

統計力学の基礎¹ (執筆中断中の易しいバージョン)

清水 明²

東京大学大学院 総合文化研究科 広域科学専攻 相関基礎科学系

平成 27 年 6 月 12 日 バージョン

¹これは、出版する予定の本の原稿で、著作権は筆者にあります。無断で改変したり販売したり配布することを禁じます。たとえば、本 HP をリンクすることは構いませんが、**他の場所で勝手に公開することは禁じます**。引用する場合は、著者名を明記の上で、本 HP のアドレスを明記してください。書きかけですから、**どの文章も、今後書き換える可能性があります**。特に、**@@@で囲まれた文章は、項目メモのようなものなので、内容は信用してはいけません**。飛ばして読んでください。ご意見・ご質問を歓迎いたします。

²専門は、Quantum Physics・物性基礎論・物性理論で、最近は特に、マイクロ系とマクロ系を繋ぐことに興味を持っている。詳しくは、清水研ホームページ <http://as2.c.u-tokyo.ac.jp> (「清水研」で検索するのが早いです) をご覧ください。

目次

第 1 章	統計力学の紹介と下準備	1
1.1	ミクロとマクロを繋ぐ	1
1.2	統計力学の基本原理に何が必要か?	1
1.3	簡単な数学的準備	2
1.3.1	極限の意味	2
1.3.2	易しい数学のおさらい	3
1.3.3	本書で用いる数学の記号と用語	4
1.3.4	テイラー展開など	6
第 2 章	熱力学の復習	7
2.1	統計力学に必須な事項の抜粋	7
2.1.1	熱力学の対象	7
2.1.2	部分系・複合系・単純系	8
2.1.3	相加変数・示量変数・示強変数	8
2.1.4	平均値とゆらぎ	8
2.1.5	基本関係式	10
2.1.6	示強変数	11
2.2	熱力学の基本原理	12
第 3 章	古典力学の復習	13
3.1	相空間とハミルトニアン	13
	◆ 補足：加速度は各瞬間瞬間の物理量か?	14
	◆ 補足：一般化座標と一般化運動量	14
3.2	ハミルトニアンと等エネルギー面	14
3.3	線形振動子と可積分系	15
3.3.1	1 自由度の線形振動子	16
3.3.2	2 自由度の線形振動子と可積分系	16
3.3.3	可積分系と熱力学	18
	◆◆ 補足：熱力学と矛盾する状態の数	19
3.4	非線形振動子	19
3.4.1	自由度 1 の非線形振動子	19
3.4.2	自由度が大きい非線形振動子	20
第 4 章	統計力学の基本原理	21
4.1	孤立系か開放系か?	21
4.2	平衡状態とミクロ状態の関係を与える要請	21
4.3	等重率の原理の様々な利点	24
	◆◆ 補足：実際の平衡状態は?	24
4.4	状態の数え方と確率 — 状態が離散的な場合	25
4.5	状態の数え方と確率 — 状態が連続的な場合	26
4.6	基本関係式の計算手段を与える要請	28
4.7	熱力学関数は漸近形	30
	◆ 補足：熱力学極限は漸近形を計算する便宜にすぎない	31
4.8	簡単な例 — 相互作用のないユニットが集まった系	31

4.9	気になる読者のために	33
4.9.1	エルゴード仮説がない？	33
4.9.2	◆ エントロピーはマイクロ状態の関数か？	33
第5章	熱力学・統計力学がマイクロ物理学に要求すること	35
5.1	ボルツマンの公式におけるエネルギー幅の任意性	35
5.2	総状態数と状態密度	36
5.3	状態数の漸近的振る舞い	37
	◆ 大偏差原理	38
5.4	マイクロ物理学への要求	38
第6章	単原子古典理想気体	40
6.1	マイクロカノニカル分布による解析	40
6.2	可積分系に統計力学を適用することの正当化	42
6.3	◆ 非平衡状態の割合が無視できること	43
6.4	エントロピーとは何か — そのひとつの見方	43
6.5	◆◆ $N!$ 因子の古典力学による導出	43
第7章	熱浴と熱接触する系	45
7.1	熱力学における様々な表示	45
7.2	カノニカル分布の導出	47
7.3	カノニカル分布の検証	49
7.4	ヘルムホルツの自由エネルギー	50
7.5	Z が簡単に計算できるモデルの例	52
	7.5.1 モデルの特質と計算公式	52
	7.5.2 相互作用のないユニットが集まった系の Z	53
	7.5.3 単原子理想気体の Z	54
7.6	便利な公式とマシュー関数	54
7.7	◆ 相転移がある場合	55
第8章	他の集団	56
8.1	グランドカノニカル分布の導出	56
8.2	グランドカノニカル分布の検証と利用	58
8.3	アンサンブルの等価性	59
	◆ 補足：等価性についての注意	60
8.4	◆ 一般の集団	60
第9章	古典粒子系のいくつかの性質	62
9.1	エネルギー等分配則	62
9.2	単原子理想古典気体の比熱	63
9.3	マクスウェルの速度分布	64
9.4	局所量や一粒子量の分布が正しく求まる理由	65
9.5	ビリアル定理とその応用	66
	9.5.1 力学のビリアル定理	66
	9.5.2 統計力学のビリアル定理	66
	◆ 補足：応力テンソル	68
	9.5.3 ビリアル定理の簡単な応用	68
	◆ 補足：相互作用ポテンシャルとは？	69
	9.5.4 格子比熱	69

第 10 章 簡単な量子系の統計力学	71
10.1 この章の理解に必要な量子論の知識の復習	71
10.2 同種粒子より成る多粒子系の量子論	72
10.2.1 一粒子状態	73
10.2.2 多粒子状態	73
10.2.3 フェルミ統計とボーズ統計	75
10.3 相互作用のない同種粒子系の量子統計力学	75
10.3.1 大分配関数	75
10.3.2 フェルミ分布とボーズ分布	76
10.3.3 E や N の平衡値	77
10.3.4 ボルツマン分布	78
10.3.5 フェルミ分布の特質	78
10.3.6 ボーズ分布の特質	80
10.4 応用例 – 自由フェルミ気体	81
10.4.1 一粒子状態	81
10.4.2 粒子数の平衡値	82
補足：低温におけるフェルミ分布関数を含む積分の計算公式	83
10.4.3 エネルギーの平衡値と低温比熱	84
10.5 ♣ 応用例 – 光子気体	85
10.5.1 ♣ 自由電磁場の量子論	85
10.5.2 ♣ 光子気体の基本関係式	85
10.6 ♣ 応用例 – 格子振動	85
第 11 章 ♣ 相転移の統計力学入門	86
11.1 相転移とは	86
11.2 相転移はなぜ起こるのか	86
11.2.1 相転移の直感的説明	86
11.2.2 なぜ解析性を失いうるのか	86
11.3 イジング模型	86
11.3.1 モデルとその性質	86
11.3.2 平均場近似	87
11.4 ボーズ・アインシュタイン凝縮	87
11.4.1 モデルとその性質	87
11.4.2 自由粒子近似	87
第 12 章 ♣ 量子統計力学の一般論	88
12.1 ♣ 密度演算子を用いた表現	88
12.2 ♣♣ エントロピーの自然な変数が交換しない場合	88
第 13 章 熱容量と感受率	89
13.1 力学変数の温度微分	89
13.2 熱容量	89
13.3 ♣ カノニカル相関	90
13.4 ♣ 等温感受率	92
13.5 ♣ 熱容量や等温感受率の一般公式	93
13.6 ♣ 断熱感受率	93
第 14 章 ♣ ゆらぎの熱統計力学入門	95
14.1 ♣ 3 種類のゆらぎ	95
14.2 ♣ 部分系の統計力学についての注意	95
14.3 ♣ アインシュタインのゆらぎの式	96
14.4 ♣ アンサンブルの等価性とゆらぎ	96

14.5	◆◆ 統計力学は高次相関まで正しいか？	96
第 15 章	◆ やや進んだ注意	97
15.1	◆ 時間発展に関する要請	97
15.2	◆ より強い要請	99
15.2.1	◆ 内部束縛がある系に対する等重率の原理	99
15.2.2	◆ 局所平衡エントロピーに対するボルツマンの関係式	99
15.2.3	◆ 内部束縛がある系に対するボルツマンの関係式	100
15.3	◆ 統計力学に現れる便利な表式は真の表式とは別物	100
15.3.1	◆ 統計力学に現れる密度演算子は真のマイクロ状態とは別物	100
15.3.2	◆ フォン・ノイマンエントロピーは熱力学エントロピーとは別物	100
15.4	◆◆ 「状態」とはなにか？	101
15.5	◆ エントロピーの自然な変数が未知である場合	101
15.5.1	◆ 実用的な方法	101
15.5.2	◆◆ 原理原則にのっとった方法	101
15.6	必要最小限の要請は何か？	101
15.7	◆ 長距離外場などによりハミルトニアンを示量的部分が変化する系	102
	参考文献	104
	付録 A Legendre 変換	106
	付録 B 問題解答	107

第1章 統計力学の紹介と下準備

1.1 ミクロとマクロを繋ぐ

ミクロな理論（量子力学や古典力学）により、熱力学の基本関係式を求めること（それにより、たとえばマクロ変数の平衡値は全てわかる）、および、マクロ変数の平衡値のまわりのゆらぎを求めること、が（平衡）統計力学の主要な役割である。前者をボルツマンが、後者をアインシュタインが切り開いた。熱力学は、本来は（つまり熱力学単独では）、平衡状態における平均値である平衡値 (equilibrium value) だけを対象にしている（拙著「熱力学の基礎」2.8節）。平衡値のまわりのゆらぎ (fluctuation) は、統計力学と組み合わせて初めて扱えるようになった対象である。

後述のように、マクロ変数の平衡値を、熱力学の基本関係式をあらわに経由することをしないで、直接、統計力学で計算することもよく行すが、それは、ひとつの計算法（熱力学の基本関係式を經由する計算法）が確立すれば、それと見かけは違えども等価な計算法がいくつも可能になる、という一般的な事実の現れにすぎない。本質は、上記の2点に尽きる。

また、ボルツマンが悪戦苦闘したように、「熱力学をミクロな理論から導く」という試みも平衡統計力学の目標には入れるべきであろうが、この大仕事は未だに達成されていない。よく、「第2法則さえ示せばいい」というような議論を見かけるが、「熱力学をミクロな理論から導く」ためには、熱力学の完全な公理系¹をミクロな理論から導く必要がある、（特定の表現の）第2法則だけ導けばいいというものではない。マクロ系に関してまともな議論をしようとする、結局、それ以外の熱力学の公理も必要になるからだ。たとえば、第2法則の別の表現を導こうとするだけでも、他の公理が必要である。要するに、一番難しいところを熱力学に押しつけて、ミクロな理論で扱いやすい命題を作り出し、それを量子力学で証明する、という程度のことしかできていないのだ。従って、「熱力学をミクロな理論から導く」というのは、統計力学の、「未だ果たせない目標」なのであって、「役割」と呼ぶのは、統計力学の誕生から百年以上経過した現代においてもなお、おこがましいのである。

1.2 統計力学の基本原則に何が必要か？

熱力学と統計力学を合わせて、熱統計力学と呼ぶ。「熱統計力学の基本原則として何が必要か？」と問われれば、ほぼ固まっている。ここで、基本原則というのは、数学で言えば公理に対応する、理論の基礎におく仮定のことで、要請とも言う。

しかし、「統計力学の基本原則として何が必要か？」と問われると、任意性が非常に大きい。なぜなら、

$$\text{熱統計力学の基本原則} - \text{熱力学の基本原則} = \text{統計力学の基本原則} \quad (1.1)$$

であるから、たとえば熱力学の基本原則をすべて統計力学に引っ越してくれば、統計力学の基本原則 = 熱統計力学の基本原則となり、統計力学の基本原則の数は多くなる。よく「統計力学があれば熱力学は要らない」という人がいるが、それは、この立場に立って言っているのであろう²。そのことは、例えば、熱機関の効率の上限を求めるときに必要になる原理を考えるだけでも判る。

一方、熱力学の基本原則はそのままキープして、それに必要最小限の原理を付け加えて熱統計力学の基本原則とするときに、付け加えたのが統計力学の基本原則である、という立場もある。付け加えるのはミクロとマクロを繋ぐ原理だけで済むので、この立場をとると、統計力学の基本原則の数は最少になる。本書では、こちらの立場をとる。ミクロな理論が（物理の進歩にともなって）置き換わってもまったく揺らがなかった、という強大な普遍性を持つ熱力学の基本原則（の一部）を、あえて統計力学の基本原則に引っ越しさせることのメリットを筆者は感じないからだ。

¹熱力学の完全な公理系の一例は、拙著「熱力学の基礎」の要請 I, II である。ただし、筆者は、物理学全体の公理を必要最小限にしたいので、エネルギー保存則などの、他の物理理論で証明されている定理は、この公理系には含めなかった。もしも、熱力学だけで閉じている公理系を書き下そうとするならば、そういう定理も公理として付け加える必要がある。

²ただし、そういう立場に立って、熱統計力学の基本原則をきちんと述べた文献は見つけない。その原因のひとつは、熱力学の基本原則をきちんと列挙している熱力学の教科書が非常に少ないことではないかと思う。

もちろん、科学的には、どちらの立場も等価である。いずれの立場をとろうが、できあがった熱統計力学の基本原則を、改めて、熱力学の基本原則と統計力学の基本原則に（表現は適宜変えるにせよ）振り分けることを考えると、振り分け方に大きな任意性があるからだ。要するに、どちらの立場をとるべきかは科学的に決着が付くようなことではなく、個人の好みの問題に過ぎない。

1.3 簡単な数学的準備

1.3.1 極限の意味

おいおい説明するように、統計力学や熱力学は、「系のサイズを大きくしてゆくと、この理論の結果にいくらでも近づいていくよ」ということを主張する理論、いわゆる漸近理論 (asymptotic theory) である。その意味を理解するには、極限 (limit) を、高校数学のように単に「限りなく近づく」と理解しているだけでは足りず、もっと正しく理解しておく必要がある。

例えば

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = 1 \quad (1.2)$$

という式の意味を考えよう。高校では、「 x を無限に大きくすると、 $f(x)$ は限りなく 1 に近づく」などと習ったことだろう。これをもっと正確に言うと、「 x を十分に大きくすれば、 $f(x)$ をいくらでも 1 に近づけることができる」となる（傍点の部分の違いに注目）。より正確に言うと次のようになる：

——— 数学の定義：極限の意味 ———

任意の正数 ϵ に対して、ある（一般には ϵ に応じて値が変わる）数 X_ϵ が存在し、 $x > X_\epsilon$ でありさえすればどんな x の値に対しても $|f(x) - 1| < \epsilon$ を満たすように（ X_ϵ を適切に選ぶことにより）できたとき、式 (1.2) のように表記し、「 $f(x)$ の $x \rightarrow \infty$ における極限值は 1 だ」と言い表す。

これはどういうことかと言うと、

「 $f(x)$ と 1 の差を（たとえば） $1/10$ （これが ϵ ）より小さくできますか？」

と問われれば、

「はい、 x を（たとえば） 10^2 （これが X_ϵ ）より大きく選べばできますよ」

と応じることができるし、

「じゃあ、 $f(x)$ と 1 の差を $1/100$ （これが選び直した ϵ ）より小さくはできますか？」

とたたみかけられても、

「ええ、今度は x を 10^3 （これが選び直した X_ϵ ）より大きく選べばできます」

と応じることができる。さらに欲張って、

「もそつと差を、そうじゃな、 $1/1000$ より小さくは、できまいかの？」

と食い下がられても、

「へい、お代官様。今度は x を 10^4 より大きく選んでくだされば、お望みのようになりやすぜ」

「ふっ、ふっ、ふっ…越後屋、おぬしも悪よのう」

…と、いくら小さな差 ϵ を要求されても、どこまでも応じることができる³。そういう意味なのだ。今日からは、極限とはそういう意味だと、考えを更新して欲しい⁴。

この差 ϵ を「誤差」と読めば、物理の理論における重要性がわかる。一般に、物理の理論が正しいとか間違っているとか言うのは、あくまで、「少なくともこの精度の範囲内では正しい」という意味である⁵。特に統計力学では、この事が次の形で明確に現れる。

4.6 節で述べるように、量子力学から熱力学のエントロピーを計算することができる、というのが統計力学の最大の成果である。この「計算できる」ということの正確な意味は、4.7 節で述べるように、こういうことである：統計

³ ϵ は正数というのだから、ゼロにされてしまう心配はない。だからこそ、たとえば $1/x$ は x をいくら大きな実数にとっても（無限大は実数に含まれないので）決してゼロにはならないのに、 x を十分大きくとれば 0 との距離をいくらでも小さくできるという意味で、 $\lim_{x \rightarrow \infty} 1/x = 0$ となるわけだ。

⁴誰かこれを落語か漫才のネタに仕込んでくれれば、教育効果が大きいのだが…。

⁵「俺のは誤差が全くない理論だ」などと主張されても、それは宗教に過ぎない。物理は自然科学なので、理論の正誤は実験に委ねるしかないわけだが、実験は有限の精度しかないから、誤差がゼロであることなど検証しようがないからだ。もちろん、特定の理論モデル（例えばニュートン力学の二体問題）を仮定した上で、それを厳密に解析することはできる。しかし、その出発点に採用した理論モデルが自然現象を誤差無く記述できている保証がないということだ（実際、ニュートン力学の二体問題は水素原子は正しく記述しない）。

力学で計算されるエントロピーを S_B , 求めたい熱力学のエントロピーを S_T とすると, 両者を体積 V で割り算したエントロピー密度が, $V \rightarrow \infty$ の極限で一致する:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \left| \frac{S_B}{V} - \frac{S_T}{V} \right| = 0. \quad (1.3)$$

上で説明したことから, この式の意味は, V を十分に大きくすれば, S_B/V をいくらでも S_T/V に近づけることができる, ということである. つまり, 誤差を $1/100$ 以下にしたければ例えば V を 1m^3 以上にすればいいし, 誤差を $1/1000$ 以下にしたければ例えば V を 10m^3 以上にすればいい, というように, V を大きくすればいくらでも誤差を小さくできるから, あなたが満足する精度になるまで V を大きくしてください, というわけだ⁶.

よく, 「体積 V (とか自由度) がどこまで大きければ統計力学が使えるんですか?」というような質問が来るが, この質問はナンセンスである. ここで述べたように, 「 V を大きくするにつれて次第に精度が上がっていく」という理論なのだから, 統計力学が使えるための絶対的な限界体積のようなものがあるわけではなく, 要求する精度に応じて必要最低限の体積は変わるのである.

1.3.2 易しい数学のおさらい

大学1年生に講義をしていたら, 簡単な数学にまだ不慣れだとわかったので, ここに簡単に説明しておく. ただし, 和をとられる級数や積分される関数は, 絶対収束⁷する級数だとか, 連続な関数であるなどの, 良好な性質を有しているとする.

- 和や積分や積に現れるダミー変数をどんな文字に置き換えても, 和や積分や積は変わらない⁸:

$$\sum_{n=1}^{\infty} a_n = \sum_{n'=1}^{\infty} a_{n'}, \quad \prod_{n=1}^{\infty} a_n = \prod_{n'=1}^{\infty} a_{n'}, \quad \int_0^1 f(x)dx = \int_0^1 f(x')dx'. \quad (1.4)$$

実際, 和はどちらも $a_1 + a_2 + a_3 + \dots$ であるし, 積も同様. 積分も和の極限なので, 和と同様.

- 和のかけ算を変形するときは, ダミー変数を適当に置き換えるべし:

$$\left(\sum_{n=1}^{\infty} a_n \right)^2 = \left(\sum_{n=1}^{\infty} a_n \right) \left(\sum_{n=1}^{\infty} a_n \right) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sum_{m=1}^{\infty} a_m = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} a_n a_m. \quad (1.5)$$

これをうっかり $\sum_{n=1}^{\infty} a_n^2$ などとしないように注意.

- 積分も同様:

$$\left(\int_0^1 f(x)dx \right)^2 = \left(\int_0^1 f(x)dx \right) \left(\int_0^1 f(x)dx \right) = \int_0^1 f(x)dx \int_0^1 f(y)dy = \int_0^1 \int_0^1 f(x)f(y)dxdy. \quad (1.6)$$

- 小学校で習ったように, 和はどんな順序でとっても同じ⁹:

$$\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} b_{n,m} = \sum_{m=1}^{\infty} \sum_{n=1}^{\infty} b_{n,m} = \sum_{\substack{n,m \\ (n \geq 1, m \geq 1)}} b_{n,m}. \quad (1.7)$$

最後の項は, $n \geq 1, m \geq 1$ の範囲の全ての整数 n, m の組み合わせについて任意の順序で和をとることを表す.

- 積分も同様:

$$\int_0^1 \int_0^1 g(x,y)dxdy = \int_0^1 \left[\int_0^1 g(x,y)dx \right] dy = \int_0^1 \left[\int_0^1 g(x,y)dy \right] dx = \int_{0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1} g(x,y)dS. \quad (1.8)$$

最後の項は, $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1$ の矩形内にわたる2次元積分を表す (dS は微小面要素).

⁶実際の計算では, 4.7節で述べるように, 常に $V \rightarrow \infty$ の結果を取り出すように計算する.

⁷各項の絶対値をとった級数も収束すること. 大学の数学の講義で習うように, そうでない級数は少しややこしい.

⁸多くの1年生が, ここでひっかかる. こんな易しいことは, 是非, 高校で教えていただきたいものである.

⁹高校では習わないためか, 2重の和の意味を質問してくる学生さんが毎年いる. しかし, 何重の和であろうが, 1重の和の定義から意味は直ちにわかる. 何でも教えてもらおうとせずに, 少しは自分で考えるべきである. たとえば, 適当な具体例でも作ってやってみよ.

- 確率変数が、値 x をとる確率が $\Theta(x)$ であるとき、 x と、 x の関数 $f(x)$ の平均値 (mean value) (期待値 (expectation value) とも言う) はそれぞれ¹⁰,

$$\langle x \rangle = \sum_x x\Theta(x), \quad (1.9)$$

$$\langle f(x) \rangle = \sum_x f(x)\Theta(x). \quad (1.10)$$

例えば $\langle x^2 \rangle = \sum_x x^2\Theta(x)$ である。また、 x の平均値のまわりのバラツキの目安である分散 (variance) は、

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \sum_x (x - \langle x \rangle)^2\Theta(x) = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2. \quad (1.11)$$

バラツキの目安としては、分散の平方根である標準偏差 (standard deviation) もよく使われる。

1.3.3 本書で用いる数学の記号と用語

本書で使う数学記号・用語を以下に記したので、ざっと見ておいて欲しい。高校までと違って、記号や用語は本や分野によって異なりうる。本書では、物理でよく使われる習慣に従うので、数学での習慣とは若干異なる部分もある。

- 本書では、「増加関数」「減少関数」という言葉を広義に用いる。即ち、増加関数と言え、 $a < b$ であれば $f(a) \leq f(b)$ であるような関数を表す。後者の不等式に等号も入っているので、 $f(x) = \text{定数}$ も、増加関数である。同様に、減少関数と言え、 $a < b$ であれば $f(a) \geq f(b)$ であるような関数を表す。そして、増加関数と減少関数を総称して単調関数と呼ぶことにする。従って、 $f(x)$ が定数の場合、それは増加関数であり、かつ減少関数であり、単調関数である、ということになる。
- これに対して、強い意味で増加する関数、即ち、 $a < b$ であれば $f(a) < f(b)$ であるような関数は、強増加関数と呼ぶことにする。同様に、強い意味で減少する関数、即ち、 $a < b$ であれば $f(a) > f(b)$ であるような関数は、強減少関数と呼び、両者を併せて強単調関数と呼ぶことにする。
- \equiv : $\circ\circ$ と定義する。
- \simeq : ほぼ等しい (高校で使う \equiv と同じ)。
- \geq : $>$ または $=$ (\leq も同様)。
- \gg : ずっと大きい。
例えば、 $10^{10} \gg 1$ だが、 $0.5 \times 10^{10} \gg 1$ であるし、 $2 \times 10^{10} \gg 1$ でもあるので、 \gg を使うときは 1 桁程度の数係数は省いてしまって良い。「ずっと小さい」という意味の \ll も同様。
- 和の範囲 : 和の範囲が自明であればそれはわざわざ書かない。たとえば $\sum_{a=1}^3$ は、 $a = 1, 2, 3$ ということが明らかならば単に \sum_a と書く。
- 二重の和 : $\sum_a \sum_b$ は、 $\sum_{a,b}$ とか $\sum_{a,b}$ とも書く。
- $\binom{n}{k}$: 二項係数 ${}_n C_k$ のこと。
- $\exp(x)$: 指数関数 e^x のこと。
- $\ln x$: 自然対数 $\log_e x$ のこと。

¹⁰ 正確を期すならば、確率変数とその値は別の記号で表すべきだが、そうするとかえって質問が増えるので、区別をしない記法にした。ついでに言う、関数そのものと、その特定の点 x における値とを、区別せずにどちらも $f(x)$ と書くという、物理の標準的な記法も用いている。前後の文脈から区別して欲しい。

- \sim (関数の漸近形の振舞いに使うとき) : 「漸近する」という意味.

