 個数 N が n モルであるならば $N = nN_{\mathrm{A}}$ が成立するので, 圧力 P は,

$$P = \frac{n\cdot Nk_{\mathrm{B}}T}{V},$$

となる。この関係式は理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ と一致するはずである。つまり, $k_{\mathrm{B}} = R/N_{\mathrm{A}}$ はやはりボルツマン定数ということになる。

関係式 (5.27) に立ち返り, エネルギーの平均値を計算する数式を抽出すると,

$$\langle E\rangle = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\beta}\log Z,$$

が得られる。また, $\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$ であることに注意すると, この関係式は,

$$\langle E\rangle = k_{\mathrm{B}}T^2\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\log Z, \tag{5.29}$$

のように書き換えることもできる。つまり, 分配関数を温度の関数として記述することができれば, エネルギーの平均値が計算できる。

5.3.3　エネルギーのゆらぎ

温度 T の熱浴に接して熱平衡にある系の平均エネルギーは (5.29) で計算できる。その系は熱浴との間でエネルギー交換をしているのだから, 常にエネルギーが変化している。言い換えると, 系のエネルギーは揺らいでいるのだ。そのエネルギーのゆらぎを調べよう。

系がエネルギー E をとる確率を計算しよう。まず, 位相空間 Γ_0 の第 j 番目の格子点に対応するエネルギーが $E_j = E$ であるとする。そのとき, 系がその格子点を取る確率は,

$$f = \frac{e^{-E/k_{\mathrm{B}}T}}{Z},$$

で与えられる。位相空間 Γ において, エネルギー E となる系の組み合わせを $W(E)$ とすると, 系がエネルギー E をもつ確率は,

$$P(E) = \frac{1}{Z} W(E)\, e^{-E/k_{\mathrm{B}}T},$$

となる。ここで, ボルツマンの原理 $S(E) = k_{\mathrm{B}} \log W(E)$ を用いると, 上記の確率は,

$$P(E) = \frac{1}{Z} \exp\left[-\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\Big(E - TS(E)\Big)\right],$$

のように変形される。熱平衡を仮定すると, 確率 $P(E)$ は最大値をとらなければならない。言い換えると, $E - TS(E)$ が最小値でなければならない。そのための条件を求めてみる。まず, $E - TS(E)$ を E で微分し,

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\Big(E - TS(E)\Big) = 1 - T\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E} = 0, \tag{5.30}$$

なる条件を設定する。その条件から,

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}E} \equiv \frac{1}{T(E)} = \frac{1}{T}, \tag{5.31}$$

が得られる。この数式の読み方を説明しておかなければならない。左辺と第 2 左辺 (中辺) は, $\mathrm{d}E = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V$ に $\mathrm{d}V = 0$ を適用して得られる関係式である。つまり, ここまでは対象とする系の状態量についての数式である。分母 $T(E)$ はエネルギー E をもつ対称とする系の温度である。一方, 右辺に現れる T は熱浴の温度である。つまり, 当然の結果であるが, 系の温度は熱浴の温度と等しい。

数式 (5.31) によって決まるエネルギーを E_0 としよう。さらに, $E = E_0 + \epsilon$ とおいて, (5.30) における $E - TS(E)$ を ϵ で展開すると,

$$E - TS(E) = E_0 - TS(E_0) - \frac{1}{2}T\left(\frac{\mathrm{d}^2S}{\mathrm{d}E^2}\right)_0 \epsilon^2,$$

となる。ここで, 添え字 0 は $E = E_0$ における値であることを意味する。なお, (5.31) のため, $E - TS(E)$ の 1 階の導関数は $E = E_0$ でゼロになるので, 1 次の項は現れない。ところで,

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2 S}{\mathrm{d}E^2}\right)_0 = \left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}\frac{1}{T(E)}\right)_0 = -\left(\frac{1}{T(E)^2}\frac{\mathrm{d}T(E)}{\mathrm{d}E}\right)_0 = -\frac{1}{T_2}\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}\right)_0^{-1},$$