$x \rightarrow x_0$ なる極限での振舞いに注目しているとき, $\lim_{x \rightarrow x_0} f(x)/g(x) = 1$ であれば $f(x) \sim g(x)$ と記す.

例: $f(x) = 5x^2 - 4x + 3$ は, $x \rightarrow \infty$ では $f(x)/(5x^2) \rightarrow 1$ なので, $f(x) \sim 5x^2$. $x \rightarrow 0$ では $f(x)/3 \rightarrow 1$ なので $f(x) \sim 3$.

この例でわかるように, $f(x) \sim g(x)$ は, 必ずしも, $f(x) \rightarrow g(x)$ とか $f(x) - g(x) \rightarrow 0$ を意味しない.

- \sim (桁の議論をするとき) : 「10 倍以内程度の違い」という意味.

これは, 上記の \sim と同じ記号だが, 文脈からどちらの意味か分かる.

例: $10^{10} \sim 0.5 \times 10^{10} \sim 2 \times 10^{10}$

- o : $x \rightarrow x_0$ なる極限での振舞いに注目しているとき, $\lim_{x \rightarrow x_0} f(x)/g(x) = 0$ であれば, $f(x) = o(g(x))$ と記す.

例: $f(x) = \sqrt{x}$ は, $x \rightarrow \infty$ で, $f(x) = o(x)$ でもあるし $f(x) = o(x^2)$ でもある.

この例でわかるように, 「 $x \rightarrow \infty$ で $f(x) = o(x)$ 」は必ずしも $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = 0$ を意味せず, $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = \infty$ になることもある. 0 に漸近するのは, $f(x)/x$ であり, それは $o(x)/x = o(1)$ である.

例: $x \rightarrow 0$ で $f(x) = o(x^2)$ というのは, 「 $x \rightarrow 0$ では $f(x)$ は x^2 の定数倍よりもずっと小さくなる」ということだが, この場合は $x^2 \rightarrow 0$ なので $f(x) \rightarrow 0$ と分かる. 従って, 「 $f(x)$ は x^2 の定数倍よりも速くゼロに近づく」ということになる. 同様に, $x \rightarrow \infty$ で $f(x) = o(x^2)$ というのは, 「 $x \rightarrow \infty$ では $f(x)$ は x^2 の定数倍よりもずっと小さくなる」ということだが, この場合は $x^2 \rightarrow \infty$ なので 「 $f(x)$ は x^2 の定数倍よりも遅く発散するか, 有界にとどまる」という意味になる.

- O (数学と同じ使い方のとき) : 「絶対値が比例定数を除いて (漸近的に) 越えない」という意味.

$x \rightarrow x_0$ なる極限での振舞いに注目しているとき, $x \rightarrow x_0$ で $f(x)/g(x)$ が有界に留まれば, $f(x) = O(g(x))$ と記す. ここで, 有界とは無限大に発散しないということなので, ゼロでもいいし振動していてもよい.

例: $\frac{2x^2}{1+x}$ は, $x \rightarrow \infty$ で $f(x) = O(x)$. もちろん, $f(x) = O(x^2)$ とか $f(x) = O(x^3)$ などとも書けるが, これらは $f(x) = O(x)$ と書くよりも情報が少ないので, 有用さが減る. $x \rightarrow 0$ では $f(x) = O(x^2)$. もちろん, $f(x) = O(x)$ などとも書けるが, これは $f(x) = O(x^2)$ と書くよりも情報が少ないので, 有用さが減る.

例: $f(x) = x^2(2 + \sin x) + x \cos x$ は, $x \rightarrow \infty$ で $f(x) = O(x^2)$. もちろん, $f(x) = O(x^3)$ とか $f(x) = O(x^4)$ などとも書けるが, これらは $f(x) = O(x^2)$ と書くよりも情報が少ないので, 有用さが減る. $x \rightarrow 0$ では, $f(x) = O(x)$. もちろん, $f(x) = O(1)$ などとも書けるが, これは $f(x) = O(x)$ と書くよりも情報が少ないので, 有用さが減る.

典型的な使い方: $f(x)$ はややこしい関数だが, $x \rightarrow \infty$ で $f(x) = O(\ln x)$ ということは分かっているとする. そうすると, $(\ln x)/\sqrt{x} \rightarrow 0$ より, $f(x)/\sqrt{x} \rightarrow 0$ だとわかる.

- O (関数の典型的な値を表すとき) : 「典型的な値がこの程度になるような関数に漸近する」という意味.

これは, 上記の O と同じ記号だが, 文脈からどちらの意味か分かる.

この記号はとても有用なのだが, 物理らしい柔軟な (というか適当な) 使い方なので, 文脈からしかるべく解釈すべきものであり, 正確に定義しても仕方がない. そこで, 例で示す:

例: $\frac{2x^2}{1+x}$ は, $x \rightarrow \infty$ で $f(x) = O(x)$ であり, $f(x) = O(x^2)$ や $f(x) = O(x^3)$ ではない. $x \rightarrow 0$ では $f(x) = O(x^2)$ であり, $f(x) = O(x)$ ではない.

例: $f(x) = x^2(2 + \sin x) + x \cos x$ は, $x \rightarrow \infty$ で $f(x) = O(x^2)$ であり, $f(x) = O(x^3)$ や $f(x) = O(x^4)$ ではない. $x \rightarrow 0$ では, $f(x) = O(x)$ であり, $f(x) = O(1)$ ではない.

典型的な使い方: 後述のように, 分配関数 Z というものが求まれば, 「 $-k_B T \ln Z$ から $O(V)$ の項を取り出す」ことにより, 自由エネルギー F が求まる. つまり, $F = O(V)$ であり, $-k_B T \ln Z = F + o(V)$ なのだが, 数

学と同じ使い方の O では、 $o(V)$ の項も $O(V)$ ではあるので、意味が通じなくなってしまう。もちろん、この「」内の言い方は判りやすさを優先した言い方に過ぎず、曖昧さのない正確な表現も後に述べるのだが、こういう直感的な言い方ができるのはとても有用である。

筆者も含む多くの物理学者は、普段は O をどちらの意味にも使い、前後の文脈に応じて適宜解釈している。「なんてずさんな」と思うかもしれないが、物理を学ぶうちに、その便利さに気づくであろう。

1.3.4 テイラー展開など

拙著「熱力学の基礎」1.5 節参照。

第2章 熱力学の復習

統計力学を理解するためには、熱力学を理解することが不可欠である。しかし、熱力学の基本原則（公理）を、一次相転移が起こっても破綻しないように、十分に一般的かつ正確に述べた教科書は、驚くほど少ない。そこで、そのような数少ない教科書のひとつである拙著「熱力学の基礎」（参考文献 [1]）に基づいて、統計力学の理解に最も重要なポイントに絞って復習しておく。なお、すでに「エントロピー表示」（ UVN 表示）の熱力学を理解している読者は、次章にとんでよい。

2.1 統計力学に必要な事項の抜粋

次章以降でどうしても必要な事項だけを抜粋すると、次のようになる。詳しい解説や導出は、教科書 [1] を参照されたい。また、実用的な応用に便利な自由エネルギーなどに関しては、ずっと後の 7.1 節でも復習する。なお、力学や量子力学では、エネルギーは E と記すことが多いので、熱力学の内部エネルギーも、熱力学風に U と記すのではなく、 E と記すことにする。

2.1.1 熱力学の対象

どんな理論でも、その理論の対象は限定されている。熱力学について言えば、その対象はマクロ系であり、ミクロ系は対象外である。そして、系をマクロに見たときの性質や振る舞い（例えば気体が膨張するなど）だけを理論の対象としている（それゆえに美しい理論になっている）。

従って、対象とする物理量は、マクロな物理量だけであり、ミクロな物理量（例えば個々の分子の位置）は対象外である（興味もない）。さらに、対象とする状態は、熱平衡状態 (thermal equilibrium state)、略して平衡状態 (equilibrium state) だけであり、非平衡状態 (nonequilibrium state) は対象外である。たとえば、ピストンを押すなどの操作をしたときに、ある平衡状態から別の平衡状態へ遷移 (transition) するかは論じるが、その途中に現れる非平衡状態は考察の対象外なのである。

平衡状態だけを見るのだから、電流、水流、熱流など、熱平衡状態では常にゼロになるマクロな流れ¹は、熱力学では考える必要がない。つまり、熱力学はマクロな物理量の全てを対象にするのではなく、異なる平衡状態では異なる値を持ち得るようなマクロな物理量だけを考察の対象にする。それは、典型的には次のような物理量である：

(a) 幾何学的な量

気体（の閉じこめられている容器）の体積 V とか、ゴムひもの長さなど。

(b) 保存量

ある物理量が、系が孤立しているときには時間が経っても（非平衡状態であっても）値が変わらないとき、**保存量**と呼ぶ。たとえば、全エネルギー E 、物質質量 N は保存量である。

もちろん、系が孤立していなければ、たとえ保存量といえども、値は変わりうる。

(c) ミクロな物理量を、マクロなスケールで空間・時間平均した平均値

圧力 P 、誘電体の電気分極、磁性体（外部磁場をかけたときに磁化が誘起される物質）の磁化など。

(d) ミクロ系の物理量から単純に類推することが困難な、熱力学特有の量

エントロピー S や温度 T など、意味のある定義がマクロ系でしかできないような熱力学特有の物理量。

このようなマクロな物理量の、平衡状態における値、すなわち**平衡値** (equilibrium value) に興味があるわけだ。

¹◆ 正確に言うと、エネルギー散逸を伴う流れ。

2.1.2 部分系・複合系・単純系

外部と何もやりとりしない系²のことを**孤立系** (isolated system), そうでない系を**開放系** (open system) と言う。マクロ系は, かなり細かく空間的に分割してもやはりマクロ系である。分割したひとつひとつのマクロ系を, **部分系** (subsystem) と呼ぶ。部分系は, 他の部分系とエネルギーなどをやりとりすることが多いので, 一般には開放系である。ひとつのマクロ系を, いくつかの部分系に分割して考えるとき, もとのマクロ系 (全体系) は「部分系が寄り集まってできている」と見なせるので, **複合系** (composite system) と呼ぶ。

一般には, マクロ系の内部には, ピストンや仕切り板などの, 物質や熱の移動を制限するものがある。たとえば, 物質を通さない板で囲われた部分系は, その内部の物質が (最初に与えた値から) 変化できない。このような, **系の内部**にあって, **部分系の相加変数の値の変化に制限を与えるものを, 内部束縛** (internal constraint) と呼ぶ³。

熱力学では, 「単純系」と呼ばれる単純な系を基本にして考える。従って, 内部束縛が課された複合系も, 単純系たちに分割して考える。**単純系** (simple system) とは, 初学者は, **単に内部束縛がない系のことだと考えておけばよい**。そして, **その平衡状態は均一になると考えておいてよい**。それで済まなくなるのは, 系の外部から電場や磁場などの**外場** (external field) が印加されているときや, 系に自発的に不均一が生じる場合である。進んだ読者のために, その場合にも通用する正確な定義も書いておく (その意味などは, 「熱力学の基礎」 3.3.2 節参照) :

定義 : 単純系

内部束縛がなく, 外場はかかっているかもしくは外場がかかっているもそれによって平衡状態に生ずる空間的な不均一が無視できるほど小さいような系を, **単純系** (simple system) と呼ぶ。

2.1.3 相加変数・示量変数・示強変数

複数の部分系よりなる複合系を考え, 各部分系に $i = 1, 2, \dots$ と番号を付けておく。あるマクロな物理量 X について, 部分系 i におけるこの物理量の値を $X^{(i)}$ としたとき

$$X = \sum_i X^{(i)} \quad (2.1)$$

が常に成立すれば, X を「**相加的** (additive) な物理量」とか, **相加変数** (additive variable) と言う。たとえば, 体積 V や物質質量 N は明らかに相加的であるし, (「熱力学の基礎」 4.1 節で証明したように) **エントロピー** S も相加的である。また, (「熱力学の基礎」 2.9 節で説明したように, 長距離力が働かなければ) **エネルギー** E も相加的である。

特に, 均一な状態にある系の部分系を見ると, その部分系 i における相加変数 X の値 $X^{(i)}$ は, その部分系の体積 $V^{(i)}$ に比例する :

$$X^{(i)} = KV^{(i)} \quad \text{for マクロに見て均一な状態にある系の部分系} \quad (2.2)$$

ただし, K は, 系がどんな均一な状態にあるかで決まる定数である。このとき, X は「**示量的** (extensive) な物理量」または**示量変数** (extensive variable) であると言う。つまり, **相加変数は, 均一な状態では示量変数でもある**。そこで熱力学では, 相加変数を示量変数と呼んでしまうことが多い。

一方, 温度 T や圧力 P や化学ポテンシャル μ は, 示量変数とは全く異なる性質を持ち, **示強変数** (intensive variable) と呼ばれる。マクロに見て均一な状態にある系の部分系を見たとき, 示強変数は, 示量変数とは違って, どの部分系においてもその体積に依らずに同じ値を持つ。ただし, この性質だけならば示量変数を体積 V で割り算した**示量変数の密度**も有している。このような量まで示強変数と呼んでしまうと論理があいまいになるので, 「熱力学の基礎」と同様に, 本書では **2.1.6 節で定義するものだけを示強変数と呼ぶ**。

2.1.4 平均値とゆらぎ

マクロ変数の値は, 一定のように見えても, 精度を上げて測れば, 一般には**平均値** (mean value) の周りに時々刻々ゆらいでいることが分かる。また, 同じ仕方で平衡状態を用意して実験しても, マクロ変数の値は一般には実験毎に平均値の上下にばらついている。つまり, マクロ変数には (両方の意味の) **ゆらぎ** (fluctuation) が一般にはある。

²これは注意が必要。熱力学にとっては, マクロな大きさのやりとりさえ無ければ, 孤立系である。つまり, たとえ外部と物質などをやりとりしても, それがマイクロな量に過ぎなかつたら, マクロ系としては孤立している。熱力学の要請 I をマイクロな物理学で説明しようとするとき, このことを積極的に利用する流儀もある (たとえば文献 [10])。

³従って, たとえば, 温度が一定の熱浴に浸かっている, というのは内部束縛とは呼ばない。

そうではあるが、@章で示すように、平衡状態におけるマクロ変数のゆらぎは、相対的には無視できるほど小さい。すなわち、ゆらぎの大きさを標準偏差 (1.3.2 節) で表すと、体積 V を増していったとき、示量変数については、

$$\text{異なる平衡状態における示量変数の平均値の差} \propto V, \quad (2.3)$$

$$\text{示量変数のゆらぎの大きさ} = o(V) \quad (2.4)$$

が言え、示強変数については、

$$\text{異なる平衡状態における示強変数の平均値の差} = 2\text{つの状態で決まる } V \text{ に依らない定数}, \quad (2.5)$$

$$\text{示強変数のゆらぎの大きさ} = o(1) \quad (2.6)$$

であることが言える。ゆえに (1.3.1 節の議論を思い出せば)、いずれの場合も、 V を必要なだけ大きくすれば、ゆらぎは相対的に $o(V)/V = o(1) \rightarrow 0$ のようにいくらでも小さくなり、無視できる。従って、マクロ変数の値の変化量が、上記のゆらぎの大きさ程度までなら、変化はゼロと見なして良い。その程度の大きさの量のことを、「マクロに見て無視できるほど小さい量」と言うことにする。

熱力学では、示量変数については $o(V)$ の違いを無視し、示強変数については $o(1)$ の違いを無視する⁴。どちらも、マクロに見て無視できるほど小さな違いだからだ。そういう些末な違いを無視することにより、美しく普遍的な理論に到達できたのである。マクロ変数が「変化しない」とか「値が等しい」と言うときも、変化量や差がこの無視した量の程度以下という意味であり、厳密にゼロという意味ではない⁵。

こうして、特に必要 (または興味) がある場合を除き、マクロ変数の値はその平均値に (上記の意味で) 等しいと見なして良くなる。そこで熱力学では、平均値であっても、特に必要がある場合を除き、 $\langle \rangle$ を省いて単に N とか T と書くことが多い。

また、熱力学では、2つの状態が同じか否かは、ミクロな物理量は見ずに、マクロな物理量だけを (任意の部分系のマクロな物理量を含めてもれなく) 見て判別する。このときも、マクロに見て無視できるほど小さい量の違いは無視する：

定義：マクロに見て同じ状態・異なる状態

マクロ系の2つの状態について、どんなマクロな物理量の値の差もマクロに見て無視できるほど小さいとき、この2つの状態はマクロに見て同じ状態であると言う。マクロに見て同じ状態ではない場合、即ち、2つの状態における値の差がマクロに見て無視できないようなマクロな物理量がひとつでもあれば、この2つの状態はマクロに見て異なる状態であると言う。

たとえば、ミクロな物理量の値だけが違うような2つの状態は、ミクロに見ると別の状態だが、マクロに見ると同じ状態である。

同様に、状態が空間的に均一 (uniform) というときも、熱力学では、それはマクロに見て均一という意味であり、ミクロに見ると、ほとんど必ずと言っていいほど不均一である。

上の定義は、要するにマクロ変数だけ見て同じか違うかを判断しよう、と言っているだけなので、平衡状態に限らず通用する。一方、(平衡) 熱力学では、状態を平衡状態に限定した上に、たとえば、「熱力学の基礎」図 3.4 (a), (b) のように) 水と水蒸気が共存する平衡状態で、水と水蒸気の空間的配置がどうなっていようと、その割合さえ同じであれば、同一視する。そこで、熱力学的に同じかどうかという概念を導入しておくとう便利である：⁶

定義：熱力学的に同じ状態・異なる状態

マクロ系の2つの平衡状態が、各相がどこにあるかという空間的配置を除けば、マクロに見て同じ状態であるとき、熱力学的に同じ状態であると言う。熱力学的に同じ状態ではない場合、熱力学的に異なる状態であると言う。平衡状態が、(マクロに見ると異なるかもしれないが) 熱力学的には同じ状態であるような範囲内で定まるとき、平衡状態が実質的に定まる、と言うことにする。

統計力学は、ミクロとマクロを繋ぐという役割から、あるときはミクロに見て、またあるときはマクロに見る、という2つの立場を使い分ける。上で説明したように、どちらの立場で述べているかによって、「変数の値が同じ」「状

⁴これは物理的には、表面の効果などを無視することにもなっている。また数学的には、 O や o の記号の意味から分かるように、 $V \rightarrow \infty$ における漸近的振舞いを見る、と言っていることになる。

⁵そもそも、自然科学において「厳密にゼロ」などというのは、実験では決して検証できないので、形而上学にすぎない。実験で言えるのは、「この値以下であることがこの程度確からしい」ということだけだし、理論で言えるのは「このモデルの範囲内ではゼロだ」ということだけだ。

⁶「熱力学の基礎」では、あまり多くの言葉を導入するのともうかと思ひ、「実質的に」という言葉は使ったが、「熱力学的に同じ」という言葉は使わなかった。

態が同じ」「状態が均一」などの意味が、まったく違っている。それが混乱を生むことが多いので、本書ではできるだけ、ミクロに見ているのかマクロに見ているのかを明示するつもりではあるが、前後の文脈から明らかなきは、冗長さを避けるために、省略する。読者は、**どちらの立場で述べているかを常に意識しながら読み進めて欲しい。**

2.1.5 基本関係式

熱力学では、マクロ系を単純系に分解して分析する。分析するためには、系に関する十分な知識が必要だが、熱力学の場合それは、マクロ系内部にどんな内部束縛があるかという情報と、マクロ系を成す単純系たちそれぞれの「基本関係式」である。これらを知れば、マクロ系の熱力学的性質に関する完全な知識を得たことになる。

基本関係式 (fundamental relation) とは、たとえば理想気体の場合で言えば、エントロピー S を、エネルギー E 、体積 V 、物質質量 N の関数として表したものである：

$$S = S(E, V, N). \quad (2.7)$$

これを E について逆に解いた、

$$E = E(S, V, N) \quad (2.8)$$

も、 $S = S(E, V, N)$ と等価な情報を与えるので、やはり基本関係式である。さらに、 $E = E(S, V, N)$ を S について「ルジャンドル変換」(付録 A, 詳しくは「熱力学の基礎」11 章) した、Helmholtz の自由エネルギー

$$F = F(T, V, N) \quad (2.9)$$

も $E = E(S, V, N)$ や $S = S(E, V, N)$ と等価な情報を与えるので、やはり基本関係式である。 $F = F(T, V, N)$ をさらに V についてルジャンドル変換した、Gibbs の自由エネルギー

$$G = G(T, P, N) \quad (2.10)$$

も、やはり基本関係式である。

注意すべき事は、たとえば E を T, V, N の関数として表した関係式 $E = E(T, V, N)$ (たとえば、単原子理想気体の $E = (3/2)RNT$ という関係式) は、基本関係式ではない、ということだ。この関係式は、 $E = E(S, V, N)$ という関係式よりも、ずっと少ない情報しか持っていないのだ。そこで、きちんと基本関係式を与えるような関数 $S(E, V, N)$, $E(S, V, N)$, $F(T, V, N)$, $G(T, P, N)$, \dots を特に、**完全な熱力学関数**と呼ぶ。また、基本関係式 $E = E(S, V, N)$ の変数 S, V, N のような、完全な熱力学関数の変数(引数)を、それぞれの量の**自然な変数**(natural variables)と呼ぶ。たとえば、エントロピー S の自然な変数は E, V, N である。

以上のことを一般化し、さらにいくつかの重要な点を加えると、以下ようになる。

基本関係式 (fundamental relation) とは、エントロピー S を、エネルギー E といくつかの相加変数 X_1, \dots, X_t の関数として表したものである：

$$S = S(E, X_1, \dots, X_t). \quad (2.11)$$

右辺の関数の引数 E, X_1, \dots, X_t を、**エントロピーの自然な変数** (natural variables of entropy) と呼ぶ。この変数の数 $t + 1$ は、物質の量(従って力学系としての自由度 f) をいくら増しても変わらず、ほんの少数個である。単純系の部分系は、元の単純系と同じ基本関係式を持つ。

エントロピーの自然な変数は、平衡状態と実質的に 1 対 1 に対応している。 すなわち、平衡状態を決めれば E, X_1, \dots, X_t の値は決まるし、逆に E, X_1, \dots, X_t の値を決めれば平衡状態は(2.1.4 節で定義した意味で) **実質的に決まる**：

$$\begin{array}{c} \text{平衡状態} \\ \downarrow \uparrow (\text{実質的に}) \\ E, X_1, \dots, X_t \end{array} \quad (2.12)$$

そこで、エントロピーの自然な変数 E, X_1, \dots, X_t を座標軸とするような(我々が住んでいる空間とは別の仮想的な)座標空間を考えると、その中の 1 個 1 個の点が、この単純系の 1 個 1 個の平衡状態を表すことになる。この空間のことを、**熱力学的状態空間** (thermodynamical state space) と呼ぶ。ひとつの平衡状態は、**熱力学的状態空間のひとつの点と、同一視できるわけだ。**

基本関係式 (2.11) は E について逆に解ける：

$$E = E(S, X_1, \dots, X_t). \quad (2.13)$$

これを再び逆に解いて、元の $S = S(E, X_1, \dots, X_t)$ を得ることもできる。つまり、両者は全く等価な情報を与え、どちらの基本関係式から出発しても同じである。

$S = S(E, X_1, \dots, X_t)$ を基本関係式にして議論することを**エントロピー表示** (entropy representation) の議論、 $E = E(S, X_1, \dots, X_t)$ を基本関係式にして議論することを**エネルギー表示** (energy representation) の議論と言う。そして、前者の引数をエントロピーの自然な変数と呼んだのと同様に、後者の引数を**エネルギーの自然な変数** (natural variables of energy) と呼ぶ。あるいは、上記の理想気体のケースを濫用して、エントロピー表示を **UVN 表示**、エネルギー表示を **SVN 表示** と呼ぶこともある。

さらに、 $S(E, X_1, \dots, X_t)$ や $E(S, X_1, \dots, X_t)$ をルジャンドル変換したもの（たとえば、後者を S についてルジャンドル変換した $F(T, X_1, \dots, X_t)$ ）も完全な熱力学関数であり、基本関係式を与える。

完全な熱力学関数は全て等価であるので、いずれかひとつの表示の基本関係式を知れば、その単純系の熱力学的性質はすべて知れる。そして、一般のマクロ系は、単純系が集まってできている複合系と見なすことができ、内部束縛と、それぞれの単純系の（いずれかひとつの表示の）基本関係式を知れば、複合系の熱力学的性質もすべて知れる。

2.1.6 示強変数

マクロ系は単純系に分割して考えればよいのだから、ひとつの単純系を考える。記号の簡略化のために、 $E = X_0$ と記す。熱力学によると（次節の要請 II-(iii)）、基本関係式 $S = S(X_0, X_1, \dots, X_t)$ は連続な偏微分係数を有する。これらは重要な物理的意味を持つので、 $\Pi_0, \Pi_1, \dots, \Pi_t$ という記号を割り当てよう：

$$\Pi_k \equiv \frac{\partial S(X_0, X_1, \dots)}{\partial X_k} \quad (k = 0, 1, \dots, t). \quad (2.14)$$

これを、 X_k に**共役** (conjugate) な**エントロピー表示の示強変数**と呼ぶ。

たとえば、 $X_1 = V$ であれば、 Π_1 は V に共役な示強変数であり、 Π_V とも記すことにする。逆に、 X_k は Π_k に共役な示量変数である、とも言う。要するに、 X_k と Π_k は互いに共役な変数なのだ。特に、 $X_0 = E$ に共役なエントロピー表示の示強変数 Π_0 は、(後述のように温度の逆数に等しいので) **逆温度** (inverse temperature) と呼び、特別な記号 B を割り当てることにする：

$$B \equiv \frac{\partial S(E, X_1, \dots)}{\partial E} \quad (k = 0, 1, \dots, t). \quad (2.15)$$

同様に、エネルギー表示の基本関係式 (2.13) の偏微分係数

$$P_k \equiv \frac{\partial E(X_0, X_1, \dots)}{\partial X_k} \quad (2.16)$$

を、 X_k に**共役** (conjugate) な**エネルギー表示の示強変数**と呼ぶ。ただし、今度は独立変数は S, X_1, \dots なので、($E = X_0$ ではなく) $S = X_0$ である。

たとえば、 $X_1 = V$ であれば、 P_1 は V に共役な示強変数であり、 P_V とも記すことにする。特に、 $X_0 = S$ に共役なエネルギー表示の示強変数 P_0 を、**温度** (temperature) と呼び、特別な記号 T を割り当てる：

$$T \equiv \frac{\partial E(S, X_1, \dots)}{\partial S}. \quad (2.17)$$

右辺の偏導関数は、 T を S, X_1, \dots の関数として表すものになっているが、その関数 $T(S, X_1, \dots)$ は、 S の関数としては連続な増加関数（つまり強減少しない）で、値は正で下限は 0 で上限はない（「熱力学の基礎」定理 5.3）。

エネルギー表示の示強変数には、温度以外にも、なじみのある記号と名前がついているものが多い。例えば、体積 V に共役な示強変数 P_V の符号を反転したものを**圧力** (pressure) と呼び、普通は P と書く：

$$P \equiv -P_V = -\frac{\partial E(S, V, \dots)}{\partial V}. \quad (2.18)$$

また、物質量 N に共役な示強変数 P_N を**化学ポテンシャル** (chemical potential) と呼び、普通は μ と書く：

$$\mu \equiv P_N = \frac{\partial E(S, V, N, \dots)}{\partial N}. \quad (2.19)$$

このように、エネルギー表示の示強変数の方がなじみ深いのだが、進んだ考察をする際には、むしろエントロピー表示の示強変数を使う方が便利である。両者は次の公式で換算できる（「熱力学の基礎」5.3.3 節）：

$$B = 1/T, \quad (2.20)$$

$$\Pi_k = -P_k/T \quad (k = 1, 2, \dots). \quad (2.21)$$

従って、たとえば、

$$\Pi_V = -P_V/T = P/T, \quad (2.22)$$

$$\Pi_N = -P_N/T = -\mu/T. \quad (2.23)$$

2.2 熱力学の基本原則

マクロ系を構成する各単純系の基本関係式が、ひとたび統計力学や実験により求められれば、あとは熱力学を用いて様々な予言ができる。その際に必要な熱力学の基本原則は、以下の2つの要請にまとめられる⁷。

もちろん、基本原則（数学で言えば公理系）だけ見て、その理論の内容がわかってしまうような天才はいないので、これらの要請からどのようにして、どんな多様な結果が導かれるかは、熱力学の教科書 [1] を参照してもらうしかない。

熱力学の要請 I：平衡状態

- (i) [平衡状態への移行] 系を孤立させて（静的な外場だけはあってもよい）十分長い時間放置すれば、どんなマクロ変数も時間変化しない特別な状態へと移行する。このときの系の状態を**平衡状態** (equilibrium state) と呼ぶ。
- (ii) [部分系の平衡状態] もしもある部分系の状態が、その部分系をそのまま孤立させた（ただし静的な外場は同じだけかける）ときの平衡状態とマクロに見て同じ状態にあれば、その部分系の状態も平衡状態と呼ぶ。平衡状態にある系の部分系はどれも平衡状態にある。

熱力学の要請 II：エントロピー

- (i) [エントロピーの存在] 任意の系の様々な平衡状態のそれぞれについて、実数値が一意的に定まる**エントロピー** (entropy) という量 S が存在する。

さらに、系に対して行う操作の範囲を決めたとき、それらの操作を含む適当な一群の操作たちと、それらによって移り変わる状態たちについて、以下が成り立つ。

- (ii) [単純系のエントロピー] 単純系の S は、エネルギー E を含むいくつかの相加変数の組 E, X_1, \dots, X_t の関数である：

$$S = S(E, X_1, \dots, X_t) \quad (\text{単純系}). \quad (2.24)$$

これを（エントロピー表示の）**基本関係式** (fundamental relation) と呼び、 E, X_1, \dots, X_t を**エントロピーの自然な変数** (natural variables of entropy) と呼ぶ。変数の数 $t+1$ は、変数の値と無関係である。単純系の部分系は、元の単純系と同じ基本関係式を持つ。

- (iii) [基本関係式の解析的性質] 基本関係式 (2.24) は、連続的の微分可能であり、特に E についての偏微分係数は、正で（ E が物理的に許される範囲の全ての値をとりうるならば）下限は 0 で上限はない。
- (iv) [均一な平衡状態] 平衡状態にある系の中の任意の球状の部分系に着目したとき、その部分系の状態が空間的に均一であれば、その状態は、その部分系のエントロピーの自然な変数の値と一対一に対応する。
- (v) [エントロピー最大の原理] 単純系 i ($= 1, 2, \dots$) の基本関係式を $S^{(i)} = S^{(i)}(E^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)})$ とするとき、これらの単純系の複合系は、与えられた条件の下で、全ての単純系が平衡状態にあつて、かつ

$$\hat{S} \equiv \sum_i S^{(i)}(E^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)}) \quad (2.25)$$

が最大になるときに、そしてその場合に限り、平衡状態にある。そのときの複合系のエントロピーは、 \hat{S} の最大値に等しい。

⁷熱力学の基本原則という、いわゆる、熱力学第1～第3法則よりなると思いたくなるが、論理的には、これらだけでは全く不足している。いわゆる第0法則も必要であるし、他にも様々な付加的な要請が必要になるのだ。そこで、必要十分な熱力学の基本原則を整理してまとめ直したのが、ここに掲げた2つの要請である。

第3章 古典力学の復習

統計力学は、量子力学で説明した方がすっきりと美しく記述できるのだが、それだと、量子力学に不慣れな人には難しく感じられてしまう。そこで量子系の議論は後回しにして、まず古典力学を用いて基本的アイデアを説明する。そのために本章では、古典（解析）力学に登場する「相空間」というものを説明し、相空間の中で物理状態がどのように時間発展するかについて、基本的なことを解説する。ただし、このように古典力学で統計力学のアイデアを説明するのは伝統的・標準的なやり方ではあるのだが、量子系についての理解が進んだ今日の視点で見ると、本質をついていないのではないか、という疑いもある。そのこともあって、古典系についてのあまり詳しい議論は避け、直感的な説明にとどめることにする。

3.1 相空間とハミルトニアン

ミクロ系の物理学で記述される、系のミクロな状態のことを、**ミクロ状態** (microstates) と言う。古典力学において、**ある瞬間におけるミクロ状態**を指定するには、どれだけの変数が必要か、を考えよう。

古典力学では、系を、質点の集まりと考える。そして質点は、質量 m や電荷 e のような、質点にもともと備わっている属性を表すパラメーターを持っていると考える。これらのパラメーターは、時間変化しないと仮定されるので、時間変化を論ずる以下の議論では、単なる定数である。従って、以下の議論では、いちいち「 m や e の値も必要だ」とは書かないことにする。

質点は、位置座標という、時間変化しうる変数も持っている。しかし、位置座標の値を指定しただけでは、各瞬間瞬間の状態を指定するには足りない。例えば、3次元空間を運動する1個の質点の、 $t=0$ における状態を指定するには、位置座標の3成分 x, y, z だけでは足りない。その位置において、どんな速度で動いているか、の両方を指定する必要がある。すなわち、速度の3成分 v_x, v_y, v_z も必要である。古典力学では、(上述の、時間変化しないパラメーターを除くと) 全ての物理量 (エネルギー、角運動量、運動エネルギーなど) は、 x, y, z, v_x, v_y, v_z の関数である、と考える。従って、ある時刻において6個の変数 x, y, z, v_x, v_y, v_z の値を指定すれば、その時刻における1個の質点の状態は、完全に定まることになる。

速度の代わりに、運動量の3成分 p_x, p_y, p_z を用いることもできる。その場合には、各瞬間瞬間の状態は、6個の変数 x, y, z, p_x, p_y, p_z で指定できる。これを、**正準変数** (canonical variables) と呼ぶ。各瞬間瞬間の物理量は全て正準変数の関数である、と古典力学では考える (下の補足参照)。

各瞬間瞬間の状態が正準変数で指定できるのだから、時間の経過とともに正準変数の値が変化していくときの規則を与えてやれば、系の状態がどのように時間変化していくかが求まる。その規則が、運動方程式であった。正準変数の $t=0$ における値 (すなわちその $t=0$ における状態) $x(0), y(0), z(0), p_x(0), p_y(0), p_z(0)$ が与えられれば、それを初期条件として、微分方程式である運動方程式を解くことにより、任意の時刻 t における正準変数の値 (すなわちその t における状態) $x(t), y(t), z(t), p_x(t), p_y(t), p_z(t)$ が求まる (次節参照)。これが古典力学の論理構造である。

質点が N 個になると、それぞれの質点にこの6個の正準変数が必要なので、 k 個目 ($k = 1, 2, \dots, N$) の質点の変数に添え字 (k) を付けて、

$$x^{(1)}, y^{(1)}, z^{(1)}, \dots, x^{(N)}, y^{(N)}, z^{(N)}, p_x^{(1)}, p_y^{(1)}, p_z^{(1)}, \dots, p_x^{(N)}, p_y^{(N)}, p_z^{(N)} \quad (3.1)$$

という $6N$ 個の正準変数で、この質点系の (各瞬間瞬間の) 状態が指定できることになる。このように、**ミクロ物理学である古典力学では、状態を指定するのに必要な変数の数は、粒子数に比例して増えてしまう**。それに対して、マクロ物理学である熱力学では、2.1.5節で述べたように、いくら (同じ種類の) 粒子の数を増やそうとも、**平衡状態を指定するのに必要な変数の数は変わらない!**

念のため注意しておくが、質点が N 個あるこの系において「状態」と言っているのは、個々の粒子の状態である**一粒子状態** (single-particle state) ではなく、 N 個の粒子全体の状態である**多粒子状態** (many-particle state) のことである。単に「状態」と書いたときに、どちらを指しているかは、前後の文脈から容易に峻別できる (峻別 しゅんべつ) できるので、**どちらを意味しているかを常に念頭に置いて読んで欲しい**。

記述を簡単化するために、ここに並んだ $3N$ 個の位置座標を順番に、 q_1, q_2, \dots, q_{3N} と記そう。つまり、 $q_1 = x^{(1)}, q_2 = y^{(1)}, \dots, q_{3N} = z^{(N)}$ である。同様に、運動量を順番に、 p_1, p_2, \dots, p_{3N} と記そう。例えば、 $p_2 = p_y^{(1)}$ である。これを用いて、上式を順番を変えて書けば、

$$q_1, p_1, q_2, p_2, \dots, q_{3N}, p_{3N} \quad (3.2)$$

のように、 $3N$ 組の正準変数の組 q_i, p_i ($i = 1, 2, \dots, 3N$) が並んだものになる。この $3N$ のように、系の状態を記述するのに必要な正準変数の組の数を、系の(力学的) **自由度** (degrees of freedom) と言い、本書では f と記す。また、 q_1, q_2, \dots, q_f をまとめて(添え字のない) q と記し、 p_1, p_2, \dots, p_f をまとめて p と記すことにする：

$$q \equiv q_1, q_2, \dots, q_f, \quad (3.3)$$

$$p \equiv p_1, p_2, \dots, p_f. \quad (3.4)$$

自由度 f の古典力学系の(各瞬間瞬間の)状態は、この $2f$ 個の変数 q, p で指定できるわけだ。

そこで、 q, p を座標軸とする(つまり、 $q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f$ という $2f$ 個の座標軸を持つ)、 $2f$ 次元の、我々の住む空間とは別の抽象的な空間を思い浮かべてみよう(図@)。そのような空間を、**相空間** (phase space) と呼び¹、 Γ と記す。相空間の中のひとつひとつの点が、**古典力学系のひとつひとつの状態(すなわちマイクロ状態)** を表していることになる。

これに対して、熱力学では、エントロピーの自然な変数 E, X_1, \dots, X_t を座標軸とする $(t+1)$ 次元 (t は $t \ll f$ か t に依らない) の**熱力学的状態空間** (thermodynamical state space) の中のひとつひとつの点が、ひとつひとつの平衡状態を表していた。

このように、同じ物理系でも、それを**マイクロ物理学**である**古典力学**で記述するか、**マクロ物理学**である**熱力学**で記述するかで、**状態を表す(仮想的な)空間の大きさ(次元)**が全く異なる。統計力学は、2つの見方を結びつける理論である、とも言える。

◆ 補足：加速度は各瞬間瞬間の物理量か？

上述の「各瞬間瞬間の物理量は全て正準変数の関数である」について、「加速度は正準変数の関数ではないが物理量ではないか？」という質問をしばしば受ける。本節で説明したように、正準変数の初期値 $\mathbf{r}(0), \mathbf{v}(0)$ が与えられれば、任意の時刻における正準変数の値 $\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t)$ が求まる。求まった関数 $\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t)$ を微分すれば、加速度 $\dot{\mathbf{v}}(t)$ に限らず、 $\mathbf{v}(t)$ の2階微分 $\ddot{\mathbf{v}}(t)$ やそれ以上の階数の微分も求まる。だから、 $\mathbf{r}(0), \mathbf{v}(0)$ と運動方程式だけあれば十分である。であれば、加速度(や高階微分)は、各瞬間瞬間の物理量というよりは、求まった関数 $\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t)$ の性質と見なすのが自然である。実際、テイラー展開

$$\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}(0) + \dot{\mathbf{v}}(0)t + \ddot{\mathbf{v}}(0)t^2/2 + \dots + \mathbf{v}^{(n)}(0)t^n/n! + o(t^n) \quad (3.5)$$

を見ればわかるように、高階の微分の値を知ることは、先の時刻における $\mathbf{v}(t)$ を知ることに等価である。ただし、 \mathbf{v} までも「 \mathbf{r} の微係数だから」といって状態を決める変数から排除してしまふことはできない。 \mathbf{r} の初期値 $\mathbf{r}(0)$ と運動方程式だけでは、任意の時刻における $\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t)$ を求めることはできないからだ。

◆ 補足：一般化座標と一般化運動量

一般には、正準変数を構成する位置座標 q_i は、粒子の位置のデカルト座標である必要はなく、もっと一般化したもので良い。それに伴って、 q_i に「正準共役」な(その相棒、という意味)運動量 p_i も粒子の運動量のデカルト座標である必要はなく、もっと一般化したもので良い。そのため、 q_i は一般化座標、 p_i は一般化運動量と呼ばれる。しかし、統計力学や量子力学においては、一般化した正準変数を考える際には注意が必要になるので(「量子論の基礎」4.5節)、以下では、特に断らない限り、 q_i, p_i は粒子の位置と運動量のデカルト座標だとする。

3.2 ハミルトニアンと等エネルギー面

時間の経過とともに、粒子たちが運動してゆくので、 q, p は時間の関数として変化する。そのことを強調するときには、 $q(t), p(t)$ と書くことにする。この時間変化の様子を相空間で眺めると、系の状態を表す点 (q, p) が、時間の経過とともに移動してゆく(つまり、系の状態が変化してゆく)。その軌跡を、**相空間における軌道**と言う。

¹日本語では、**位相空間**と呼ぶこともあるが、それだと数学の topological space と紛らわしいので、本書では相空間と呼ぶことにする。

状態を表す点 (q, p) のこのような運動の仕方を決めるのは、ニュートンの運動方程式、あるいはそれと等価な、**ハミルトンの運動方程式**と呼ばれる次の連立方程式である：

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H(q, p)}{\partial p_i} \quad (i = 1, 2, \dots, f), \quad (3.6)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H(q, p)}{\partial q_i} \quad (i = 1, 2, \dots, f). \quad (3.7)$$

ここで、 $H(q, p)$ は、系の (全) エネルギーを q, p の関数として表した関数であり、その系の**ハミルトニアン** (Hamiltonian) と呼ばれる。これは、変数をまじめに書くと

$$H(q, p) = H(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f) \quad (3.8)$$

であり、 $2f$ 個の変数を持つ多変数関数である。その具体例は、次節以降に示す。

式 (3.6), (3.7) は 1 階の偏微分方程式であるから、初期条件として、 $t = 0$ における q, p の値 $q(0), p(0)$ を与えれば、他の時刻の $q(t), p(t)$ の値は一意的に定まる。つまり、あるひとつの時刻における系の状態を与えれば他の時刻における系の状態は一意的に定まる。これが古典力学の論理構造である²。

ところで、運動方程式 (3.6), (3.7) を用いると、容易に

$$\frac{d}{dt} H(q, p) = 0 \quad (3.9)$$

が証明できる (問題 3.1)。これは、 q, p の値が運動によって変化しても、 $H(q, p)$ の値は一定値に保たれることを示している。つまり、その一定値を E と書くと、

$$H(q, p) = E = \text{一定}. \quad (3.10)$$

どの時刻の $q(t), p(t)$ を代入してもこれが満たされるのだから、たとえば、

$$H(q(0), p(0)) = E = H(q(t), p(t)) \quad (3.11)$$

が成り立つ。 H が系のエネルギーを表していることを思い出して、この式を左から読むと、 $t = 0$ において系のエネルギーが E という値を持っていたら、どんな時刻 t においても同じ値 E を持つ、となる。つまり、式 (3.10) は**エネルギー保存則**を表すのだ。

言い方を変えると、状態を表す点 (q, p) が相空間の中を運動してゆくとき、その軌道は、式 (3.10) を満たす領域の中にすっぽり入っている。この領域を、本書では $\mathcal{S}(E)$ と記す (\mathcal{S} は \mathcal{S} の花文字)。相空間 Γ の次元を $\dim \Gamma$ と書くと、

$$\dim \Gamma = 2f \quad (3.12)$$

であった。 $\mathcal{S}(E)$ は、この空間の中から、式 (3.10) を満たす点だけを集めた領域だから、その次元 $\dim \mathcal{S}(E)$ は、 $\dim \Gamma$ よりも条件式 (= 式 (3.10)) の数 (= 1 本) だけ下がった

$$\dim \mathcal{S}(E) = \dim \Gamma - 1 = 2f - 1 \quad (3.13)$$

である。もとの空間よりも次元が低い領域なので、これは広義の「面」である³。そこで、 $\mathcal{S}(E)$ を**等エネルギー面**と呼ぶ。相空間内の、系の状態を表す点は、**等エネルギー面の上を運動して軌跡を作る**のである。次節以降で具体例が登場するので、それを見るとイメージがわくだろう。

問題 3.1 (3.9) 式を示せ。

3.3 線形振動子と可積分系

ハミルトニアンが q, p の 2 次式である場合は、ハミルトンの運動方程式 (3.6), (3.7) は q, p の 1 次式になる。このとき、運動方程式は**線形** (linear) である、と言い、そのような系を、**線形な力学系**と言う。線形な力学系の運動には、等速直線運動もあり得るが、最も重要なのは振動する場合である。その場合、**線形振動子**とか、**調和振動子**と呼ぶ。たとえば、バネに繋がった質点 (バネ振り子) の力学的平衡点のまわりの微小振動はそのような運動をする。バネ振り子に限らず、時計の振り子など、非常に多くの系で、力学的平衡点のまわりの微小振動は、線形振動子でよく近似できる。

そこで本節では、線形振動子の運動を概観する。また、線形振動子は「可積分系」と呼ばれる特殊な系の一種なので、可積分系についても簡単に説明する。

²この構造を、より高い視点から見て、量子論と比較した解説が、参考文献 [11] の第 2 章、第 9 章にある。

³たとえば、3 次元空間で、 $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ という条件式を満たす領域は、 $3 - 1 = 2$ 次元の領域である球面であった。

3.3.1 1 自由度の線形振動子

手始めに、 $f = 1$ の場合を考えよう。これは、1次元空間を運動する1個の質点の系に相当する。そして、 $H(q, p)$ が次のような2次式であったとする：

$$H(q, p) = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{m\omega^2}{2}q^2. \quad (3.14)$$

バネ振り子の場合、 m は質点の質量で、 ω はバネ定数 k と $\omega^2 = k/m$ という関係にある正定数である。ハミルトンの運動方程式は、

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\partial H(q, p)}{\partial p} = \frac{p}{m}, \quad (3.15)$$

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H(q, p)}{\partial q} = -m\omega^2 q, \quad (3.16)$$

となり、たしかに q, p の1次式になっている。もちろん、両式から p を消去すればニュートンの運動方程式

$$m \frac{d^2 q}{dt^2} = -m\omega^2 q \quad \text{つまり} \quad \frac{d^2 q}{dt^2} + \omega^2 q = 0 \quad (3.17)$$

が得られるのだが、ここでは q, p で考える。ハミルトンの運動方程式の解は、 A, θ を初期条件で決まる定数として、

$$q(t) = A \sin(\omega t + \theta), \quad (3.18)$$

$$p(t) = Am\omega \cos(\omega t + \theta). \quad (3.19)$$

これは、 q, p が角周波数 ω できれいに振動することを示している。このような運動を**調和振動** (harmonic oscillation) とか**単振動** と言う。