であり, $\mathrm{d}E/\mathrm{d}T$ が系の比熱であることに注意が必要である。それに注意すると,

$$E - TS(E) \simeq E_0 - TS(E_0) + \frac{\epsilon^2}{2TC}, \tag{5.32}$$

が得られる。ここで, C が系の比熱である。これを (5.25) に代入すると,

$$P(E) \propto \exp\left(-\frac{\epsilon^2}{2k_\mathrm{B}T^2C}\right), \tag{5.33}$$

であることが導かれる。この式がエネルギー分布を与える数式である。この数式は, エネルギーが E_0 を平均値とし, $k_\mathrm{B}T^2C$ を分散とする正規分布であることを意味している。つまり,

$$\langle \epsilon^2 \rangle = k_\mathrm{B}T^2C, \tag{5.34}$$

である。

5.4　等分配の法則

既に前章 (第 3.4.1 項) で等分配の法則と呼ばれる法則を紹介した。前章では, 単原子分子の気体分子の運動エネルギーが, $3k_\mathrm{B}T/2$ を期待値とすることを示し, そのエネルギーが x, y, z 成分に $k_\mathrm{B}T/2$ ずつ均等に分配されているはずだと述べた。さらに, 二原子分子では自由度 5 なのでエネルギーの期待値が $5k_\mathrm{B}T/2$, 三原子分子や, さらに多くの原子で構成される分子では自由度 6 なのでエネルギーの期待値が $3k_\mathrm{B}T$ であることを証明なしで述べた。本項では, 運動エネルギーだけでなく, ポテンシャルエネルギーについても各自由度ごとに $k_\mathrm{B}T/2$ で均等分配されることを示す。

5.4.1　単原子分子

復習として, 単原子分子の運動エネルギーを考えよう。分子の質量を m とすると, 運動エネルギーは $mv^2/2$ である。運動エネルギーの表現式に含まれる速さの自乗が $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ であることに注意すると, エネルギーの平均値は,

$$\langle \epsilon \rangle = \left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle + \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle + \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle,$$

のように書くことができる。自由空間であるなら, 座標軸はどのようにとっても同じ数式が成立するはずである。例えば, y 軸を x 軸に, z 軸を y 軸に, x 軸を z 軸に替えても同じ数式が成立するはずである。それを考えると, 速度の各座標成分は同等に扱われるはずである。これを併せて, 前節で示した $\langle\epsilon\rangle = 3k_{\mathrm{B}}T/2$ を考慮すると,

$$\left\langle \frac{mv_x^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_y^2}{2} \right\rangle = \left\langle \frac{mv_z^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2}k_{\mathrm{B}}T, \tag{5.35}$$

が得られる。逆説的に, もし, 等分配されてなければ, 座標軸のとり方によって数式が変わってしまうことになり, 自由空間という設定に反する。したがって, 物理学の対称性の要請から等分配の法則が成立しなければならないのである。ここで示した例のように, 対等な座標軸を 3 つとれる系は自由度 3 であるといい, 各エネルギー成分が全体エネルギーの 3 分の 1 ずつを分配されているのである。

5.4.2　二原子分子

既に第 3.4.1 項で二原子分子の運動の自由度が 5 であるため, 二原子分子のエネルギーの期待値が $5k_{\mathrm{B}}T/2d$ であることを述べていた。本項では, 数式を用いてその事実を示そう。

既に第 3.4.1 項で述べたように, 運動エネルギーは重心運動と回転運動に分けると便利である。二原子分子の重心運動による運動エネルギーは,

$$\epsilon_{\mathrm{G}} = \frac{M}{2}(X^2 + Y^2 + Z^2),$$

と考えればよい。なお, $M = m_0 + m_1$ である。これは, 分子を構成する二つの原子の質量の和である。もう一方, $[X, Y, Z]$ は重心の座標, すなわち,

$$X = \frac{m_1x_0 + m_0x_1}{m_0 + m_1}, \quad Y = \frac{m_1y_0 + m_0y_1}{m_0 + m_1}, \quad Z = \frac{m_1z_0 + m_0z_1}{m_0 + m_1},$$