調和振動の、**相空間における軌道**を図@に示す。この図は、 q と p の軸のスケールを適当に調節して、軌道がちょうど円になるように描いた。

また、等エネルギー面 $\mathcal{S}(E)$ を定義する式

$$H(q, p) = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{m\omega^2}{2}q^2 = E \quad (3.20)$$

は、楕円を表す式になっている。図@と同じように q と p の軸のスケールを適当に調節すれば、この楕円は図@のような円になる。後で見るように、一般には軌道は $\mathcal{S}(E)$ を全部覆うとは限らないのだが、この単純な系では、軌道と $\mathcal{S}(E)$ は完全に一致している。また、定数 (エネルギーの値) E は、 $\mathcal{S}(E)$ の半径の自乗に比例するから、 **$\mathcal{S}(E)$ のサイズは、 E が大きいほど大きい**。この、単純な1自由度の線形力学系系で見た事実が、実は、自由度が巨大で非線形な相互作用があるマクロ物理系でも、一般に成り立つ、ということをも5.3節で見る。

ところで、相空間における軌道を、**実空間における軌道**と混同しないで欲しい。この系では、後者は図@のようになる。特に重要な違いは、実空間における軌道は ($f \geq 2$ であれば) 交差することもあるが、**相空間における軌道は (f がいくつであろうとも、どんな系でも) 決して交差しない** ことである。なぜなら、仮に2本の軌道が交差したとすると、その交点を初期条件として運動方程式を解くことを考えてみれば、行き先が2種類あることになり、3.1節で述べた、「 $t = 0$ における q, p の値 $q(0), p(0)$ を与えれば、他の時刻の $q(t), p(t)$ の値は一意的に定まる」という事実と反するからである。

3.3.2 2 自由度の線形振動子と可積分系

たとえば、ハミルトニアンが次式で与えられる線形振動子の系を考えよう：

$$H(q_1, q_2, p_1, p_2) = \frac{1}{2m}p_1^2 + \frac{m\omega^2}{2}q_1^2 + \frac{1}{2m}p_2^2 + \frac{m\omega^2}{2}q_2^2 + \frac{m\Omega^2}{2}(q_2 - q_1)^2. \quad (3.21)$$

バネ振り子の場合で言えば、2つの質点が、図@のように3本のバネで繋がって1次元運動するケースに相当する。その場合、 Ω は、2つの質点を繋ぐバネのバネ定数 K と $\Omega^2 = K/m$ という関係にある正定数である。

ハミルトンの運動方程式は,

$$\frac{dq_1}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_1} = \frac{p_1}{m}, \quad (3.22)$$

$$\frac{dp_1}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_1} = -m\omega^2 q_1 + m\Omega^2(q_2 - q_1), \quad (3.23)$$

$$\frac{dq_2}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_2} = \frac{p_2}{m}, \quad (3.24)$$

$$\frac{dp_2}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_2} = -m\omega^2 q_2 - m\Omega^2(q_2 - q_1). \quad (3.25)$$

質点1の運動を決める式(3.23)の右辺に質点1の位置 q_2 が入っているし、質点2の運動を決める式(3.25)には q_1 が入っているため、質点1,2が互いに影響を及ぼしながら運動することが見て取れる。そのため、1自由度系よりもずっと複雑な運動をするようにも思える。

ところが実際には、うまい正準変数 Q_1, P_1, Q_2, P_2 で記述してみれば、独立な1自由度系が2つあるだけの、単純な運動をしていることがわかる。そのような(一般化)座標 Q_1, Q_2 のことを、力学では**基準座標**(normal coordinate)と呼び、今の場合は

$$Q_1 = (q_1 + q_2)/\sqrt{2}, \quad (3.26)$$

$$Q_2 = (q_1 - q_2)/\sqrt{2} \quad (3.27)$$

で与えられる。そして、これらに正準共役な(一般化)運動量 P_1, P_2 は、

$$P_1 = (p_1 + p_2)/\sqrt{2}, \quad (3.28)$$

$$P_2 = (p_1 - p_2)/\sqrt{2} \quad (3.29)$$

である⁴。実際、これらの正準変数を用いてハミルトニアンを書き直すと(下の問題)、

$$H(Q_1, Q_2, P_1, P_2) = H_1(Q_1, P_1) + H_2(Q_2, P_2), \quad (3.30)$$

$$H_1(Q_1, P_1) \equiv \frac{1}{2m}P_1^2 + \frac{m\omega^2}{2}Q_1^2, \quad (3.31)$$

$$H_2(Q_2, P_2) \equiv \frac{1}{2m}P_2^2 + \frac{m(\omega^2 + 2\Omega^2)}{2}Q_2^2 \quad (3.32)$$

となり、 Q_1, P_1 だけの項 H_1 と、 Q_2, P_2 だけの項 H_2 に分離する。そのために、運動方程式も、

$$\frac{dQ_1}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_1} = \frac{\partial H_1}{\partial P_1} = \frac{P_1}{m}, \quad (3.33)$$

$$\frac{dP_1}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q_1} = -\frac{\partial H_1}{\partial Q_1} = -m\omega^2 Q_1, \quad (3.34)$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_2} = \frac{\partial H_2}{\partial P_2} = \frac{P_2}{m}, \quad (3.35)$$

$$\frac{dP_2}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q_2} = -\frac{\partial H_2}{\partial Q_2} = -m(\omega^2 + 2\Omega^2)Q_2. \quad (3.36)$$

のように、 Q_1, P_1 の式と Q_2, P_2 の式とが、完全に分離する。従って、 Q_1, P_1 と Q_2, P_2 は、お互いの運動にいつさい影響を及ぼさず、独立に運動する。さらに、これらの式を、1自由度の調和振動の式(3.15)、(3.16)と比べてみれば、 Q_1, P_1 は角周波数 ω で調和振動し、 Q_2, P_2 は角周波数 $\sqrt{\omega^2 + 2\Omega^2}$ で調和振動することも分かる。つまり、**独立な1自由度の調和振動子が2個あるだけなのだ**。

また、エネルギー保存則も、 H についての通常の

$$H(Q_1, Q_2, P_1, P_2) = E = \text{一定}, \quad (3.37)$$

即ち全エネルギー保存則、だけでなく、 H_1, H_2 についてもそれぞれ成り立つ：

$$H_1(Q_1, P_1) = E_1 = \text{一定}, \quad (3.38)$$

$$H_2(Q_2, P_2) = E_2 = \text{一定}, \quad (3.39)$$

⁴ q_1, p_1, q_2, p_2 から Q_1, P_1, Q_2, P_2 への変換は、解析力学で言う「正準変換」になっている。

もちろん、 $E = E_1 + E_2$ である。従って、相空間における軌道は、式 (3.37) で決まる等エネルギー面 $S(E)$ の中に限定されるだけでなく、式 (3.38), (3.39) で決まる面 $S_1(E_1), S_2(E_2)$ の中にもあるべし、という、より強い制限を受ける。

式 (3.37), (3.38), (3.39) は独立ではないので、独立な条件式は 2 本である。これは、自由度 f に等しい数だ。この系は、**自由度の数だけ (q, p の関数で、互いに独立な) 保存量がある系**になっているのだ。一般に (今考察しているような線形な力学系に限らず)、そのような系を、**可積分系 (integrable system)** と呼ぶ。保存量が (全) エネルギーしかない系であれば、軌道が保存則により閉じこめられる領域の次元は、式 (3.13) のように、 $2f - 1$ であった。ところが可積分系では、軌道が閉じこめられる領域の次元が、

$$\dim[\text{軌道が閉じこめられる領域}] = \dim \Gamma - f = 2f - f = f \quad (3.40)$$

のように、ずっと小さくなる (マクロ系は f が巨大だから $2f - 1$ との差は巨大である)。そのため、可積分系の運動は、そうでない系に比べると、ずっと単純になり、数学的な分析も容易になる。たとえば今の場合、もとの座標 q_1, q_2 の運動を知りたいければ、式 (3.26), (3.27) を逆に解いた、

$$q_1 = (Q_1 + Q_2)/\sqrt{2}, \quad (3.41)$$

$$q_2 = (Q_1 - Q_2)/\sqrt{2} \quad (3.42)$$

を用いて、 Q_1, Q_2 の運動を翻訳してやるだけでよい。 Q_1, Q_2 が独立に調和振動するのだから、 q_1, q_2 は、ただそれらをこの式に従って合成しただけのものになる。

一般に、 $f = 2$ のケースに限らず、つまり、**自由度の大小に無関係に、線形振動子はすべて可積分系**である。なぜなら、自由度 f の線形振動子の運動には、必ずうまい正準変数 $Q_1, P_1, \dots, Q_f, P_f$ が存在し、それで見れば、**独立な調和振動子が f 個あるだけ**になり、それぞれのエネルギーが保存することが言えるからだ⁵。もちろん、線形振動子以外にも様々な可積分系が知られているが、それらの具体例は以下の議論には不要なので割愛する。

問題 3.2 $H(Q_1, Q_2, P_1, P_2)$ を導け。

3.3.3 可積分系と熱力学

線形振動子では、運動方程式が解けて、解は \sin や \cos で書けた。一般には、運動方程式が解けても、その解が \sin や \cos で書けるとは限らず、もっと複雑な関数になるであろう。たとえば、無限級数で表された、見たこともない関数になるかもしれない。しかし、解が無級数にかければ、それで「解けた」ことになるのか？

そういうことを考えていくと、そもそも「運動方程式が解ける」をどのように定義したらいいか判らなくなってくる。そこで一般には、 f 個の運動の積分があること、つまり**可積分系であることを「解ける」の定義にするのが普通**である。従って、可積分系とは要するに、運動方程式が「解ける」系のことである。逆に言うと、可積分でない系では、運動方程式は解けない。

可積分系は、細かく分類されており、様々なタイプの可積分系がある。その中で、統計力学の基本原則を議論するときに重要になるのは、 **f 個の独立な保存量が全て相加変数になっているようなタイプの可積分系**である。そこで、以下では、そのタイプの可積分系を、単に**可積分系 (integrable system)** と呼ぶことにする。

たとえば、調和振動子や、古典自由粒子たちが堅い断熱の箱に入った系は、このタイプの可積分系である。後者についてそのことを見るのは簡単で、 i 番目の粒子の運動量の自乗を p_i^2 としたとき、その値は保存されるので、その多項式である

$$K_1 \equiv \sum_i p_i^2, K_2 \equiv \sum_i p_i^4, \dots, K_f \equiv \sum_i p_i^{2f} \quad (3.43)$$

がすべて、独立な相加的な保存量になっているからである⁶。これらの保存量は、マクロな物理量である。たとえば K_1/N は、ミクロな物理量をマクロなスケールで平均した平均値になっているからマクロな物理量であり、従ってそれにマクロな物理量 N をかけた K_1 も、やはりマクロな物理量である。 K_2 以下も同様。

従って、もしも 2 つの状態、 K_1, K_2, \dots, K_f のうちのどれかひとつでもマクロに異なる値を持つものがあれば、その 2 つの状態は、熱力学的に異なる状態である。そして、時間発展しても K_1, K_2, \dots, K_f の値は変わらないから、

⁵これは、振動波動や解析力学の教科書に解説されているように、数学的には「二次形式の対角化」という問題に帰着する。

⁶ちなみに、 $\sum_i p_i^{2f+2}, \sum_i p_i^{2f+4}, \dots$ は、これらとは独立ではない。なぜなら、(3.43) 式は p_i^2 の数と式の数とともに f 個で一致しているから、 K_1, K_2, \dots, K_f の値を一組決めれば、 $p_1^2, p_2^2, \dots, p_f^2$ の値も決まり、それによって $\sum_i p_i^{2f+2}, \sum_i p_i^{2f+4}, \dots$ の値も決まってしまうからだ。また、 $\sum_i p_i, \sum_i p_i^3, \dots$ は、箱の壁に当たって p_i の符号が変わるから保存量ではない。 $\sum_i |p_i|, \sum_i |p_i|^3, \dots$ は、保存されるが解析性が悪い。

その2つの状態は、ずっと熱力学的に異なる状態であり続ける。そのため、もしも熱力学の要請 I に従ってそれぞれが平衡状態に達したとしたら、異なる平衡状態になる。

従って、平衡状態を指定するマクロ変数には、 K_1, K_2, \dots, K_f (あるいはこれらの適当な組み合わせ) を全て採用する必要がある⁷。これは、「平衡状態が、 f とは無関係な個数の、少数の変数の値だけで決まり、初期状態の詳細とは無関係である」という事実と真っ向から対立する。

だからと言って、平衡状態を、もっと少数の変数、たとえば K_1, K_2, K_3 だけで指定しようとする、 K_1, K_2, K_3 の値は同じなのに、 K_4, K_5, \dots, K_f の値によりマクロに区別できる状態 (熱力学的に異なる状態) がたくさんあることになってしまい、やはり熱力学と矛盾する。

このように、**可積分系は熱力学の要請 (2.2 節) を満たせない**。 $t = 0$ にどんな状態にあったかという情報が、 f 個という膨大な数の保存量の値に刻み込まれて、いつまでも残ってしまうからだ。それゆえ、**実在する物理系は、どれも可積分系ではなく、運動方程式は解けない**と考えられている。やや皮肉に聞こえるかもしれないが、**運動方程式が解けないことこそが、熱力学という普遍的で強大な理論をもたらしているのだ**。

◆◆ 補足：熱力学と矛盾する状態の数

上で述べた事には、実は微妙な点もある。もしも、熱力学と矛盾するような状態が、実験的に用意するのが不可能だったり、あるいは、有限の確率では用意できるがその確率が熱力学極限でゼロになる、というような、無視できるほど希な状態であれば、熱力学との矛盾はなくなるからだ。

これをまともに論じようとする、**「そもそも、平衡化を論じるときに初期状態の範囲をどう制限するか、また、これらの状態をどのように勘定するか (たとえば、量子系の場合に、重ね合わせたら別の状態と勘定するのか)」**という問題が表に出てきて、かなり難しい議論になる。そこでここでは、次のことを指摘するにとどめよう。

状態の数は、古典力学では曖昧なので、正準量子化して量子力学で考える。すると、 K_1, K_2, \dots, K_f の値を定めた状態 (つまり、これらを表す演算子の同時固有状態) たちは、ヒルベルト空間の基底を成すことが言える。すなわち、任意の状態はそういう状態達の線形結合で表せる。この意味でそれらは、無視できるほど希な状態ではない。

3.4 非線形振動子

上述のように、線形振動子は、いくら自由度を増しても可積分系であり、従って、熱力学の要請を満たせない。では、非線形振動子ではどうか? この節では、非線形振動子について、線形の場合と比べてどこがどのように変わるのかを概説する。なお、厳密に書こうとすると紙数が大幅に足りないし、筆者は古典力学系の専門家でもないの、感じがつかめる程度の書き方にとどめる。以下の議論にはそれで十分だが、詳しいことを知りたい読者は、(力学ではなく) **力学系**の専門書などを参照されたい。

3.4.1 自由度 1 の非線形振動子

一般に、 $f = 1$ の古典力学系は、**エネルギー 1 個ですでに f 個の保存量があることになるので、全て可積分系である**。従って、たとえ運動方程式が非線形になろうとも、1 自由度系では、解が \sin や \cos にならないということ以外には、線形振動子との違いはたいして出てこない。

このことを具体的に見るために、調和振動子のハミルトニアン (3.14) に、正定数 λ を持つ 4 次の項が付け加わっているケースを考えよう：

$$H(q, p) = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{m\omega^2}{2}q^2 + \frac{\lambda}{4}q^4. \quad (3.44)$$

最後の 4 次の項が加わったせいで、等エネルギー面 $S(E)$ は q 軸方向に圧縮されるし (図④)，運動方程式は非線形になる：

$$\frac{dq}{dt} = \frac{p}{m}, \quad (3.45)$$

$$\frac{dp}{dt} = -m\omega^2q - \lambda q^3. \quad (3.46)$$

しかし、調和振動子の場合 ($\lambda = 0$) と比べて、 $q(t), p(t)$ の関数形や等エネルギー面 $S(E)$ の形は歪むものの、**状態を表す点が閉じた軌道をぐるぐる回る**、という主要な性質は同じである。

⁷古典自由粒子を考えているから、 K_1 はエネルギー $E = (1/2m)\sum_i p_i^2$ の定数倍である。つまり、実質的には E である。

このように、1自由度の古典力学系では、線形振動子との違いはたいして出てこない。それでは、自由度を増すとどうなるか？それを次節で述べる。

3.4.2 自由度が大きい非線形振動子

自由度があまり大きくないうちは、少しぐらいの大きさの非線形項では、 $S(E)$ の中の狭い部分領域に閉じこもっている軌道（線形振動子のときのような閉じた軌道とか、ドーナツのような領域内に閉じこめられた軌道など）がたくさん残る。つまり、線形振動子のときの面影が強く残る。それらを完全に消し去るには、自由度があまり大きくない系では、非線形項を大きくするしかない。

しかし、実在の物理系では、非線形項の大きさは、むやみに大きいわけではない。その代わり、マクロ系であれば、その自由度は巨大である。そこで、**非線形項の大きさを保ったまま自由度を増やしていったらどうなるか**を考えよう。

自由度をどんどん増やすと、 $S(E)$ の中の狭い部分領域に閉じこもっている軌道の割合はどんどん減る。そうして、十分大きな自由度を持つ系では、もはやそのような軌道の割合は圧倒的に少なくなる。つまり、 $S(E)$ の中のどの点を初期状態にしても、軌道が狭い部分領域に閉じこもってしまうことは、ほとんどなくなる。そうすると、相空間における軌道は決して交差しないのだから、状態を表す点の軌跡は、 $S(E)$ の中で、閉じもせず、他の軌道とも全く交差せず、しかしどの軌道も広い範囲に延びている、という曲線になる。となると、軌道たちが非常に複雑な曲線を描くことが想像できるだろう。これはもはや可積分系からかけ離れている。

要するに、実在の物理系では、必ず非線形項がある。系によってはその大きさはかなり小さいかもしれないが、自由度は巨大である。たとえ非線形項が小さくても、自由度が巨大であれば、系は可積分系からかけ離れている。古典力学系においては、このことが熱力学の要請を満たすための本質だと考えられている。

第4章 統計力学の基本原理解

本章では、まず、熱力学におけるエントロピーの自然な変数と平衡状態の対応を表す式 (2.12) を、マイクロ状態まで含む形に拡張する。次いで、熱力学の基本関係式 (2.11) をマイクロ系の物理学で計算できるようにする原理を与える。これらが、統計力学の基本原理解となる。ただし、量子系の詳しい扱いは後の章にまわす。また、ゆらぎの扱いとか、外場のある系に特有の微妙な問題の扱いも後の章にまわす。つまりこの章では、基本的には古典系を想定し（量子系だとしても難しいことを考えなくてもすむケースを想定し）、ゆらぎにはふみこまず、外場もないケースを想定して解説する。

4.1 孤立系か開放系か？

統計力学の考察を始めるにあたり、まず、考察の出発点として、孤立系を選ぶか開放系（孤立していない系）を選ぶかを考えよう。統計力学は、マクロ系の物理学である熱力学と、マイクロ系の物理学を繋ぐ理論体系であるから、その両方の都合を勘案する必要がある。

まず熱力学側から見ると、マクロ系の熱力学的性質に関する全ての知識を得るためには、2.1.5 節で述べたように、マクロ系を単純系に分割して考えて、個々の単純系の基本関係式を知ればよい。単純系の基本関係式は、その単純系が孤立していようとしまいと同じである（熱力学の要請 II-(ii)）。従って、熱力学側の都合としては、統計力学の出発点を孤立系にしようか開放系にしようか、どちらでも構わない。

一方、マイクロ系の物理学の側から見ると、力学や量子論の本来の適用対象は、孤立系である。もちろん、開放系の力学や量子論も存在するが、現代の物理学では、それらは、孤立系の理論から適当な近似の元に導かれる有効理論である。すなわち、まず、着目系と相互作用する外部系をことごとく含むような、巨大な系を考える。そうすれば、その巨大な系は、十分な精度で孤立系と見なせる。そこで、この巨大な系に孤立系の理論を適用する。そうすると、外部系を適当な近似の元に「消去」することにより、対象系だけに着目したときの実効的な理論を導くことができる。それが、開放系の力学や量子論なのである。

そのようにして導いた開放系の理論の特徴は、着目系のエネルギーが保存しなくなることである。それは単に、着目系から外部系へとエネルギーが移動しただけなのだが、着目系だけを見ていると、そのエネルギーが保存されないように見えるのである。そのわかりやすい具体例は、高校物理や応用の現場でよく使われる、摩擦力や（速度に比例する空気抵抗のような）抵抗力がある力学である。これらの力があると、着目系のエネルギーは保存しないが、それは、着目系（ボールなど）から、摩擦力や抵抗力を引き起こす源である外部系（床や空気など）へと、エネルギーが移動するからである。外部系まで含むような巨大な系を考えれば孤立系であり、孤立系には摩擦力や抵抗力はなく、エネルギーが保存される。

そういうわけで、力学や量子論の本来の適用対象は、あくまで孤立系なのである。従って、マイクロ系の物理学から見ると、統計力学の出発点は、孤立系にした方が都合が良い。

以上のことから、我々は、統計力学の出発点として、**孤立した単純系を考える**ことにする。もちろんこれは、統計力学の適用範囲に、何ら制限を課すものではない。力学や量子論と同様に、出発点は孤立系であっても、そこから出発して開放系も扱えるようになるからだ。

4.2 平衡状態とマイクロ状態の関係を与える要請

3.1 節で述べたように、同じ物理系でも、それを熱力学で記述すれば、ひとつの状態は小さな次元をもつ熱力学的状態空間の1点で表されるし、マイクロ物理学で記述すると、ひとつの状態は巨大な次元をもつ相空間の1点で表される。従って、熱力学で定義された平衡状態と、それをマイクロ物理学で記述したときの**マイクロ状態** (microstates) との対応は、**一対多対応**で、しかも「多」は**巨大な数になるはずだ** (図@)。しかも、それぞれのマイクロ状態は、時々刻々と、違うマイクロ状態へと変化（時間発展）している (図@)。それでも同じ平衡状態にとどまるのだから、**それらのうちのどのマイクロ状態も、100%の確率で、マクロに見ると同じ状態で時間変化もないわけだ**。熱力学を認めるならば、この事実を認めたことになる。このことに着目して、統計力学は次のような要請をおく。

まず、次のようなマイクロ状態の集合を考える¹：

定義：マイクロカノニカル集団

エントロピーの自然な変数 E, X_1, \dots, X_t の値が（相対的に無視できるゆらぎの範囲内で）等しいようなマイクロ状態を全て集めた集合を考え、**マイクロカノニカル集団** (microcanonical ensemble) と呼ぶ。当然ながら、この集合を作るとき、同じマイクロ状態を二重に取り込んだりはしない。本書では、この集合を $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ と記し、そこに含まれるマイクロ状態の数を $W(E, X_1, \dots, X_t)$ と記す。

マイクロ系の物理学として古典力学を採用した場合には、そのマイクロ状態（相空間の点）は連続無限個あるので、「二重に数えない」とか、(すぐ下に出てくる)「ひとつのマイクロ状態」やら「ほとんど確実に」などと言われても、本当は困ってしまう²。しかし、その問題は4.5節で解決するので、当面は気にしないでほしい。一方、量子力学では、集める状態の状態ベクトルが互いに直交するようにしておく、とだけ当面は考えておいて欲しい。それだけでも、僅しか変わらない（内積の絶対値が1に近い）状態と、まるで違う（直交している）状態の区別が付くので、古典力学よりもずっと明確だ。詳しい議論は@章で行う。

さて、 E, X_1, \dots, X_t の値だけを指定してマイクロ状態を集めたのだから、**マイクロカノニカル集団には、非平衡状態（たとえばマクロな流れがあるような状態）に対応するマイクロ状態も含まれることになる**。それにもかかわらず、統計力学では次の要請をする³：

要請 A₀： $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ と平衡状態の対応

孤立した単純系では、 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ の中から任意にひとつマイクロ状態を選び出したとき、それはほとんど確実に、その E, X_1, \dots, X_t で指定される平衡状態（に対応するマイクロ状態のひとつ）である。