である。言い換えると, 重心座運動による運動エネルギーとは, 重心に全質量が存在すると考えたときの運動エネルギーである。このエネルギーは, 単原子分子のエネルギーと同じ形式なので自由度が 3 である。

回転運動は, 重心系における運動, すなわち, 重心を原点とする座標系から見たときの運動である。分子の真実の運動エネルギーは重心運動と回転運動の運動エネルギーの和になる。この事実は第 3.4.1 項で証明したとおりである。ところで, 回転運動は, 球面座標 $[\theta, \varphi]$ を用いた記述が便利である。座標成分のうち, θ が天頂角, φ が方位角を意味する。第第 3.4.1 項で示したように, 回転運動による運動エネルギーは,

$$\epsilon = \frac{I}{2}\left(\dot{\theta}^2 + \dot{\varphi}^2 \sin^2\theta\right),$$

のように記述される。なお, I は慣性モーメントと呼ばれる量であり, 原子間の距離を L としたとき, 慣性モーメントは,

$$I = \frac{m_0 m_1}{m_0 + m_1} L^2,$$

で与えられる。解析力学を適用するとして, θ と φ を一般化座標として選ぶと, それに共役な一般化運動量は,

$$p_\theta = \frac{\partial \epsilon}{\partial \dot{\theta}} = I\dot{\theta}, \qquad p_\varphi = \frac{\partial \epsilon}{\partial \dot{\varphi}} = I\dot{\varphi}\sin^2\theta,$$

となる。これらの一般化運動量を用いると, 運動エネルギーは,

$$\epsilon = \frac{1}{2I}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right),$$

のように書き換えられる。一般化座標と一般化運動量を用いてエネルギーが記述できたので, 分配関数を計算できる。その計算のための数式は,

$$Z = \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta\,\mathrm{d}\theta \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_\theta \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_\varphi \, \exp\left[-\frac{1}{2I\,k_\mathrm{B}T}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)\right],$$

なる積分計算である。この積分の記述において, 球面座標における面積素が $\sin\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$ であることに注意が必要である。単純に $\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$ を面積素とするのは誤りである。この積分は, p_θ と p_φ について積分した後, 残された φ と θ について積分を実行する。積分を計算すると,

$$Z = 2\pi I\,k_\mathrm{B}T \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin^2\theta\,\mathrm{d}\theta = 2\pi^3 I\,k_\mathrm{B}T,$$

が得られる。分配関数が計算できたので, θ と φ から運動エネルギーへの寄与を計算しよう。まず, 運動量の θ 成分からの寄与は,

$$\begin{aligned}
\left\langle \frac{p_\theta^2}{2I} \right\rangle &= \frac{1}{2IZ} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta\,\mathrm{d}\theta \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_\theta \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_\varphi \\
&\qquad \times p_\theta^2 \cdot \exp\left[-\frac{1}{2I\,k_\mathrm{B}T}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)\right] \\
&= \frac{2\pi I^2 k_\mathrm{B}^2 T^2}{2IZ} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin^2\theta\,\mathrm{d}\theta \\
&= \frac{\pi^3 I k_\mathrm{B}^2 T^2}{Z} = \frac{k_\mathrm{B}T}{2},
\end{aligned}$$

が得られる。確かに, 等分配則が主張するように $k_\mathrm{B}T/2$ のエネルギーが分配されているようだ。念のため, 運動量の φ 成分からの寄与についても計算してみると,

$$\left\langle \frac{p_\varphi^2}{2I\sin^2\theta} \right\rangle = \frac{1}{2IZ} \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta\,\mathrm{d}\theta \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_\theta \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}p_\varphi$$

$$
\begin{aligned}
&\times \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2I\,k_{\mathrm{B}}T}\left(p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2\theta}\right)\right] \\
&= \frac{2\pi I^2 k_{\mathrm{B}}^2 T^2}{2IZ}\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\int_0^{\pi}\sin^2\theta\,\mathrm{d}\theta \\
&= \frac{\pi^2 I k_{\mathrm{B}}^2 T^2}{Z} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{2},
\end{aligned}
$$

となり, こちらも $k_{\mathrm{B}}T/2$ が分配される結果が得られた。これで, 回転運動に関係する二つの成分が $k_{\mathrm{B}}T/2$ のエネルギーが等分配されていることが導かれた。重心運動に関する三つの成分も $k_{\mathrm{B}}T/2$ が分配されていることが明らかであるので, 二原子分子の運動エネルギーの期待値は $5k_{\mathrm{B}}T/2$ となる。

5.4.3　等分配の法則の一般化

等分配の法則を一般化しよう。等分配の法則は, ポテンシャルエネルギーを含む任意のエネルギー成分についても, 必ず成立する。しかも, 分配される平均エネルギーは成分一つにつき $k_{\mathrm{B}}T/2$ となるのだ。その事実を証明してみよう。想定する物質のエネルギーが,

$$
\epsilon = \sum_{j=0}^{M-1}\frac{\alpha_j p_j^2}{2} + \sum_{j=0}^{N-1}\frac{\beta_j x_j^2}{2}, \tag{5.36}
$$

で表されるとする。このエネルギーは, 運動エネルギーが M 成分から寄与があり, ポテンシャルエネルギーが N 成分の寄与がある。その成分数は, 対象とする物質が $M+N$ の自由度をもっていることを意味する。対象とする物質に原子が 1 個しか含まれていなければ, 各成分は x, y, z の成分くらいしか考えられないので, M と N が 3 を超えることはない。しかし, 多原子分子を考えるなら, 2 番目の原子の運動量の x 成分, 3 番目の原子の運動量の x 成分など多数の成分が考えられる。その意味で, 一般的には多数の成分から寄与が考えられるのだ。

エネルギーの定義 (5.36) について, 成分ごとに与えられた係数 α_j と β_j は, それぞれ, 質量の逆数とばね係数に相当する定数である。単原子分子ならば係数 α_j は, すべて質量の逆数であるのだが, 多原子分子では, 分子の質量だけでなく, 回転運動における慣性モーメントの逆数を含んでいたりするので, 成分ごとに異なる値を想定しておくことが重要である。

エネルギーに寄与する自由度の成分のうち, 運動量の第 j 成分からの寄与を $\epsilon_j^{(p)}$, 位置の第 j 成分からの寄与を $\epsilon_j^{(x)}$ としよう。それらの成分から寄与は,

$$
\epsilon_j^{(p)} = \frac{\alpha_j p_j^2}{2}, \qquad \epsilon_j^{(x)} = \frac{\beta_j x_j^2}{2},
$$

と書けるのである。この条件でボルツマン分布則を記述すると,

$$f(\boldsymbol{x},\boldsymbol{p}) = \frac{1}{Z}\exp\left[-\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\left(\sum_{j=0}^{M-1}\frac{\alpha_j p_j^2}{2} + \sum_{j=0}^{N-1}\frac{\beta_j x_j^2}{2}\right)\right],$$

となる。なお, Z は正規化因子であり,

$$Z = \int \mathrm{d}^N\boldsymbol{x}\int \mathrm{d}^M\boldsymbol{p}\,\exp\left[-\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\left(\sum_{j=0}^{M-1}\frac{\alpha_j p_j^2}{2} + \sum_{j=0}^{N-1}\frac{\beta_j x_j^2}{2}\right)\right],$$

のように書かれる。正規化因子 Z を計算する積分は容易に実行でき,

$$Z = \frac{(2\pi k_{\mathrm{B}}T)^{(N+M)/2}}{\sqrt{\alpha_0\alpha_1\alpha_2\cdots\beta_0\beta_1\beta_2\cdots}},$$