ここに現れた「ほとんど確実に」という言葉を説明するために、まず「熱力学極限」を定義する。1.3.1節で触れたように、統計力学は漸近理論なので、 $V \rightarrow \infty$ の極限を考えたい。このとき、**Vを増やしてゆくことが、同じ平衡状態にある系を次々に合体していく、ということに相当するような極限をとりたい**。なぜなら、合体させる系がどれも同じ平衡状態にあれば、合体してもそれぞれの状態は全く変わらないから、物理的に最も自然な極限になるからだ。（もしも違う状態にある系を合体してしまったら、それぞれの状態は合体前と後とで変わってしまうから、どんな極限をとりたいのか曖昧になってしまう。）平衡状態はエントロピーの自然な変数で定まるのだから、そのような極限をとるためには、エントロピーの自然な変数 E, V, N, \dots を全て一緒に、同じ比率で大きくしてゆけばよい。つまり、エントロピーの自然な変数の密度 $E/V, N/V, \dots$ を一定に保って V を大きくすれば良い。このときもちろん、一方向にだけサイズを増してゆくような変なことはせずに、あらゆる方向に一樣に⁴大きくしてゆく。そういう極限を考える：

定義：熱力学極限

エントロピーの自然な変数の密度 E, X_1, \dots, X_t の比を一定にして、体積を（あらゆる方向に一樣に大きくしていった）無限大にする極限を、**熱力学極限** (thermodynamic limit) と呼ぶ。

本書ではいつも、 $V \rightarrow \infty$ の極限とは**熱力学極限**のことを指す。そして、要請 A₀ の「ほとんど確実に」とは、「熱力学極限で100%になる確率で」という意味である。言い換えると、「 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ から、運悪く、平衡状態に対応しないような状態を選んでしまう確率は、熱力学極限で0になる」という意味だ。これに、1.3.1節で復習した極限の意味をあてはめると、「 V を十分大きくすれば、確率はいくらかでも0に近づけられる」ということだ。式で書くと、

$$\frac{\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t) \text{ 中の } E, X_1, \dots, X_t \text{ で指定される平衡状態には対応しないマイクロ状態の数}}{W(E, X_1, \dots, X_t)} \rightarrow 0 \quad \text{as } V \rightarrow \infty \quad (E/V, X_1/V, \dots, X_t/V \text{ は固定}). \quad (4.1)$$

要するに、**非平衡状態に対応するマイクロ状態が、 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ に全く含まれないとしてしまったならば、それはあり得ない（非物理的な）仮定になってしまうが、そうではなくて、そういう状態は割合としては無視できるほど少ないですよ、だから任意にひとつの状態を選び出したときに**そういう状態に出会う確率はゼロ**ですよ、と仮定するわけだ⁵。**

¹microstate や microcanonical の、micro の部分の発音は、英語では「マイクロ」に近いが、micro をマイクロと和訳するのが伝統である。

²◆ 要するに、古典力学の範囲内では、状態の自然な測度 (measure) が決まらない。

³◆◆ 量子論では、マイクロカノニカル集団を表す密度演算子からひとつの純粋状態を選び出す作業には、古典論よりも大きな任意性がある。なぜなら、古典論と違って、密度演算子を純粋状態の組に分解する仕方が、一意的ではないからだ（拙著「量子論の基礎」2.5.3節参照）。ここでは、「適切に純粋状態の組に分解した上で、そこから任意にひとつ純粋状態を選び出したとき」としておく。詳しい議論は@章で行う。

⁴◆ 一樣にする必要もないのだが、一樣と限定しておかないと、 $V \rightarrow \infty$ で特異的になる図形に向かって大きくしてゆくような変なことを考える人が出てきそうなので、限定しておいた。

⁵これが self-consistent（理論や仮定が、その理論や仮定から導かれる結果と矛盾を起こさないこと）な要請であることは、最も単純な非平衡

ここで、「確率がゼロ」と「ひとつも無い」とは違うことに注意しよう。たとえば、 n 個の箱のうちの \sqrt{n} 個に飴を入れてあるとする。ひとつの箱に飴が入っている確率は $\sqrt{n}/n = 1/\sqrt{n}$ なので、 $n \rightarrow \infty$ でゼロになる。しかし、飴の入っている箱は確かにあるのだし、その数は $\sqrt{n} \rightarrow \infty$ だから「無数にある」のだ。

上記の要請と式 (2.12) とを合わせて図示すると、

$$\begin{array}{ccc}
 \text{平衡状態} & \implies & \text{無数のマイクロ状態} \\
 \downarrow \uparrow (\text{実質的に}) & & \uparrow \\
 E, X_1, \dots, X_t & & | \text{どれもほとんど確実に} \\
 \downarrow & & | \\
 \text{ens}(E, X_1, \dots, X_t) & \implies & \text{無数のマイクロ状態} \\
 & & (\text{非平衡状態も含む})
 \end{array} \tag{4.2}$$

従って、マクロ変数の平衡値 (1.1 節) について、

$$\text{マクロ変数の平衡値} = \text{ens}(E, X_1, \dots, X_t) \text{ におけるその変数の平均値} \tag{4.3}$$

が成り立つ。

この関係より、圧力や磁化のような、力学量であるマクロ変数については、それを力学で表しておいて、右辺を用いてその平均値を計算すれば、平衡値が求まることになる。例えば、圧力 P について、

$$\text{平衡状態における } P \text{ の値} = P \text{ を力学で表した量の } \text{ens}(E, X_1, \dots, X_t) \text{ における平均値} \tag{4.4}$$

という具合である。つまり、ミクロカノニカル集団を利用すれば、力学量であるようなマクロ変数の平衡値は、ミクロ系の物理学で、運動方程式を解くという困難な(不可能な)作業をすることなく、ただ状態を集めるだけで、計算できてしまうのだ!(エントロピーや温度のような、力学量でないマクロ変数の計算方法については、4.6 節で論ずる。)

$\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ における平均値を計算するということは、具体的には、 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ に属する全てのマイクロ状態に等しい確率を与えた⁶、次の分布で平均することになる：

——— 定義：ミクロカノニカル分布 ———

$\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ に属する全てのマイクロ状態に等しい確率を与えた確率分布を、**ミクロカノニカル分布 (micro-canonical distribution)** と呼ぶ。

たとえば古典力学の場合について言えば、相空間の中で、

$$(E, X_1, \dots, X_t) = \text{与えられた一組の値} \tag{4.5}$$

という条件を満たす点たちは、図@に示すような(曲面 $S(E)$ のそのまた内部に埋め込まれた)曲面を成すが、その上の一様な分布がミクロカノニカル分布である。

$\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ に含まれる個々のマイクロ状態は時間発展するが、 **$\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ やミクロカノニカル分布は時間変化しない**。なぜなら、まず、 E, X_1, \dots, X_t の値は、平衡状態を指定する変数の値なのだから、マクロな時間スケールにわたって変化しない(詳しくは@@節参照)。そして、 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ には、それぞれのマイクロ状態が時間発展した先のマイクロ状態も、あらかじめ含まれているため、 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ 全体としては変化せず、その上の一様分布であるミクロカノニカル分布も変化しないのだ(図@)。

さて、要請 A_0 を認めるならば、ミクロカノニカル分布は、平衡状態と「熱力学的に同じ状態」(2.1.4 節)になる⁷。そのことを要請 A と名付けよう：

——— 要請 A ：等重率の原理 ———

孤立した単純系の、エントロピーの自然な変数 E, X_1, \dots, X_t で指定される平衡状態は、ミクロカノニカル分布と、熱力学的に同じ状態になる。

後述のように、要請 A_0 よりもこの要請の方が何かと便利なので、**特に断らない限り、要請 A の方を採用すること**に状態である局所平衡状態(熱力学の基礎 3.5.6 節)については後に示す。

⁶要請 A_0 から明らかのように、実は等確率である必然性はなく、凸凹のある分布でもよい。しかし、あまりにも特異な分布(例えば非平衡状態でだけゼロでないような分布)ではダメである。そのような特異な分布を排除するためには、等確率にしておくのが安全かつ簡単だ。詳しい議論は@章。

⁷状態が確率的に分布したものになっていることを奇異に感じる読者もいるかもしれない。しかし、「量子論の基礎」2.5 節で説明しているように、量子論でも古典論でも、そういう**混合状態 (mixed state)**がある。ミクロカノニカル分布は、古典論でも量子論でも、混合状態の一種である。

する。そして、本書では、これを**等重率の原理** (principle of equal weights) と呼ぶことにする。「本書では」とわざわざ断ったのは、等重率の原理の具体的な表現の仕方や内容が、教科書によって異なるのが実情だからだ（その一例は、下の補足）。

ここまでの説明から明らかだと思うが、要請 A_0 からは等重率の原理（要請 A）が導けるが、逆に等重率の原理だけから要請 A_0 を導くことはできない（後述の要請 B などの助けが要る）。従って、**要請 A_0 の方が本質的な要請**であり、等重率の原理は、それを便利な形に変形して、質的には（要請 A_0 の内容の一部を失っているという点で）劣化させたものなのである⁸。これらの点を理解していなくても、応用上は困らないことも少なくない。しかし、基礎的・原理的な問題に関心がある読者は、注意を払うべきであるし、@章で述べるように、応用上も大きな違いをもたらすことがある。

なお、上で、 $V \rightarrow \infty$ を議論していることからわかるように、統計力学や熱力学では、サイズが異なる系の状態を集めた一群の状態たち (a family⁹ of states of systems of different sizes) を常に念頭において議論している。熱力学で言えばそれは、 $S = S(E, V, N)$ のような基本関係式の内容は、全てエントロピー密度に関する関係式 $s = s(u, v)$ が背負っている、という事実（「熱力学の基礎」5.7 節）に端的に表れている。

4.3 等重率の原理の様々な利点

上述のように、等重率の原理の最大の利点は、運動方程式を解くという困難な作業をする必要がなく、ただ条件に当てはまるマイクロ状態を集めるだけで、マクロ変数の平衡値が計算できてしまうことにある。しかし、それ以外にも様々な利点があるので説明しておこう。

平衡状態の性質を計算する別の方法として、 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ に属するマイクロ状態の中から、ひとつを代表として選んで、その状態のマクロな性質を計算してもよい。そのようにしても、**要請 A_0 より、ほとんど確実に**

$$\begin{aligned} & \text{マクロ変数の平衡値} \\ & = \text{ens}(E, X_1, \dots, X_t) \text{ から任意に選んだひとつの状態におけるその変数の値} \end{aligned} \quad (4.6)$$

となる。しかしその場合は、平衡状態に対応しないような例外的なマイクロ状態を（選び出す仕方に何か大きな偏りがあって）代表に選んでしまわないように気を遣う必要があるし、マイクロ状態が時々刻々変化する（時間発展する）のが煩わしくなることもある。（もちろんそれでも、マクロ変数の値の計算結果は（マクロに見て）一定になるのだが。）

それに対して、 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ を用いて計算するのであれば、まず、**どれを代表に選ぶか気を遣う必要がない**。 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ 全体で平均することにより、例外的な状態からの寄与は無視できるほど小さくなる（熱力学極限で寄与が消える）からだ。さらに、前述のように $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ は時間変化しないから、時間発展に煩わされることもない。

等重率の原理には、より実用的な利点もある。6.2 節で述べるように、いったん平衡状態になった後では、可積分系のモデル（たとえば、相互作用のないモデル）で近似して計算を行うということがよく行われる。可積分な古典力学系では、相空間内の軌道が狭い領域に閉じこめられてしまうために、ひとつの状態を代表して計算したらとんでもない結果になることが起こりうる。ところがマイクロカノニカル分布では、マイクロカノニカル集団全域にわたって一様に平均するので、この問題が表に出なくなる。そのために、**マイクロカノニカル分布で計算すれば、可積分系でもまともな結果が出る**ことが多いのである。

要するに、平衡状態をマイクロ物理学で表現したものに何を採用しようが、それらが熱力学的に同じ平衡状態であれば、マクロな予言は同じである。従って、**実際の平衡状態がどんなマイクロ状態なのかは気にする必要がない**。だから、 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ を採用して計算しておけば十分だし、そうすることによって煩わしい問題も素通りできて楽だ、というわけだ。ただし、ひとつの代表点を用いて計算した方が楽になる場合もあり得るので、どれが本当に楽かはケースバイケースである。

◆◆ 補足：実際の平衡状態は？

以上の説明からわかるように、等重率の原理が言うような $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ 上の一様分布が、孤立した単純系の平衡状態の唯一無二の表現というわけではない（詳しくは@章）。マクロには同じ結果を与えるような、様々な表現

⁸それにもかかわらず、要請 A があたかも必然であるかのように「導出」してみせている教科書も少なくない。その論理の根本的な欠陥は、対象とする物理量をマクロ変数に限定していないことである。

⁹この意味の family を、日本語でなんと訳すべきか？ここでは「一群」としたが、よい訳語を募集！

が可能なのである。どうせ同じ結果が得られるのだから、「どれが本当の、平衡状態をミクロ物理学で表現したものか？」ということ悩む必要はない。

しかし、どれが本物かを知りたくなるのも無理はない。詳しくは@章で解説するが、実はそれは平衡状態の用意の仕方に依る。その中で、ちょうどミクロカノニカル分布が実現されると期待できるケースがある。それは、ミクロ変数の値は一切制御も測定もしないでエントロピーの自然な変数の値だけを制御・測定して平衡状態を用意した場合である。等重率の原理の英語名である「equal a priori probability postulate」は、むしろそういう場合を想定している命名であるが、今日では、単に要請 A のような内容を等重率の原理と呼ぶことが多い。

4.4 状態の数え方と確率 — 状態が離散的な場合

4.8 節で紹介する例や、後に解説する（有限体積の）量子系の場合には、ミクロ状態を 1 個 2 個…と数えることができる。つまり、適当な離散変数（整数のよようにとびとびの値をとる変数）で状態をラベル付けすることができる。この節では、その離散変数を λ と記そう。これは、ひとつの離散変数だと考えても良いし、複数の離散変数の組だと思っても良い¹⁰。そして、 λ で指定されるミクロ状態を Ψ_λ と記す。 Ψ_λ を具体的に数式で表現する仕方は、系によって異なるが、この節の議論では、 Ψ_λ の具体的な表現は使わないので、表現の違いは気にする必要がない¹¹。

すると、 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ に含まれるミクロ状態の数は、

$$W(E, X_1, \dots, X_t) = \sum_{\lambda \text{ s.t. } \Psi_\lambda \in \text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)} 1 \quad (4.7)$$

である。この和の意味は、「 Ψ_λ が $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ に含まれるような λ について和をとれ」ということである（s.t. は such that の略）。また、ミクロカノニカル分布における状態 Ψ_λ の確率を $\Theta(\lambda)$ と記すと、それはもちろん、確率の総和が 1 になるように、規格化（normalization）

$$\sum_{\lambda} \Theta(\lambda) = 1 \quad (4.8)$$

されている。すると、 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ に含まれる状態は全て等確率とするのだから、 $\Theta(\lambda)$ は単純に

$$\Theta(\lambda) = \begin{cases} \frac{1}{W(E, X_1, \dots, X_t)} & \text{when } \Psi_\lambda \in \text{ens}(E, X_1, \dots, X_t), \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (4.9)$$

となる。要請 A によれば、孤立した単純系の (E, X_1, \dots, X_t) で指定される平衡状態は、状態 Ψ_λ がこの確率で含まれる状態になっているとみなして構わないわけだ。

この結果の簡単な応用例を記そう。マクロな物理量 A が、たとえば圧力や磁化のように、ミクロな理論の力学変数（量子論では可観測量）で表せるとする¹²。そして、状態 Ψ_λ において A は A_λ という値（量子系なら量子力学的期待値）を持つとする。すると、 A の平衡値は、ゆらぐ値の平均値であることを強調するために $\langle A \rangle$ と書くと、式 (1.10) より、

$$\langle A \rangle = \sum_{\lambda} A_\lambda \Theta(\lambda) \quad (4.10)$$

$$= \frac{1}{W(E, X_1, \dots, X_t)} \sum_{\lambda \text{ s.t. } \Psi_\lambda \in \text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)} A_\lambda \quad (4.11)$$

と計算できる¹³。

¹⁰ 複数の離散変数の組はひとつの離散変数で表すことができるから、これは当たり前なのだが、念のために注意した。

¹¹ たとえば、系が量子系で、量子論に演算子形式を採用したら、 Ψ_λ は状態ベクトルで表現されるが、4.8 節で紹介する例では、古典系なのでそうではない。しかし、いずれにせよ、本節の議論はそのまま適用できる。

¹² 空間平均や時間平均は、必要ならばとる。ただし、ほとんどの場合、ミクロカノニカル分布で平均すれば空間平均や時間平均をしたのと同様の効果があるので、ミクロカノニカル分布を使う限りは、空間平均や時間平均は不要になる。

¹³ 前に注意したように、右辺の和において、 A_λ はほとんど全ての λ について、マクロに見て同じ値をとる。それをわざわざこのような期待値として計算するのは、前にも述べたように、その方が何かと楽だからだ。

4.5 状態の数え方と確率 — 状態が連続的な場合

古典力学系では、状態は (q, p) で指定されるが、これは $(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$ の略記であった。いずれの変数も連続変数だから、何らかの数え方を指定しない限り、状態を 1 個 2 個…と数えることはできない¹⁴。この点を考察しよう。

古典力学の範囲内でいくら考えても数え方は決まりはしないので、次の事実に着目する。ミクロ系は、精度を上げて測れば、実は量子力学に従っていることが見えてくる。量子力学には、「量子論の基礎」の第 8 章で詳説したように）どうやっても古典論では記述できない状態もあれば、(ある程度粗い精度で測る限りは) 古典力学の予言と一致する状態もある。後者の状態を、**準古典的な状態**と呼ぶ。ミクロな古典力学系というのは実は、準古典的な状態を、我々が(簡単のために)古典力学で扱っているものなのである。

そこで、古典力学における状態数を、**準古典的な状態にあるような系については量子力学の状態数と一致するよう**に定義しよう。そうすれば、準古典的な状態にあるひとつの系を(こちらの都合で)古典力学で記述するか量子力学で記述するかで物理的な結果が変わってしまうような不都合がなく、好ましい。

なお、準古典的な状態にない系については、そもそも古典論では記述できないわけだから、以下で定義した仕方で古典論で状態数を数えても、まともな結果は得られない。しかし、そもそもそういう系は量子論で扱うしかないのだから、古典力学で状態数をどう定義するかを考える必要はない。

量子力学によると、古典力学の相空間の中の体積 $(2\pi\hbar)^f$ ごとに 1 個ずつ、準古典的な状態が対応する(問題 4.1, 問題 4.2 参照)。ただし、 \hbar はプランク定数 h ($\simeq 6.63 \times 10^{-34}$ Js) を 2π で割り算したもので、量子論の基本定数である：

$$\hbar \equiv h/2\pi \simeq 1.05 \times 10^{-34} \text{Js}. \quad (4.12)$$

従って、相空間の中の

$$dq_1 \cdots dq_f dp_1 \cdots dp_f \quad (\text{これを } dqdp \text{ と記す}) \quad (4.13)$$

なる体積を持つ微小領域の中には、

$$\frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^f} \quad (4.14)$$

だけの個数の、準古典的な状態が含まれることになる。これをそのまま、**古典力学における状態の個数**として採用する。

こうして、 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ に含まれるミクロ状態の数は、

$$W(E, X_1, \dots, X_t) = \int_{(q,p) \in \text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)} \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^f} \quad (4.15)$$

で与えられる。ただし、右辺の積分は、

$$\int \cdots \int_{(q,p) \in \text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)} \frac{dq_1 dp_1}{2\pi\hbar} \cdots \frac{dq_f dp_f}{2\pi\hbar} \quad (4.16)$$

という、 $(q, p) \in \text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ なる領域の上での、 $2f$ 重の積分の略記である。

式(4.15)と式(4.7)とを比べればわかるように、離散的なときの λ についての和が、連続的なときには、 $1/(2\pi\hbar)^f$ をかけて積分することに対応する：

$$\sum_{\lambda} \longleftrightarrow \int \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^f} \quad (4.17)$$

このため、相空間を考えるときには、常に、 $dqdp$ に $1/(2\pi\hbar)^f$ という因子を付加して、 $dqdp/(2\pi\hbar)^f$ (1 自由度あたりでは、式(4.16)のように $dq_j dp_j/2\pi\hbar$) という無次元量(単位のない量)をひとかたまりのように考えておくと便利である。

これで個数は勘定できたので、次は確率だ。相空間の中の点 (q, p) の周りの、体積が $dqdp$ なる微小な矩形領域

$$[q_1, q_1 + dq_1), \dots, [q_f, q_f + dq_f), [p_1, p_1 + dp_1), \dots, [p_f, p_f + dp_f) \quad (4.18)$$

を考える。これを $[q, q + dq), [p, p + dp)$ と略記する。この領域には $dqdp/(2\pi\hbar)^f$ 個の状態が含まれるが、それらの確率(つまり、それらの状態のうちのいづれかが平衡状態に含まれる確率)を $\Theta([q, q + dq), [p, p + dp))$ とする。ミクロカ

¹⁴ 数学的に言うと、なんらかの測度(measure)を入れる必要がある、ということ。ただ、以下で見るようにきわめて単純な測度なので、わざわざ測度論を持ち出すほどのこともなく、高校数学の知識で足りる。

ノニカル分布では、式 (4.9) からわかるように、 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ に含まれる状態は全て等しい確率 $1/W(E, X_1, \dots, X_t)$ を持つのだから、単純に

$$\Theta([q, q + dq], [p, p + dp]) = \begin{cases} \frac{1}{W(E, X_1, \dots, X_t)} \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^f} & \text{when } (q, p) \in \text{ens}(E, X_1, \dots, X_t), \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (4.19)$$

である。要請 A によれば、孤立した単純系の (E, X_1, \dots, X_t) で指定される平衡状態は、領域 $[q, q + dq], [p, p + dp]$ 内の状態がこの確率で含まれるものになっているとみなしてよいわけだ。

上の結果を見やすくするために、分布関数 (distribution function) と呼ばれる、次式で定義される関数 $\theta(q, p)$ を導入しよう¹⁵：

$$\Theta([q, q + dq], [p, p + dp]) = \theta(q, p) \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^f}. \quad (4.20)$$

マクロな物理量 A が、古典力学では q, p の関数 $A(q, p)$ で表せるとき、 A の平衡値は (期待値であることを強調するために $\langle A \rangle$ と書くと)、式 (1.10), (4.17), (4.20) より、

$$\langle A \rangle = \int A(q, p) \theta(q, p) \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^f} \quad (4.21)$$

にて計算できる。また、(この表式で $A(q, p) = 1$ とおいてもわかるが) 確率の総和が 1 であることに対応して、分布関数は規格化 (normalization) されている：

$$\int \theta(q, p) \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^f} = 1. \quad (4.22)$$

今考えているミクロカノニカル分布では、式 (4.19) と式 (4.20) とを見比べると、

$$\theta(q, p) = \begin{cases} \frac{1}{W(E, X_1, \dots, X_t)} & \text{when } (q, p) \in \text{ens}(E, X_1, \dots, X_t), \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (4.23)$$

という単純な分布関数になっていることがわかる。従って、式 (4.21) より、

$$\langle A \rangle = \frac{1}{W(E, X_1, \dots, X_t)} \int_{(q,p) \in \text{ens}(E, V, N)} A(q, p) \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^f}. \quad (4.24)$$

例 4.1 質量 m の古典粒子系の全運動エネルギー

$$K \equiv \sum_{j=1}^f \frac{p_j^2}{2m} \quad (4.25)$$

はマクロ変数であるから、その平衡値は式 (4.24) で計算できる：

$$\langle K \rangle = \frac{1}{W(E, X_1, \dots, X_t)} \int_{(q,p) \in \text{ens}(E, V, N)} \left(\sum_{j=1}^f \frac{p_j^2}{2m} \right) \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^f}. \quad (4.26)$$

これの (他の分布を使って求めた) 計算結果は、9.1 節で与える。

問題 4.1 1次元空間を運動する自由粒子 (したがって $f = 1$) について、相空間の中の体積 $2\pi\hbar$ ごとに 1 個ずつ、量子力学のエネルギー固有状態が対応することを示せ。