が得られる。ここで, 運動量の第 j 成分からエネルギーへの寄与 $\epsilon_j^{(p)}$ の期待値を計算しよう。期待値 $\langle\epsilon_j^{(p)}\rangle$ は,

$$\begin{aligned}
\langle\epsilon_j^{(p)}\rangle &= \int \mathrm{d}^N\boldsymbol{x}\int \mathrm{d}^M\boldsymbol{p}\,\frac{1}{Z}\epsilon_j^p\exp\left[-\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\left(\sum_{j=0}^{M-1}\frac{\alpha_j p_j^2}{2} + \sum_{j=0}^{N-1}\frac{\beta_j x_j^2}{2}\right)\right] \\
&= \frac{\alpha_j}{2Z}\int \mathrm{d}^N\boldsymbol{x}\int \mathrm{d}^M\boldsymbol{p}\,p_j^2\exp\left[-\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\left(\sum_{j=0}^{M-1}\frac{\alpha_j p_j^2}{2} + \sum_{j=0}^{N-1}\frac{\beta_j x_j^2}{2}\right)\right] \\
&= (2\pi k_{\mathrm{B}}T)^{(N+M-1)/2}\left(\frac{\alpha_j}{\alpha_0\alpha_2\alpha_2\cdots\beta_0\beta_1\beta_2\cdots}\right)^{1/2}\frac{\alpha_j}{2Z}\int_0^\infty e^{-\alpha_j p_j^2/2}\,\mathrm{d}p_j \\
&= (2\pi k_{\mathrm{B}}T)^{(N+M-1)/2}\left(\frac{\alpha_j}{\alpha_0\alpha_2\alpha_2\cdots\beta_0\beta_1\beta_2\cdots}\right)^{1/2}\frac{\alpha_j}{2Z}\cdot\sqrt{\frac{2\pi}{\alpha_j}}\,\frac{k_{\mathrm{B}}T}{\alpha_j} \\
&= \frac{(2\pi k_{\mathrm{B}}T)^{(N+M)/2}}{\sqrt{\alpha_0\alpha_1\alpha_2\cdots\beta_0\beta_1\beta_2\cdots}}\cdot\frac{k_{\mathrm{B}}T}{2Z} = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{2},
\end{aligned}$$

のように計算できる。第 2 行目から第 3 行目への数式変形では, 運動量の第 j 成分 p_j を除くすべての積分変数について積分を実行した。第 3 行目の括弧内の分数について, 分母はあらゆる α と β の積である。この時点で p_j についての積分が実行されていないので, この分母は α_j を含んではならない。そのため, 分子に α_j を補って, 分母に含まれる余分な α_j は約分で消えるように書いている。第 4 行目への数式変形で, 残された p_j についての積分を実行した。この数式をさらに整理して第 5 行目のように変形し, 前もって計算しておいた正規化因子 Z を代入して右辺を得た。第 j 成分とは, 運動量の任意の成分と考えてよいので, 運動量の各自由度に対応する成分からエネルギーへの寄与は, $k_{\mathrm{B}}T/2$ ずつに等分配されていることになる。位置の各自由度に対応する成分 x_j についても同様である。エネルギー ϵ の設定によると, α と β, p_j と x_j を入れ替えてもまったく同じ数式になる。つまり, x_j による寄与も p_j による寄与と完全に一致し,

$$\langle\epsilon_j^{(x)}\rangle = \frac{k_{\mathrm{B}}T}{2},$$

となるのだ。つまり, 運動エネルギーの各成分とポテンシャルエネルギーの各成分は $k_{\mathrm{B}}T/2$ で等分配されている。ここで示した例では, 運動エネルギーの自由度が M, ポテンシャルエネルギーの自由度が N であるので, エネルギーの総和の期待値は $\langle \epsilon \rangle = (N+M)\, k_{\mathrm{B}}T/2$ となる。