この問題の帰結：自由粒子のエネルギー固有状態は、位置を測定したときの確率密度がいたるところ一定なので、準古典的な状態とは言い難い。しかし、これらを重ね合わせて適当な波束状態を作ると、それらは準古典的な状態になる。線形独立な波束状態の数はエネルギー固有状態の数と一致するので¹⁶、 $2\pi\hbar$ ごとに 1 個ずつ準古典的な状態が対応することが示せたことになる。

¹⁵これは、確率論における確率密度の $(2\pi\hbar)^f$ 倍になっている。

¹⁶波束状態は互いに直交しないので、状態の数を勘定するのは少し面倒だ。しかし、エネルギー固有状態たちが完全系を成すのと同様に、波束状態たちも完全系を成すので、独立な状態の数は同じだと判る。

問題 4.2 自由度 f の粒子系を、正準量子化（「量子論の基礎」4.2 節）により、量子力学で扱う。粒子間に相互作用はあってもよい。不確定性関係（「量子論の基礎」3.19 節）

$$\delta q_j \delta p_j \geq \hbar/2 \quad (j = 1, 2, \dots, f) \quad (4.27)$$

を用いることにより、 κ を 1 の程度の大きさの定数として、 $(\kappa\hbar)^f$ ごとに 1 個ずつ量子状態があることを示せ。また、これだと $(2\pi\hbar)^f$ ごとに 1 個ずつというのとは $(2\pi/\kappa)^f$ 倍程度の違いが出てしまうが、その違いは、次節で説明するボルツマンの関係式を用いて計算したエントロピーに付加的な定数項を加えるだけである（ゆえに問題にならない）ことを示せ。

この問題の帰結: この問題により、不確定性関係という普遍的な関係式から、系の詳細に依らずに状態の数が $dqdp/(\kappa\hbar)^f$ であることが言えた。これは未知定数 κ を含むが、その値が重要でないことも言えた。また、ひとたびこの結果を得た後は、 κ の値はモデルの詳細に依らないはずだから、ひとつのモデルである問題 4.1 の結果と照らし合わせて、 $\kappa = 2\pi$ であることを同定することができる。こうして、式 (4.14) の数え方が順当であることが示せた¹⁷。

4.6 基本関係式の計算手段を与える要請

2.1.1 節で述べたように、熱力学の対象となるマクロ変数には、全エネルギーや磁化のような、ミクロ物理量の総和や平均になっている、いわゆる**力学変数** (dynamical variable) もあれば、エントロピー S や温度 T などの、ミクロ物理学には登場しない、熱力学特有の物理量もある。後者を、**非力学変数** (nonmechanical variable) とか**純熱力学変数** (genuine thermodynamic variable) と呼ぶ。熱力学の著しい特徴は、**純熱力学変数を理論に含むこと**である¹⁸。そのため、基本関係式も、どの表示であれ、必ず純熱力学変数を含んでいる。

ところが、我々が得た公式 (4.3) で計算できるのは、力学変数であるようなマクロ変数だけである。従って、**要請 A (等重率の原理)** だけでは、**基本関係式をミクロな物理学から計算することはできない**。そこで本節では、要請 A と熱力学を用いて、エントロピーをミクロな物理学から計算する公式を推測する。この推測により得られた公式を、統計力学の要請 B として採用する。

図 4.1 のように、1 つの孤立した単純系を（頭の中で仮想的に）部分系 1 と 2 に分割して考えて、複合系 1+2 であるとみなす。実際には壁はないのだが、エネルギーも粒子も通し自由に動ける壁がある、とみなすわけだ。だから、複合系も部分系も、全て単純系になっている。このときに、部分系 1 と 2 の間の平衡が達成されて、複合系が平衡状態になるための条件を書き下してみる。

以下の議論で必要になるのは、エネルギーに関する平衡条件だけなので、エントロピーの自然な変数のうち、 E 以外の変数は、最初から平衡値を代入してしまい、(4.28) から (4.34) までの式からは省略する。部分系における値は、添え字 (1), (2) を付す。また、計算を簡単にするために、状態は離散的だとし、ゆえにエネルギーも離散的な値をとるとする。

要請 A によると、全系は、エネルギーが $E = E^{(1)} + E^{(2)}$ のミクロカノニカル分布をしていると見なせる。ここで、 E の値は与えられているが、 $E^{(1)}, E^{(2)}$ の値は未知（これから求める）である。全系の、可能な状態数（ミクロカノニカル集団の元の数）は、式 (4.7) で与えられるが、これは、系 1, 2 の体積 $V^{(1)}, V^{(2)}$ が十分大きければ、それぞれの部分系が孤立しているときの状態数 $W^{(1)}(E^{(1)}), W^{(2)}(E^{(2)})$ を用いて、よい精度（両辺の対数の差が $\sum_i o(V^{(i)})$ に収まるような精度）で

$$W(E) = \sum_{E^{(1)}} W^{(1)}(E^{(1)}) W^{(2)}(E - E^{(1)}) \quad (4.28)$$

と表せるだろう。この関係式は（「熱力学の基礎」2.9 節で述べた、粒子間の相互作用が短距離力しか効かないという）もっともらしい仮定の下で、よい精度で成り立つと期待できる。ただ、ここでは要請 B を推測するのが目的なのだから、この関係式を証明する必要はなく、成り立つとしてそれでどうなるかを考えれば十分である¹⁹。

これだけの数のミクロ状態の中で、 $E^{(1)}$ が特定の値を持っているようなミクロ状態の割合（等重率の原理によれば、それはそのまま確率になる） $\Theta^{(1)}(E^{(1)})$ は、

$$\Theta^{(1)}(E^{(1)}) = \frac{W^{(1)}(E^{(1)}) W^{(2)}(E - E^{(1)})}{W(E)} \quad (4.29)$$

¹⁷♣ この結果を導くのに、前期量子論における Bohr-Zommerfeld の量子化条件を用いるのが伝統である。しかし、その量子化条件は、相空間の軌道が閉じているケースにしか使えないので、非可積分系であるマクロ系に用いるのは、論理的とは言いかねる。

¹⁸♣ 拙著「熱力学の基礎」では、ただひとつだけ、エントロピーという純熱力学変数を理論の出発点（熱力学の要請 II）に導入することにより、他の純熱力学変数は単なる微係数として導入した。このように、必要最小限の純熱力学変数は、実はエントロピーだけである。

¹⁹♣ この関係式は、ひとたび要請 B を認めた後は、熱力学・統計力学がミクロ物理学に要求すること（次章）のひとつになる。

である。この $\Theta^{(1)}(E^{(1)})$ の値を (E の値が与えられているときに) 最大にする $E^{(1)}$ の値 $E_*^{(1)}$ を求めよう。それには、($W^{(1)}, W^{(2)}, W$ が全て正であるから) 対数をとった

$$\ln \Theta^{(1)}(E^{(1)}) = \ln W^{(1)}(E^{(1)}) + \ln W^{(2)}(E - E^{(1)}) - \ln W(E) \quad (4.30)$$

を最大にする $E^{(1)}$ の値を求めればよい。それは、微係数²⁰

$$\frac{\partial}{\partial E^{(1)}} \ln \Theta^{(1)}(E^{(1)}) = \frac{\partial}{\partial E^{(1)}} \ln W^{(1)}(E^{(1)}) + \frac{\partial}{\partial E^{(1)}} \ln W^{(2)}(E - E^{(1)}) \quad (4.31)$$

をゼロとおいた式の解である。 $\frac{\partial}{\partial E^{(1)}} \ln W^{(2)}(E - E^{(1)}) = -\frac{\partial}{\partial E^{(2)}} \ln W^{(2)}(E^{(2)})$ であるから、結局

$$\frac{\partial}{\partial E^{(1)}} \ln W^{(1)}(E^{(1)}) = \frac{\partial}{\partial E^{(2)}} \ln W^{(2)}(E^{(2)}) \quad (4.32)$$

の解が $E_*^{(1)}$ である。ところで、 $V^{(1)}, V^{(2)}$ が十分大きければ、平衡値のまわりのゆらぎは相対的に無視できるほど小さいのだから²¹、 $\Theta^{(1)}(E^{(1)})$ の値を最大にする $E^{(1)}$ の値 $E_*^{(1)}$ は、十分な精度で平衡値と見なすことができる。従って、式 (4.32) は、 $E^{(1)}$ の平衡値が満たすべき式とも見なせる。

一方、熱力学によると（「熱力学の基礎」8.2節）、 $E^{(1)}$ の平衡値を求める式は、

$$\frac{\partial}{\partial E^{(1)}} S^{(1)}(E^{(1)}) = \frac{\partial}{\partial E^{(2)}} S^{(2)}(E^{(2)}) \quad (4.33)$$

であった。両辺とも逆温度 $B (= 1/T)$ であるから、これは単純に、

$$B^{(1)}(E^{(1)}) = B^{(2)}(E^{(2)}) \quad (4.34)$$

を意味する。つまり、熱の交換が可能な2つの系が平衡になるためには逆温度が（従って温度が）等しくないといけない、ということを行っているのであった。

エントロピーの自然な変数 E, X_1, X_2, \dots のうち、 E の代わりに他の変数に着目しても、同様のことが言える。つまり、 E の代わりに X_k ($k = 1, 2, \dots$) に着目すれば、式 (4.32), (4.33) それぞれに対応して、

$$\frac{\partial}{\partial X_k^{(1)}} \ln W^{(1)}(X_k^{(1)}) = \frac{\partial}{\partial X_k^{(2)}} \ln W^{(2)}(X_k^{(2)}), \quad (4.35)$$

$$\frac{\partial}{\partial X_k^{(1)}} S^{(1)}(X_k^{(1)}) = \frac{\partial}{\partial X_k^{(2)}} S^{(2)}(X_k^{(2)}) \quad (4.36)$$

が、 X_k の平衡値において成り立つことが言える。（ X_k 以外の変数は、最初から平衡値が代入してあるとして省略した。）

さて、式 (4.32) と (4.33)、式 (4.35) と (4.36) を見比べる。いずれも、エントロピーの自然な変数の平衡値が満たすべき式である。 $\ln W$ の条件と S の条件が整合するためには、

$$S^{(i)} = \text{比例定数} \times \ln W^{(i)} + \text{付加定数} \quad (i = 1, 2) \quad (4.37)$$

であればよい。付加定数は、どう選んでもエントロピーの原点を変えるだけだから、ゼロに選ぼう。比例定数の方は、どう選んでもエントロピーや温度の単位が変わるだけで本質は変わらないが、単位系を熱力学と合わせておくと便利である。そのためには、この比例定数を、**ボルツマン定数**と呼ばれる定数

$$k_B \simeq 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (4.38)$$

に選べばよい²²。そのことは、理想気体などの簡単な系について、式 (4.37) の両辺を計算して比較してみればわかる（6章参照）。さらに、式 (4.37) は任意の単純系に成り立つべきだから、もはや部分系の添え字 (i) も省くことにする。こうして、

$$S = k_B \ln W \quad (4.39)$$

という**ボルツマンの関係式**（「ボルツマンの公式」「ボルツマンの原理」とも呼ばれる）を得ることができた。

ただし、上記の導出の途中で、「 $V^{(i)}$ が十分に大きいときに十分な精度で成り立つ」という等式を何度か用いた。このため、この等式は正確には、($E/V, N/V$ を一定に保って V を増してゆくとときに) $V \rightarrow \infty$ （熱力学極限）で漸近的

²⁰ 離散変数で微分するのは奇異に感じるかもしれないが、4.7節で説明するように、マクロ変数の場合には問題ない。

²¹ もしもそうでなかったら、 $E^{(1)}$ の平均値や平衡値と、確率分布がピークを持つ場所 $E_*^{(1)}$ とは、一致するとは限らない。

²² ♣ 通常使われる単位系である SI では、このような中途半端な数字になるが、理論物理では $k_B = 1$ になる単位系を用いるのですっきりする。

に成りたつ等式であり、 $o(V)$ の項は無視されている（詳しくは次節）．上記の関係式にこの考察を加えたものを、要請 B に採用する：

要請 B : ボルツマンの関係式

E, X_1, \dots, X_t をエントロピーの自然な変数とする単純系では、熱力学極限で、 $k_B \ln W(E, X_1, \dots, X_t)$ が熱力学のエントロピー $S(E, X_1, \dots, X_t)$ に漸近する：

$$S(E, X_1, \dots, X_t) = k_B \ln W(E, X_1, \dots, X_t) + o(V). \quad (4.40)$$

これにより、ミクロな物理学から、単純系の基本関係式 (2.11) を計算することができる．そうすると、あとは熱力学を用いて、任意の複合系の熱力学的性質が、全て予言できるのである．

なお、これらの公式の $o(V)$ は、しばしば省略される．本書でも、以後はしばしば省略することがある．

4.7 熱力学関数は漸近形

要請 B の $o(V)$ の意味を、エントロピーの自然な変数が E, V, N の場合を例にとって詳しく説明しよう．

この節では、区別を明確にするために、熱力学のエントロピーを S_{TD} 、ボルツマンの関係式の $k_B \ln W$ を S_{SM} と記そう：

$$S_{\text{SM}}(E, V, N) \equiv k_B \ln W(E, V, N) \quad (4.41)$$

要請 B は、両者の違いが高々 $o(V)$ に過ぎないことを主張している：

$$S_{\text{TD}}(E, V, N) = S_{\text{SM}}(E, V, N) + o(V). \quad (4.42)$$

熱力学によると（「熱力学の基礎」定理 4.3）， $S_{\text{TD}}(E, V, N)$ は、エントロピー密度 $s(E/V, N/V)$ を用いて、

$$S_{\text{TD}}(E, V, N) = V s(E/V, N/V) \quad (4.43)$$

のように表せる．熱力学極限でこれに漸近する関数は、

$$V s(E/V, N/V) + o(V) \quad (4.44)$$

のように振る舞う関数であれば何でもよい．そのような関数から、 $(E/V, N/V)$ を一定に保ったまま V を大きくしたときに $o(V)$ のように振る舞う項は無視して $O(V)$ のように振る舞う項を抜き出せば、 $S_{\text{TD}}(E, V, N)$ が求まる．式 (4.42) を見れば分かるように、要請 B は、 $S_{\text{SM}}(E, V, N)$ がまさにそのような関数のひとつになっている、と言っているのである．つまり、 $S_{\text{SM}}(E, V, N)$ の熱力学極限における漸近形が $S_{\text{TD}}(E, V, N)$ になる；

$$S_{\text{SM}}(E, V, N) \sim S_{\text{TD}}(E, V, N) \quad \text{for 熱力学極限} \quad (4.45)$$

というのが要請 B なのだ．1.3.3 節で説明したように、これは、必ずしも $S_{\text{SM}} \rightarrow S_{\text{TD}}$ を意味しない．圧倒的に大きい部分 ($O(V)$ の項) が両者で一致する、という意味なのである．

具体的に「 $O(V)$ のように振る舞う項を抜き出す」仕方は色々ある．実用的なやり方は、以後に出てくる実例で自然に身につくと思う．そこで、ここでは数学的に最も明確な仕方を書くことにする．それは、

$$u \equiv E/V, n \equiv N/V \quad (4.46)$$

とにおいて、 u, n を好きな値に固定し、

$$s(u, n) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{S_{\text{SM}}(Vu, V, Vn)}{V} \quad (4.47)$$

にてエントロピー密度を求め、それを式 (4.43) に代入することである．つまり、極限をとる V と、自由に値を代入する変数 V とを、きちんと区別して書くと、

$$S_{\text{TD}}(E, V, N) = V \lim_{V' \rightarrow \infty} \frac{S_{\text{SM}}(V'u, V', V'n)}{V'}. \quad (u = E/V, n = N/V) \quad (4.48)$$

これらの表式のように、示量変数の密度 u, n, \dots を有限にとどめておいて $V \rightarrow \infty$ とする極限が、熱力学極限 (thermodynamic limit) であった．

なお、以上の議論からわかるように、本書で $O(V)$ とか $o(V)$ とか書いているのは、 $E/V, N/V$ を一定に保って V を増してゆくときにどのように振る舞うか、であるから、要するに、 E, V, N を一様に（比を一定に保って）増してゆくときの振る舞いを述べている。従って、 $O(V)$ を $O(N)$ とか $O(E)$ と書いてもいいし、 $o(V)$ を $o(N)$ とか $o(E)$ と書いてもいい。以後、そのあたりは臨機応変に書くことにする。

また、以上の関係を利用して、たとえミクロ物理学では E や N が離散的になる系であっても、 E や N を連続変数と見なして微分したり積分したりできるようになる。というのは、熱力学極限では u, n は連続になるので、 $s(u, n)$ は u, n の連続値について定義できている。その $s(u, n)$ を用いて、

$$S_{TD}(E, V, N) = V s(u, n) \quad (E = Vu, N = Vn) \quad (4.49)$$

と書いてみると、これは E, N の連続値について定義できている。従って、微分したり積分したりできる（詳しくは、「熱力学の基礎」5.7節）。統計力学では、直接的には $S_{SM}(E, V, N)$ の方を計算するわけだが、最後にはその $O(V)$ の項だけ抜き出して $S_{TD}(E, V, N)$ を得るのが目的だから、 $S_{SM}(E, V, N)$ を計算する段階から、 E, N を連続変数とみなして微分したり積分したりして構わない。状態数 $W(E, V, N)$ や、後に説明する分配関数 $Z(T, V, N)$ などの計算でも、最後にはその対数をとって、さらに $O(V)$ の項だけ抜き出して、熱力学関数を得る。だから、 $W(E, V, N), Z(T, V, N)$ を計算する段階から、引数を連続変数とみなして微分したり積分したりして構わないわけだ。

◆ 補足：熱力学極限は漸近形を計算する便宜にすぎない

漸近形を計算するには、上記のように極限を計算するのが手っ取り早いので、理論解析では、熱力学極限をとることが多い。このことから、熱力学極限の重要性が強調されすぎるといえる。しばしば誤解を生んでいる。実際には、極限をとるのは漸近形を計算する便宜にすぎないから、ひとたび漸近形さえ求まってしまうと、有限の V について、相転移も含めて熱力学を適用できるのである。もしも V が無限大でないと相転移が議論できないなどと思ってしまうたら、液相・気相転移での V の「飛び」とか、 V を変化させて相転移を起こすなどが議論出来ないという、馬鹿げたことになってしまう。例えば比熱 c の発散は、 $\forall \epsilon, \exists V_\epsilon, 1/c < \epsilon$ for $\forall V > V_\epsilon$ 。詳しくは、「熱力学の基礎」16.1節を参照。

4.8 簡単な例 — 相互作用のないユニットが集まった系

簡単な応用例として、次の条件を満たす系を考えよう。これは、「熱力学の基礎」4.5節の補足でも触れた系である。

- 体積 V の系が、 V/γ 個のミクロなユニット²³ の集まりと見なせる。ただし、 γ は正定数である。
- それぞれのユニットにおけるエネルギーは、正定数 ϵ の非負整数倍 $(0, \epsilon, 2\epsilon, \dots)$ をとりうる。
- 各ユニットにおける上記のエネルギーの和が、ちょうど系のエネルギー E になる。
- j 番目のユニットのエネルギーが $n_j \epsilon$ ($n_j = 0, 1, 2, \dots$) のとき、この系のミクロ状態は、 n_j の値の組

$$\mathbf{n} \equiv n_1, n_2, \dots, n_{V/\gamma} \quad (4.50)$$

で指定できる。

このモデルは量子系²⁴とも（ニュートン力学系ではないが何らかの）古典系ともみなせる。これにぴったりと当てはまる物理系があるわけではないので、様々な物理系を大胆に近似した toy model ということになるが、統計力学の練習の対象としてはとてもよい素性を持っているので²⁵、以後もときどき例に取り上げる。

²³ 各ユニットは、必ずしも空間的に狭い領域に局在しているとは限らないとする。実は物理的には、どのユニットも体積 V 全体に広がっていると考え方が、むしろ自然である。たとえば、電磁場を格子振動のアインシュタインモデル（@節）に相当する近似モデルで考えると、「ユニット」とは基準振動になるので、体積 V 全体に広がっている。

²⁴ 各ユニットにボゾン型の励起があり、ユニット間に相互作用がない、というモデル。その場合、 \mathbf{n} でラベルされるミクロ状態とは、数表示の基底のことになる。脚注 23 参照。

²⁵ エントロピーの自然な変数の数が熱力学的に意味のある最小個数（「熱力学の基礎」4.1.3節）の2個であるし、スピン系のモデルと違って、5章で説明する要求を全て満たしている。さらに、熱力学第3法則も満たすなど、素性がいい。なお、実在の物理系を近似してこのモデルに行き着いた場合には、元の物理系によっては、 V/γ を物質量 N と解釈すべきこともありうる。その場合は、以下の計算に出てくる圧力 P は、化学ポテンシャル μ の $-\gamma$ 倍ということになる。

我々は、マクロな大きさのエネルギーを持つマクロ系に興味があるのだから、

$$V/\gamma \gg 1, E/\epsilon \gg 1 \quad (4.51)$$

とする。なお、 V, E が大文字で γ, ϵ が小文字なのは、前者がマクロな量で後者がミクロな量（ミクロ物理学のパラメーター）だから、それが直感的にわかるようにするためである。本書では、このように、習慣的に記号が決まっているなどのやむを得ない場合以外は、できるだけ大文字はマクロな量に、小文字はミクロな量またはマクロ量の密度に割り当てるようにしている。

熱力学によると、この系のエントロピーの自然な変数は、 E, V である。これは、「気体などでは E, V, N だったが、この系には N がいないから」と考えると分かりやすい（詳しい議論は@章）。全エネルギーは、

$$E = \sum_{j=1}^{V/\gamma} n_j \epsilon \quad (4.52)$$

であるから、 E, V の値を与えたとき、ミクロ状態の数は、問題 4.3 より

$$W(E, V) = \frac{(E/\epsilon + V/\gamma - 1)!}{(E/\epsilon)!(V/\gamma - 1)!} \quad (4.53)$$

と計算できる。ボルツマンの公式を適用するために、これの対数をとる。そこから $O(V)$ の項を抜き出すために、スターリンの公式 (Stirling's formula) と呼ばれる、次の公式を用いる：

$$N! \sim \sqrt{2\pi} N^{N+1/2} e^{-N} \quad \text{as } N \rightarrow \infty. \quad (4.54)$$

これは比例係数も含めて漸近するのだが、統計力学では、対数をとって（どうせ不要になる） $o(N)$ の項をひとまとめにした、次の形で十分である：

$$\ln(N!) = N \ln N - N + o(N). \quad (4.55)$$

この公式を用いると、

$$\ln W(E, V) = \left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{V}{\gamma}\right) \ln \left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{V}{\gamma}\right) - \frac{E}{\epsilon} \ln \frac{E}{\epsilon} - \frac{V}{\gamma} \ln \frac{V}{\gamma} + o(V). \quad (4.56)$$

ゆえに、

$$S(E, V) = k_B \left[\left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{V}{\gamma}\right) \ln \left(\frac{E}{\epsilon} + \frac{V}{\gamma}\right) - \frac{E}{\epsilon} \ln \frac{E}{\epsilon} - \frac{V}{\gamma} \ln \frac{V}{\gamma} \right]. \quad (4.57)$$

初めて統計力学の計算をやってみたわけだから、これが計算公式 (4.48) による結果と一致することを、問題 4.4 によりチェックすることを強く推奨する。

こうして求めた基本関係式から、この系の熱力学的性質がすべて導ける。たとえば、逆温度と、 V に共役な示強変数は、

$$B = \frac{k_B}{\epsilon} \ln \left(1 + \frac{\epsilon V}{\gamma E}\right), \quad (4.58)$$

$$\Pi_V = \frac{k_B}{\gamma} \ln \left(1 + \frac{\gamma E}{\epsilon V}\right). \quad (4.59)$$

と求まる。これから、 P, V, N, T の間の関係式である、状態方程式 (equation of state) も次のように求まる：

$$\left(e^{\epsilon/k_B T} - 1\right) \left(e^{\gamma P/k_B T} - 1\right) = 1. \quad (4.60)$$

この系の場合は N はないので、状態方程式は P, V, T の間の関係式になるが、この結果を見ると、 V も入ってこない。

その他の熱力学的性質は、上記の基本関係式が「熱力学の基礎」の (4.37) 式と一致しているので、「熱力学の基礎」に詳しい。

問題 4.3 式 (4.53) を示せ。

問題 4.4 計算公式 (4.48) を上記のモデルの場合に書くと、

$$S_{\text{TD}}(E, V) = V \lim_{V' \rightarrow \infty} \frac{S_{\text{SM}}(V'u, V')}{V'}. \quad (u = E/V) \quad (4.61)$$

となるが、これを用いて熱力学のエントロピー $S_{\text{TD}}(E, V)$ を計算し、式 (4.57) と一致することを確認せよ。

4.9 気になる読者のために

この章では、平衡統計力学の基本原則を述べた。しかし、これらについて、いろいろと気になる点が出てきている読者もいることだろう。そのような読者のために、いくつかの注意をする。ただし、初学者は、あまりこの節に書かれたことを気にせず、後に解説されるという事実でとりあえずは安心して置いて、飛ばし読みせずに本書を読み進めることを勧める。ほとんど何も知らない段階でそれらの問題に深入りしても、何も分からず混乱するばかりだからだ。

4.9.1 エルゴード仮説がない？

特に、伝統的な教科書を読んだことがある読者は、たいていの教科書で最初に出てくる、**エルゴード仮説**が要請されていないことに、不安を覚えているかもしれない。そういう読者のために、後の章でこの仮説について簡単に解説する。後回しにする理由は、本書を読み進めれば分かるように、平衡統計力学は、要請 A, B (と熱力学) だけあれば、基本的には十分だからである。

4.9.2 ♣ エントロピーはマイクロ状態の関数か？

マイクロ状態は、量子系ならば密度演算子で、古典力学系ならば相空間の上の分布関数で表される。そのマイクロ状態が与えられれば、普通の物理量であれば、以下に述べる意味で普遍的な写像で計算できる。

たとえば量子系では、任意の可観測量 A の期待値は、その可観測量を表す演算子 \hat{A} と、密度演算子 $\hat{\rho}$ が決まれば、一意的に定まる。つまり、

$$\hat{A}, \hat{\rho} \mapsto A \text{ の期待値} \quad (4.62)$$

という写像 (具体的には $\text{Tr}[\hat{\rho}\hat{A}]$) があり、その写像の形 ($\text{Tr}[(\text{密度演算子})(\text{可観測量を表す演算子})]$) は、どんな系にも共通な普遍的な形である。

量子系には、量子論で言うところの可観測量ではない、広い意味の物理量²⁶も定義できる。たとえば、entanglement と呼ばれる量がその一例である。entanglement の場合は (様々な種類があるのだが、種類をどれか一つに決めれば)、 $\hat{\rho}$ が与えられれば一意的に定まる量である。つまり、

$$\hat{\rho} \mapsto \text{entanglement の大きさ} \quad (4.63)$$

という写像があり、しかもその写像の形は (entanglement の種類をどれか一つに決めれば)、どんな系にも共通な普遍的な形である。

では、熱力学エントロピー S はどうか？ S は、量子論の意味での可観測量ではないので、それを表す自己共役演算子はなく、式 (4.62) のようには表せない。つまり、広い意味の物理量である。であれば、entanglement と同様に、 $\hat{\rho}$ から式 (4.63) のようにして一意的に定まる量であって欲しいと考えたくなる。つまり、

$$\text{マイクロ状態を表す密度演算子や分布関数} \mapsto S \text{ の値} \quad (4.64)$$

という写像があり、しかもその写像の形は、どんな系にも共通な (系の個性には依存しない、対角和をとるとか、対数をとるとかの) 普遍的な形であって欲しい。つまり、密度演算子や分布関数だけが与えられれば、他に何の知識がなくても S の値が求まる、というものであって欲しい²⁷。

実際、この考えを具体化すべく、古典力学系では **Gibbs エントロピー** を、量子系では **von Neumann エントロピー** を、統計力学の基本原則に置く教科書も少なくない。これらが、情報理論の **Shannon エントロピー** と似ていることを利用して、Shannon エントロピーを最大化するマイクロ状態が平衡状態である、と結論する教科書すらある。そういう考え方は、実用上は便利なが多く、広く使われている。しかし、実は本質的な問題点を有している。

何度も強調したように、ひとつの平衡状態に対応するマイクロ状態は無数にあり、統計力学的集団は、無数にある選択肢のうちの一つに過ぎない。それらのうちのどのマイクロ状態を使うかで、Gibbs エントロピーや von Neumann エントロピーの値は変わってしまう。たとえば、有限温度の平衡状態をひとつの代表的なマイクロ状態で表すことができるが、その状態の Gibbs エントロピーや von Neumann エントロピーはゼロであり、統計力学的集団のそれとは、

²⁶波動関数が可観測量でない (拙著「量子論の基礎」3.18 節補足参照) のと同じように、可観測量の測定を通じて間接的に測ることしかできず、しかも一回の測定で誤差なくは測ることができない量。

²⁷従って、たとえば密度演算子からエネルギー期待値を計算し、それをあらかじめ知っている状態数 $W(E)$ の E に代入する、というような類いの写像は、条件を満たしていない。

値がマクロに異なる。一方、同じ平衡状態であれば、マイクロ状態がなんであろうが熱力学エントロピー S の値は同じである。このことから判るように、一般には、Gibbs エントロピーや von Neumann エントロピーを、式 (4.64) の写像の定義に採用することはできない。

どうしてもそれらを採用したかったら、平衡状態に対応するマイクロ状態の選び方に制限を設ける必要がある。具体的には、必ず統計力学的集団を採用する、という制限である。ただし、そうすると、次のようなややこしいことになる。初期時刻に平衡状態にある量子系のマイクロ状態を、統計力学的集団で表しておく。そうすれば、その平衡状態の S は、von Neumann エントロピーと一致する。そこに外場などを印加する操作をして、マイクロ状態の変化を量子論で計算する。最後に平衡状態に落ち着いたところで、求めたマイクロ状態の von Neumann エントロピーを計算する。すると今度は、熱力学エントロピー S とは、一般には一致しない。たとえば、断熱自由膨張では、von Neumann エントロピーは変化しないが、 S は増加するので、一致しない。どうしても一致させたかったら、せっかく計算したマイクロ状態を破棄して、最後の状態も統計力学的集団で表す必要がある。マイクロ状態の変化を量子論で計算した意味がなくなる。

Gibbs エントロピーや von Neumann エントロピーに限らず、式 (4.64) のような写像を作ろうとすると、どうしてもこういう困った事になってしまうようだ。つまり、式 (4.64) で、「平衡状態に対応するどんなマイクロ状態を入れても同じ S の値を返してくる」ようなうまい写像は、今のところ見つかっていない。

一方、我々が基本原理として採用したボルツマンの公式は、式 (4.64) のような写像ではない。そのために、平衡状態に対応するマイクロ状態に何を採用しようが同じ S の値を返してくれて、熱力学と（従って経験と）整合するのである。

第5章 熱力学・統計力学がミクロ物理学に要求すること

この章では、まず、ミクロカノニカル集団の状態数 W をボルツマンの公式 $S = k_B \ln W$ に代入してエントロピー S を求める場合に、 W を決めるエネルギー幅が、かなり任意でよいことを示す。続いて、その議論の過程で導かれた関係式が、実は、熱力学・統計力学がミクロ系の物理学のモデルに要求している事項であることを指摘する。

5.1 ボルツマンの公式におけるエネルギー幅の任意性

ミクロカノニカル集団 $\text{ens}(E, V, N)$ に入れるべきミクロ状態は、「相対的に無視できるゆらぎの範囲内で、エネルギーが E に等しい状態」であった。つまり、 $\Delta E_l, \Delta E_u$ を相対的に無視できるようなエネルギー幅 (> 0) としたとき、(体積が V , 粒子数が N で) エネルギーが

$$[E - \Delta E_l, E + \Delta E_u] \quad (5.1)$$

の区間内にある状態を集めたものが $\text{ens}(E, V, N)$ であり、そのような状態の個数が、ボルツマンの公式に用いる $W(E, V, N)$ であった。

当然ながら、 $\Delta E_l, \Delta E_u$ の値を変更すると、それに応じて $\text{ens}(E, V, N)$ の大きさが変わり、 $W(E, V, N)$ の値も変わる。ところが、それをボルツマンの公式に代入して $S(E, V, N)$ を求めるという、統計力学の最も重要な計算を行う場合には、 $\Delta E_l, \Delta E_u$ の値にはかなりの任意性がある。つまり、「相対的に無視できるようなエネルギー幅」などの適当な条件さえ満たしていれば、 $\Delta E_l, \Delta E_u$ の値をいくらに選ぼうが、同じ $S(E, V, N)$ を得る。そのことを説明しよう。

(体積が V , 粒子数が N で) エネルギーが E 以下の、ミクロ状態の総数 (総状態数) を、 $\Omega(E, V, N)$ と記すと、定義から

$$W(E, V, N) = \Omega(E + \Delta E_u, V, N) - \Omega(E - \Delta E_l, V, N). \quad (5.2)$$

ところで、 $E = O(V)$ であり、 $\Delta E_l, \Delta E_u$ はそれに対して相対的に無視できる大きさなのだから、例えば \sqrt{V} に比例する大きさであればよい。もっと一般には、

$$\Delta E_l = o(V), \Delta E_u = o(V) \quad (5.3)$$

であればよい。すると、統計力学は最後には熱力学極限をとるので、(5.2) 式の右辺を E のまわりでテイラー展開して1次までとれば十分であるから、

$$W(E, V, N) = \frac{\partial \Omega(E, V, N)}{\partial E} (\Delta E_l + \Delta E_u) \quad (5.4)$$

これを見ると、総状態数 Ω の微係数 $\frac{\partial \Omega}{\partial E}$ は「単位エネルギーあたりの状態数」という意味を持つことがわかるので、 $\frac{\partial \Omega}{\partial E}$ を状態密度 (density of states) と呼ぶ。この表式を要請 B の右辺に用いると、

$$S(E, V, N) = k_B \ln \left[\frac{\partial \Omega}{\partial E} (\Delta E_l + \Delta E_u) \right] + o(V) \quad (5.5)$$

を得る。 $\Delta E_l, \Delta E_u$ を、別の値 $\Delta E'_l, \Delta E'_u$ に選んだ場合には、右辺は $k_B \ln \left[\frac{\partial \Omega}{\partial E} (\Delta E'_l + \Delta E'_u) \right] + o(V)$ になるので、両者の差は¹,

$$k_B \ln \left(\frac{\Delta E'_l + \Delta E'_u}{\Delta E_l + \Delta E_u} \right) + o(V). \quad (5.6)$$

この差は、 $\Delta E_l, \dots, \Delta E'_u$ がどれも $o(V)$ で、なおかつ (たとえば V の指数関数で小さくなるような) 極端に小さい値でないかぎり、 $o(V)$ になる。従って、 $\Delta E_l, \Delta E_u$ と $\Delta E'_l, \Delta E'_u$ のいずれを用いても、求まる $S(E, V, N)$ は同じである。

¹記号 $o(V)$ に不慣れな人への注: $o(V) - o(V) = 0$ ではない。たとえば、 $V^{1/2} - V^{1/3}$ は $o(V) - o(V)$ だがゼロでない。

たとえば、 $O(1)$ の（つまり系のサイズに無関係な大きさの）適当なエネルギー値 ε （たとえば $\varepsilon = k_B T$ ）を使って $\Delta E_l = \Delta E_u = \varepsilon/2$ と選んでもよい。その場合は、

$$S(E, V, N) = k_B \ln \left(\frac{\partial \Omega}{\partial E} \varepsilon \right) + o(V) \quad (5.7)$$

という公式を得るが、これで計算しても、正しい $S(E, V, N)$ が得られるのである。

実は、エネルギー区間の下限を決める幅 ΔE_l については、 $o(V)$ よりもさらに大きくしても大丈夫である。それを次節で示そう。

5.2 総状態数と状態密度

式 (5.5) をみると、 ΔE_l を $o(V)$ から $O(V)$ に増やしても、それによる右辺の増分は $o(V)$ に過ぎないので同じ $S(E, V, N)$ を得る、と即断したくなる。しかし、式 (5.5) は、 $\Delta E_l = o(V)$ という条件のもとで $S = k_B \ln W + o(V)$ を変形して得られた公式なので、 $\Delta E_l = O(V)$ の場合にまで使うわけにはいかず、上記の即断は論理的ではない。そこできちんと考えてみよう。そのために、式 (5.7) と熱力学を用いて、 $\Omega(E, V, N)$ の性質を調べる。

式の見かけを簡単にするために、本節では、エネルギー E の原点を、 E の最低値が 0 になるように選んでおきましょう。すると、「熱力学の基礎」4.4 節で述べたように、熱力学では、 E の変域は下限を除いた開領域

$$0 < E < +\infty \quad (5.8)$$

と考えて良い。また、見やすくするために、 V を大きくするにつれ相対的に無視できるようになる $o(V)$ の項は、ここでは落とす。これは、次節で述べるように、 $\Omega(E, V, N)$ の、対数をとって $O(V)$ になる部分の性質を調べていることになる。

熱力学より

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} > 0 \quad (5.9)$$

であり、 T は (V, N を固定したとき) E の関数として単調増加（つまり強減少しない）であり、 $E \rightarrow 0$ （下限）で $T \rightarrow 0$ となる。上記の不等式の左辺に式 (5.7) を代入すると、

$$\frac{\partial^2 \Omega}{\partial E^2} / \frac{\partial \Omega}{\partial E} = \frac{1}{k_B T} > 0. \quad (5.10)$$

これらのことと、定義より明らかな $\frac{\partial \Omega}{\partial E} \geq 0$ より、少なくとも E の下限値 ($E = 0$) 以外では（つまり開領域 (5.8) では）、

$$\frac{\partial \Omega}{\partial E} > 0, \quad \frac{\partial^2 \Omega}{\partial E^2} > 0. \quad (5.11)$$

ゆえに Ω は、 E の関数として、図①のように反っくり返っている。従って、 ε を $O(1)$ の十分小さな値に選んだとき、

$$\frac{\partial \Omega}{\partial E} \varepsilon < \Omega < \frac{\partial \Omega}{\partial E} E \quad (5.12)$$

が成り立つ。どの項も正なので、対数をとって

$$\ln \left(\frac{\partial \Omega}{\partial E} \varepsilon \right) < \ln \Omega < \ln \left(\frac{\partial \Omega}{\partial E} E \right) \quad (5.13)$$

右辺と左辺の項は、その差が $\ln(E/\Delta E_l) = o(V)$ に過ぎないので、 $O(V)$ まででは等しい。ということは、中辺もまた、 $O(V)$ まででは等しい。従って、式 (5.5) や (5.7) の代わりに、

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega + o(V) \quad (5.14)$$

としてもいいことがわかる。ところで、 $\Omega(E, V, N)$ は、定義により、 $\Delta E_l = E$ かつ $\Delta E_u = 0$ に選んだときの $W(E, V, N)$ に相当する。そこからさらに ΔE_u をゼロでない $o(V)$ の大きさに増すと、 $W(E, V, N)$ が $\Omega(E, V, N) + \frac{\partial \Omega}{\partial E} \Delta E_u$ が増えるが、その対数をとっても、 $\ln \Omega$ から $o(V)$ しか増えない。従って、そのような $W(E, V, N)$ をボルツマンの公式に代入しても、やはり正しい $S(E, V, N)$ が得られる。これと同様の理由で、 $\Delta E_l, \Delta E_u$ のどちらか一方をゼロにしても、やはり正しい $S(E, V, N)$ が得られる。

以上のように、ボルツマンの公式で $S(E, V, N)$ を求めるという、統計力学の最も重要な計算を行う場合には、 $\Delta E_l, \Delta E_u$ の値は、少なくとも、

$$0 \leq \Delta E_l \leq E, \quad 0 \leq \Delta E_u \leq o(V), \quad \Delta E_l + \Delta E_u \geq [\text{ゼロでない } O(1) \text{ の値}] \quad (5.15)$$

でありさえすれば、どんな値に選んでもかまわない。極端な場合には、公式 (5.14) のように、 E の近辺のエネルギーを持つ状態数の代わりに E 以下のエネルギーを持つ総状態数 Ω を用いても良いのだ。なぜこんないい加減な（に見える）ことで済むのかというと、次節で解説するように、 Ω が（従って $\frac{\partial \Omega}{\partial E}$ も） E の関数として、とてつもない勢いで増加するからである。

なお、 $S(E, V, N)$ を求めるだけならこのようになんか大きな任意性があるのだが、「ens(E, V, N) で平衡状態を表す」ということになると、量子系の場合には、 $\Delta E_l, \Delta E_u$ の値の選択にはもっと注意を払う必要があるケースも出てくる。それについては、@章で論ずる。

例 5.1 4.8 節で扱った系を、 $W(E, V)$ を勘定するのではなく $\Omega(E, V)$ を勘定して、式 (5.14) で基本関係式を求めてみよう。 V の値を与えたとき、全エネルギーが E 以下のマイクロ状態の数は、問題 5.1 より、

$$\Omega(E, V) = \frac{(E/\epsilon + V/\gamma)!}{(E/\epsilon)!(V/\gamma)!} \quad (5.16)$$

この対数をとって、スターリンの公式を用いて $O(V)$ の項を抜き出すと、再び式 (4.57) を得る。確かに、式 (5.14) でも正しい基本関係式が得られた。

問題 5.1 式 (5.16) を導き、式 (5.14) を用いて、正しい基本関係式が得られることを確認せよ。

5.3 状態数の漸近的振る舞い

理論的なことを論じるときには、単位を SI 単位系に合わせるためだけにある定数 k_B は煩わしいので、本節では、理論家がよくやるように、温度をエネルギーと同じ単位で測り、 S を無次元とする（つまり、 $k_B = 1$ となる単位系を採用する）。すると、式 (5.14) は

$$S(E, V, N) = \ln \Omega(E, V, N) + o(N) \quad (5.17)$$

となるが、熱力学によると、左辺の S は、

$$S(E, V, N) = Ns(E/N, V/N) \quad (5.18)$$

のように、エントロピー密度 s を用いて表せる（「熱力学の基礎」4.1 節参照）。説明を分かりやすくするために、この節では、 N を粒子の個数で数えることにする。（そのため s は、単位体積あたりではなくて粒子 1 個あたりのエントロピー密度になる。）

これらの式から、 $\ln \Omega(E, V, N)$ の漸近的な振る舞いが、

$$\ln \Omega(E, V, N) = Ns(E/N, V/N) + o(N) \quad (5.19)$$

となるべし、とわかる。これは、3 変数関数 $\Omega(E, V, N)$ に対する強い制限になる。マイクロ系の物理学のモデルは勝手なものではダメで、少なくとも、 $\ln \Omega(E, V, N)$ がこのような振る舞いを示すものでないといけないわけだ。

さらに、 $(1/N) \ln \Omega(E, V, N)$ の漸近形である 2 変数関数 $s(u, v)$ ($u \equiv E/N, v \equiv V/N$) は、熱力学のエントロピー密度の満たすべき性質を全て持たねばならない。従って、不等式 (5.9) より（「熱力学の基礎」5.2 節）

$$\frac{\partial}{\partial u} s(u, v) > 0 \quad (5.20)$$

でなければならない。さらに、熱力学によると（「熱力学の基礎」4.3 節） $s(u, v)$ は上に凸だから、

$$\frac{\partial^2}{\partial u^2} s(u, v) \leq 0 \quad (5.21)$$

でなければならない。この式の等号は、1 次相転移の相境界でのみ成立する（「熱力学の基礎」15 章）。

Ω は、マイクロな物理学で、系のモデルを決めれば決定されるものであるから、ここで導いた条件式 (5.19), (5.20), (5.21) は、マイクロな物理学のモデルに対する制限になっている。そのモデルが自然現象と整合するためには、これら

の条件を満たさなければならないのだ。これらの他にも、熱力学との整合性から、様々な条件式が導かれる。そのいくつかの例は、「熱力学の基礎」の16章に記しておいた。

さて、 $S(U, V, N)$ が C^1 級なので、 $s(u, v)$ も C^1 級である²。従って、式 (5.19) を書き直した

$$\Omega(E, V, N) = \exp [Ns(E/N, V/N) + o(N)] \quad (5.22)$$

の右辺の関数 s は、引数を僅かに変化させただけで値が大きく変わるような異常な性質は持っていない。しかし、そこに N (典型的には 10^{24}) という大きな数がかかり、さらにそれが指数関数の肩に乗っている。そのため、 $\Omega(E, V, N)$ は、凄まじい変化をする関数になる。つまり、たとえ $u (= E/N)$ を僅かに変化させただけでも、 $(s(u, v))$ は僅かしか変化しないのだが) $\Omega = \exp[Ns(u, v)]$ は凄まじく変化するのだ。たとえば、 $s(u, v) = 1$ だったとして、 u を $(1 - 10^{-6})u$ と僅かに減らしたとき、 s も $s((1 - 10^{-6})u, v) = 1 - 10^{-6}$ と僅かに減少したとしよう。このとき $\Omega = e^{Ns}$ が何倍になるかを計算すると、 $N = 10^{24}$ として、

$$\frac{e^{(1-10^{-6})N}}{e^N} = e^{-10^{-6}N} = e^{-10^{18}} \quad (5.23)$$

倍になる。これは、どんな電卓も桁落ちしてしまうほどの³、気が遠くなるような小さな数である。つまり、 $\Omega(E, V, N)$ は、 E がたった 0.0001% 減っただけで、ほとんど無限大分の 1 と言いたいぐらいに小さくなってしまふのだ。このため、

$$\begin{aligned} W(E, V, N) &= \Omega(E + \Delta E_u, V, N) - \Omega(E - \Delta E_l, V, N) \quad (\text{式 (5.2)}) \\ &\simeq \Omega(E, V, N) \end{aligned} \quad (5.24)$$

が、(対数をとったあとに $O(V)$ の項には違いがでないぐらいの) 十分な精度で成り立ち、式 (5.7), (5.14) のような結果が得られたのだ。

このような凄まじく変化する関数 $\Omega(E, V, N)$ は、縦軸を対数スケールにして図示するべきであるが、あえて普通の (リニア) スケールでプロットすると図@のようになる。この図の線の太さでは、完全に直角に折れ曲がっているようにみえる。このようにマクロ系は、自由度の巨大さのために、ミクロな物理学で記述したときにきわめて異常な振る舞いを示す。それが、熱力学や統計力学が成立する要因になっているのである。

問題 5.2 4.8 節で扱った系について、本節の結果が成り立っていることを確かめよ。

◆ 大偏差原理

式 (5.22) のような結果は、しばしば、上記のような論理ではなく、確率論と結びつけて、たとえば離れた地点の確率分布には相関がないという仮定の下に導かれる。そのようにして導いたときは、**大偏差原理** と言い、 s は rate function と呼ばれる。しかし、本書の導出からわかるように、上の結果の本質は、要請 B だけから導かれる、状態数に関する結果である。そこに要請 A を併用して確率を持ち込んでしまうのは、本質を見失う恐れがあるし、「離れた地点には相関がない」という付加的な要請を入れることは、必要最低限の仮定 (要請) で済ませる本書の方針にもそぐわない。そこで本書では、大偏差原理とは無関係に、要請 B だけから導出した。

5.4 ミクロ物理学への要求

ここまでは、ボルツマンの公式における $\Delta E_l, \Delta E_u$ の値の任意性に焦点を絞って解説してきたが、その議論の中で得られた、式 (5.11), (5.19)-(5.22) に注目してみよう。

これは、@@@@@これこそが本章で言いたかったことである。

熱力学・統計力学がミクロ系の物理学のモデルに要求している事項であることを指摘する⁴。これらの事項は、自然界にある多自由度のミクロ系の本質をあぶり出すと同時に、熱力学・統計力学の理解を深める。さらに、多自由度のミクロ系の計算にも、しばしば有用になる。

@@@@@

² たゞ相転移点であっても！である。それにもかかわらず、相転移点で熱力学関数の特異性が現れる機構は、「熱力学の基礎」の15章に詳しい。

³ 2011年現在。

⁴ これらの事項を満たすミクロモデルを、文献 [7] では、**統計熱力学的に正常なモデル**と呼んでいる。

マイクロ系の物理学においては、どんなモデルを採用するかにはかなり大きな自由度があり⁵、目的や必要とする精度に応じて、実に様々なモデルが用いられる。しかし、それらが自然界をきちんと記述できるモデルなのかどうかは、そんなに自明ではない。一方で、我々は、マクロレベルでは、熱力学・統計力学が普遍的に成り立つことを経験的に知っている。従って、マクロレベルで熱力学・統計力学に矛盾するようなマイクロモデルは、自然界を記述できないことになる。とかく、「まずマイクロモデルがあって、マクロな物質の性質は、そこから統計力学を使って計算すべきものだ」と考えがちであるが、うかつなマイクロモデルを採用してしまったら、熱力学に（従って、実験に）矛盾する結果すら出てきてしまうのだ。

⁵♣ もちろん、通常の物質を通常のエネルギースケールでよい精度で記述できるモデルは、電子・原子核・電磁場が互いに相互作用しながら運動する、という量子論のモデルであり、ひとつに定まっている。しかし、そのモデルで、量子論や統計力学を用いて物質の性質を計算することは、限られた事項を除いては、著しく困難であり、無駄でもある。さらに、たとえ計算できたとしても、モデルが複雑すぎて、本質が見えにくいという面もある。そこで、通常は、著しく単純化したモデルを採用するのである。

第6章 単原子古典理想気体

相互作用のない(無視できるほど小さい) 粒子を自由粒子 (free particles) と呼ぶ。自由粒子より成る気体のことを、理想気体 (ideal gas) と呼ぶ。もちろん、現実の気体粒子の間には相互作用があるのだが、相互作用のない理想極限を考える(そういうモデルを考えてみる)ということである。この章では、統計力学の簡単な応用例として、「単原子古典理想気体」を扱う。すなわち、単原子より成る気体を、単原子を古典力学に従う自由粒子と見なして、統計力学を適用してみる。また、3.3.3節で「可積分系は熱力学と整合しない」と述べたが、理想気体は相互作用がないので明らかに可積分系である。そこで、なぜ可積分系に統計力学を適用してよいのか、その正当性もあわせて論じる。

6.1 ミクロカノニカル分布による解析

N 個の、同種の単原子よりなる理想気体に統計力学を適用してみる。原子密度が低く温度は十分高い領域(高温低密度領域)を考えることにすれば、おそらく系は準古典的な状態にあり、量子力学を持ち出さなくても、古典力学でもよい精度で記述出来るだろう(実際そうであることは、後に@章で示す)。そこで、原子を古典的な粒子(質点)とみなして、古典力学を採用する。

こうして古典粒子系と見なした場合には、状態数を数えるにあたり、昔から議論になってきた問題がある。例えば、 $N=2$ の場合を考えよう。図@ (a) のような状態と、その粒子を入れ替えた (b) の状態は、異なるミクロ状態か? **実はこれは同じ状態なのである**。その理由として、よく見かける回答は次のようなものである: 同じ系を量子力学で扱ってみよ。すると、図@ (a) と (b) の状態は同じ状態である。この系を古典力学で扱っているのは、高温低密度領域における近似に過ぎないのだから、量子力学を尊重して、やはり同じ状態と見なすべきである。

ただ、この他にも様々な論理付けが可能であり、それらに比べて上記の論理が本質を突いているようには筆者には思えない。しかし、「量子論を持ち出さないと説明できない」と言うのと嘘だが「量子論を持ち出しても説明できる」ならば、間違っているわけでもない。そこで、本節ではこれ以上の議論は止めて先に進む(この問題に興味がある読者は、6.5節を参照されたい)。

ミクロカノニカル集団 $\text{ens}(E, V, N)$ には、同じ状態を重複して加えてはいけなかったのであった。従って、 $N=2$ の場合についていえば、図@ (a) と (b) の状態は、どちらか一方しか加えてはいけない。そのため、 $W(E, V, N)$ や $\Omega(E, V, N)$ を勘定するときには、状態が区別できるときに比べて、図@ のように、相空間の半分の領域しか勘定してはいけないことになる。あるいは、仮に状態が区別できるとして勘定して、その結果を2で割ってもよい。後者のやり方の方が楽なので、後者を採用しよう。原子数が N 個であれば、**仮に状態が区別できるとして勘定して、その結果を $N!$ で割ればよい**。

3.1節で行ったように、座標と運動量を $q_1, p_1, q_2, p_2, \dots, q_{3N}, p_{3N}$ のように表す。理想気体というのは、原子間に相互作用がないという理想極限なので、そのハミルトニアンは、

$$H = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m} \quad (6.1)$$

である。ゆえに、式 (4.15) により $\Omega(E, V, N)$ を勘定すると、上述の $N!$ の割り算を先頭に付けて、

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{N!} \int_{q \in V, H \leq E} \frac{dq dp}{(2\pi\hbar)^{3N}} \quad (6.2)$$

$$= \frac{1}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int \cdots \int_{q \in V} dq_1 \cdots dq_{3N} \int \cdots \int_{\frac{1}{2m} \sum_j p_j^2 \leq E} dp_1 \cdots dp_{3N}. \quad (6.3)$$

この座標積分は、被積分関数が1なので、単純に各粒子ごとに V を与えるから、

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int \cdots \int_{\frac{1}{2m} \sum_j p_j^2 \leq E} dp_1 \cdots dp_{3N} \quad (6.4)$$

$$= \frac{V^N (2mE)^{3N/2}}{N!(2\pi\hbar)^{3N}} \int \cdots \int_{\sum_j x_j^2 \leq 1} dx_1 \cdots dx_{3N}. \quad (6.5)$$

ただし、運動量積分を、

$$x_j \equiv p_j / \sqrt{2mE} \quad (6.6)$$

という無次元の変数で書き直した。物理に現れる積分は、このように、次元（単位）がない量に直して計算するのがお奨めである。この積分の積分範囲である

$$\sum_{j=1}^{3N} x_j^2 \leq 1 \quad (6.7)$$

は、 $3N$ 次元の単位球全体であるから¹、上式の積分は、 $3N$ 次元の単位球の体積を与える。

一般に、 n 次元の単位球の体積を C_n と記すと、

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)} \quad (6.8)$$

であることが示せる。ここで、 $\Gamma(x)$ はガンマ関数と呼ばれる関数で、次の性質を持っている²：

$$\Gamma(1) = 1, \quad (6.9)$$

$$\Gamma(1/2) = \sqrt{\pi}, \quad (6.10)$$

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x), \quad (6.11)$$

$$\Gamma(x+1) \sim \sqrt{2\pi}e^{-x}x^{x+1/2} \text{ as } x \rightarrow \infty. \quad (6.12)$$

たとえば x を正整数 n にとって、式 (6.11) を繰り返し使って $\Gamma(n+1) = n\Gamma(n) = n(n-1)\Gamma(n-1) = \dots$ と引数を小さくしてゆき、 $\Gamma(1)$ まで行き着いたところで式 (6.9) を用いれば、

$$\Gamma(n+1) = n! \quad (6.13)$$

を得る。このことからわかるように、 $\Gamma(x+1)$ は、 $n!$ を実数 x に拡張した関数である。そして、式 (6.12) は、前に紹介した式 (4.54) を実数 x に拡張した、本家本元のスターリンの公式 (Stirling's formula) である。ただし、統計力学では、対数をとって $o(x)$ の項をひとまとめにした、次の形で十分である：

$$\ln \Gamma(x+1) \sim x \ln x - x + o(x) \text{ as } x \rightarrow \infty. \quad (6.14)$$

ちなみに、単位球の体積の公式 (6.8) を 3 次元単位球に用いると、

$$C_3 = \frac{\pi^{3/2}}{\Gamma(\frac{3}{2} + 1)} = \frac{\pi^{3/2}}{\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \Gamma(\frac{1}{2})} = \frac{4\pi}{3} \quad (6.15)$$

という見慣れた結果を得て安心する。2 次元単位球（つまり単位円）もやってみよ。

さて、式 (6.5) に公式 (6.8) を用いると、

$$\Omega(E, V, N) = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{N! (2\pi \hbar)^{3N} \Gamma(3N/2 + 1)} \quad (6.16)$$

と計算できるので、対数を取り、スターリンの公式を用いて $O(V)$ の項を抜き出すと、

$$S(E, V, N) = k_B N \left[\ln \left(V E^{3/2} / N^{5/2} \right) + \text{定数} \right] \quad (6.17)$$

を得る。最後の定数は m, \hbar を含む定数だが、この定数は対数の中の量の次元（単位）をキャンセルしてくれる以外にはたいした意味はない。というのは、この定数の値はエントロピー密度の原点の値に影響するだけなので、熱力学第 3 法則以外が絡む問題を論ずるとき以外には全くどうでもよいし、今は高温低密度領域を考えているので熱力学第 3 法則とも無縁だからだ。いずれにせよ、適当に選んだ基準値 E_0, V_0, N_0 におけるエントロピーの値 $S_0 \equiv S(E_0, V_0, N_0)$ を基準値にして書き直すと、この定数は基準値たちに吸収されてすっきりする：

$$S = \frac{N}{N_0} S_0 + k_B N \ln \left[\left(\frac{E}{E_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N_0}{N} \right)^{5/2} \right]. \quad (6.18)$$

¹ n 次元の単位球とは、その表面が、 $\sum_{j=1}^n x_j^2 = 1$ で定義される領域である。例えば 2 次元なら、単位円のことである。

²詳しく知りたい読者は、物理数学や応用数学の教科書を参照せよ。

この結果は、熱力学で知られた、単原子理想気体の基本関係式（例えば「熱力学の基礎」5.4節）に一致し、これから、理想気体の熱力学的性質が全て導ける（例えば下の問題）。その際、 k_B よりも**気体定数**と呼ばれる定数 R ($\simeq 8.31\text{J/K}\cdot\text{mol}$) の方がなじみがある読者は、

$$R = N_A k_B \quad (6.19)$$

なる関係を用いればよい。ただし、 N_A は**アボガドロ定数** ($\simeq 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) である。今は、原子数 N を「個」で数えているから、原子の**物質質量**（単位は **mol** (モル)）は、 $(N/N_A)\text{mol}$ である。

なお、4.6節で、ボルツマンの関係式を推測する際に、式(4.37)の比例係数を k_B に選べば熱力学と単位まで一致する、と述べたが、上記の計算でそれが実証されたことになる。

問題 6.1 基本関係式(6.18)から、次の関係式を導け：

$$E = \frac{3}{2} k_B N T, \quad (6.20)$$

$$P V = k_B N T. \quad (6.21)$$

また、これらの式を、 k_B の代わりに気体定数、原子数の代わりに原子の物質質量を用いて表せ。

最後に、5.2節に述べた意外な事実の背景を、この系について探ってみよう。半径 r の n 次元球の体積は $C_n r^n$ である。 ϵ を微小な正数とすると、この球のうち、中心からの距離が $(1-\epsilon)r$ 以内の部分の体積は $C_n [(1-\epsilon)r]^n$ で、残りの、表面から厚さ ϵr の薄皮部分の体積は、 $C_n r^n - C_n [(1-\epsilon)r]^n$ である。両者の比をとると、

$$\frac{C_n r^n - C_n [(1-\epsilon)r]^n}{C_n [(1-\epsilon)r]^n} = \frac{1}{(1-\epsilon)^n} - 1. \quad (6.22)$$

この比は、厚さ ϵr が同じでも、球の次元 n が増えるほど大きくなる。1モルの原子では、 $n = 3N \simeq 2 \times 10^{24}$ にもなるので、たとえ ϵ を1億分の1に選んでも、この比はとてつもなく（電卓で計算したらエラーになるほど）大きくなる。つまり、次元が高くなるほど、球の体積に占める表面付近の寄与が大きくなり、**次元が高い球では、その体積のほとんどは、表面付近に集中しているのだ**。従って、式(6.4)の積分を行うと、原子数 N が多いほど、表面付近の状態からの寄与が大きくなる。つまり、原子数 N が多いほど、表面付近のエネルギーの大きな状態からの寄与が大きくなり、マクロ系では、エネルギーの小さい状態達の寄与は、ほとんど無くなってしまふ。このため、5.2節で述べたように、 S を計算するときには、 ΔE の値も適当でよいし、さらに、 E の近辺のエネルギーを持つ状態数 $\frac{\partial \Omega}{\partial E} \Delta E$ の代わりに E 以下のエネルギーを持つ総状態数 Ω を用いても良くなるのである。

問題 6.2 n 次元における、まんじゅう 饅頭のあんこと皮の量を比較せよ。また、ロールケーキについても考察し、ロールケーキのスポンジの方が饅頭の皮よりも厚い理由を論ぜよ。

問題 6.3 ♣5.3節に述べたことを、この系について確かめよ。

6.2 可積分系に統計力学を適用することの正当化

3.3.2節において、可積分系は熱力学の要請を満たせないと述べた。ところが前節において、我々は理想気体に統計力学を適用した。理想気体とは相互作用がない粒子よりなる気体なので、それが可積分系であることは自明である。となれば、前節の計算はどう正当化できるのか？3.3.2節ではさらに、実在する物理系はどれも可積分系ではないと述べた。であれば、理想気体なんぞを考えても仕方がないのではないか？本節ではこの問題を論じよう。

実在の気体粒子の間には、もちろん相互作用がある。従って、そのハミルトニアンは、式(6.1)に相互作用項を付加した、

$$H = \sum_{j=1}^{3N} \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{k,l (k \neq l)} u(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l) \quad (6.23)$$

のようなものであるはずだ。ここで、 $u(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l)$ は、 k 番目の粒子と l 番目の粒子の間の相互作用ポテンシャルである。3.3.2節で述べたように、どんな状態から出発してもやがて平衡状態に達するためには（つまり熱力学の要請Iを満たすためには）、 u は不可欠だ。ただし、自由度が巨大なために、3.4.2節で述べたように、その大きさは小さくてもよい。

そこで、 u が十分に小さい系を考えてみよう。 $u(\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l)$ の値は粒子間の距離 $|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|$ に依存するので、これは、気体の密度が薄くて粒子間の平均距離が大きい場合に相当する。「大きい」とか「小さい」というのは比較の対象があって始めて意味を成す³ ので、正確に言うと、

$$[1 \text{ 個の粒子が感ずる } u \text{ の平均値}] \ll k_B T \quad (6.24)$$

となるようなケースである。左辺は粒子密度が薄いほど小さくなるし、右辺は高温になるほど大きいので、これは、**高温低密度領域**を考えていることになる。9.1節で示すように、右辺は、1個の粒子の運動エネルギーの平均値と同程度である。従って、この不等式は、**運動エネルギーの方が相互作用エネルギーよりも圧倒的に大きい**、と言っていることになる。

平衡状態に達するためには、小さくてもいいから u が必要だ。しかし、高温低密度領域で一旦平衡状態に達した後では、運動エネルギーの方が相互作用エネルギーよりも圧倒的に大きいので、相互作用がないときと大同小異であろう。つまり、 $k_B \ln W$ (や、後に説明する「分配関数」など) の値は、 $u = 0$ のときとあまり変わらないだろうと期待できる。従って、**ボルツマンの公式** (や、後に説明する分配関数など) を使う限りは、 **u が十分に小さい実在系を $u = 0$ のモデルで近似しても、高温低密度領域では誤差は大きくないと期待できる**。これが、理想気体に統計力学を適用することの正当化と、理想気体を考える意義である。

同様に、一般の可積分系のモデルを採用することも、次のように考えることができる。可積分系になるのは、線形系か、あるいは、非線形系でも系に特別に高い対称性がある場合に限られる。実在系は、線形系でもないし特別に高い対称性を持つわけでもないので、可積分系ではない。しかし、もしも線形性や対称性を失わせる項が小さい系であれば、その項は、平衡状態に達するまでは必要だが、一旦平衡状態に達した後では、ボルツマンの公式や分配関数などを使う限りは、その項がない可積分系のモデルで近似しても、誤差は大きくないと期待できるケースがある⁴。また、ボルツマンの公式や分配関数を使わないような計算を行ったときも、4.2節の補足で述べたように、ミクロカノニカル分布 (や、後述の「カニカル分布」など) を用いる限りは、可積分系でもまともな結果が出ることが多い。このような理由から⁵、可積分系のモデルはよく用いられている。

なお、もちろん、線形性や対称性を失わせる項が小さくない系もたくさんある。そういう系は、相互作用がないモデルとか可積分系のモデルではどうしても近似できないので、他の近似を用いるなどして扱うことになる。

6.3 ♣ 非平衡状態の割合が無視できること

@@@@@

6.4 エントロピーとは何か — そのひとつの見方

「熱力学の基礎」3.5.9節。

エントロピーには、様々な「顔」がある。たとえば、それさえ与えられれば系の全ての熱力学的性質が分かってしまう、という意味では、解析力学におけるラグランジアンのようなものと言える。

また、ボルツマンの関係式によると、 $S(E, V, N)$ は、与えられた E, V, N の値においてとりうるミクロな状態の数を対数スケールで見たものである。つまり、どれだけの種類のミクロ状態をとりうるかという、いわば「可能性の広さ」を表しているのがエントロピーだというのである。ちなみに、とりうるミクロ状態の数 $W(E, V, N)$ が大きいほど、その中の大多数のミクロ状態は、乱雑さの程度が高い状態に見えがちなので、この「可能性の広さ」を「乱雑さの程度」と表現するのをよく見かける。しかしそれでは、「乱雑さの程度」をどう定量化するのかを問うとトートロジー (同義語反復) になるので、筆者は「可能性の広さ」の方が本質的だと思う。@@@@@@

6.5 ♠♠ $N!$ 因子の古典力学による導出

古典物理学においては、「状態」の概念は、あまりにも自明なものだったので、あまり深い考察はなされていなかったように思う。 $N!$ 因子にまるわる議論を眺めていると、それが原因ではないかと思える。「状態」の概念が明確になったのは、量子論が出来上がってから、古典論をその視点で見直してからであると思う。

³たとえば、蟻は大きい小さいか？ 鯨と比べたらずっと小さいが、アメーバに比べればずっと大きい。

⁴ 気体の場合には、高温低密度領域では実際にそうなるわけだが、一般の系については、本当にそうであるかどうかは、対象系次第である。

⁵ というよりも、実は、厳密に計算できることが嬉しいという理由が大きいようだが…。

「量子論の基礎」9.2節で述べたように、古典力学における各瞬間の状態とは、全ての質点の（その瞬間の）位置と運動量の値の組のことである。図@ (a)の状態と、その粒子を入れ替えた (b)の状態は、どちらも「1個の質点が運動量 \mathbf{p}_A を持って位置 \mathbf{r}_A にあり、もう1個の同種の質点が運動量 \mathbf{p}_B を持って位置 \mathbf{r}_B にある」という状態である。だから、この瞬間の状態に対してどんな測定を行おうが、全く区別が付かない。物理学は実証科学であるから、**どんな測定を行っても区別が付かない状態は同じ状態**と見なすべきである。それは、量子論でも古典論でも同じである。従って、図@ (a) と (b) の状態は、実は古典論でも同じ状態なのである。よく、粒子の軌跡を追っていけば区別が付く、というような説明がなされるが、ある瞬間の状態を論じているのに、過去の軌跡を持ち出すのは論理的におかしい。それでは、古典力学における各瞬間の状態の定義に、過去の軌跡を含める事になってしまう。

原子の位置座標に通し番号をふったのは、人間が頭の中だけで勝手にやったことであり、原子に実際に番号が書いてあるわけではない。その番号で状態が区別できると考えるのは、暴挙である。

こうして、純粋に古典力学の範囲内でも、 $N!$ の因子が必要であることがわかった。それでは、次のようなケースではどうだろうか？古典論では、不確定性原理のような厳しい制限はないので、質点の性質（質量）を変えずに、通し番号を刻印することも、できないとは言えない。すると、図@ (a) と (b) の状態は、区別が付くようになる。従って、このケースでは、 $N!$ の因子を付けてはいけない。一方で、質点の性質は変わっていないのだから、熱力学的性質が変わるとは思えない。しかし、 $N!$ の因子がないと、 S が示量的にならないなど、基本関係式が変わってしまう（おかしくなってしまう）のではないか？実は、このケースでも、期待通りに、まったく同じ基本関係式が得られるのだ。それを説明しよう。@@@@@@ N を $2N, 3N, 4N, \dots$ に選べると言うことは、粒子の種類 M は、

$$N \ll M \tag{6.25}$$

を満たすということになります。 M 個の粒子の中から N 個を選ぶ選び方の数は $M!/N!(M-N)!$ だから、「 U, V, N を指定したときの微視的状态の数」というのを勘定すると、

$$N! \text{で割ってない古典的な場合の数} \times M!/N!(M-N)! \tag{6.26}$$

となり、 $N \ll M$ を考慮すると、これが示量的なエントロピーを与えることが判ります。粒子が実は M 種類ある、という効果は、 $N \ln M$ だけの付加的なエントロピー増加として表れます。@@@@@@

第7章 熱浴と熱接触する系

熱力学は、原理的には、2.1.5節で述べた「エントロピー表示」だけで必要十分であった。しかし、実用上の便利さから、むしろ他の表示の方がよく使われている。同様に、統計力学も、原理的には、前章までに解説したミクロカノニカル集団による取り扱いだけで必要十分なのだが、実用上の便利さから、他の集団がよく使われる。本章と次章ではそれらの集団を導く。

最初に7.1節で熱力学における様々な表示を復習するが、それを既に理解している読者は、本書におけるルジャンドル変換の表記法（式(7.1)や付録Aの式(A.8)）だけ確認して、7.2節から読めばよい。

7.1 熱力学における様々な表示

2.1.5節で述べたように、熱力学の基本は「エントロピー表示」であるが、それと等価な「エネルギー表示」も可能である。また、これら以外の表示もよく利用される。そのことを、エントロピーの自然な変数が E, V, N であるような単純系を例にとって概観しよう（詳しくは「熱力学の基礎」第12章）。

そのような系を**エントロピー表示** (entropy representation) で扱うと、

- 系の熱力学的性質は、エントロピーをその自然な変数 E, V, N の関数として表した基本関係式 $S = S(E, V, N)$ で完全に決定できる。
- 平衡状態は E, V, N の値で（実質的に）一意的に定まる。

そこで、エントロピー表示をしばしば（熱力学では E を U と書くことが多いので）**UVN表示**とも呼ぶ。一方、この系を**エネルギー表示** (energy representation) で扱うと、

- 系の熱力学的性質は、エネルギーをその自然な変数 S, V, N の関数として表した基本関係式 $E = E(S, V, N)$ で完全に決定できる。
- 平衡状態は S, V, N の値で（実質的に）一意的に定まる。

そこで、エネルギー表示をしばしば**SVN表示**とも呼ぶ。

これらの表示の特長は、**その自然な変数が全て相加変数**であることだ。しかし、実際の計算では、示強変数を独立変数にした方が便利ことが多い。**ルジャンドル変換** (Legendre transform) という数学的な変換（付録A、詳しくは「熱力学の基礎」第11章）を用いると、そのような、 E, V, N や S, V, N の一部を示強変数に置き換えた表示に移ることができる。

たとえば、 S を T に置き換えて、 T, V, N を独立変数とした**TVN表示**に移るには、 $E(S, V, N)$ を S についてルジャンドル変換する。すなわち、 $\partial E / \partial S = T$ （式(2.17)）に注意して、

$$F(T, V, N) \equiv [E(S, V, N) - ST](T, V, N). \quad (7.1)$$

この関数 $F(T, V, N)$ を**ヘルムホルツ** (Helmholtz) の**自由エネルギー**と呼ぶ。この表示では、

- ヘルムホルツの自由エネルギーをその自然な変数 T, V, N の関数として表した基本関係式 $F = F(T, V, N)$ が与えられれば、**系の熱力学的性質は完全に決定できる**。
- しかし平衡状態は、多くの場合は T, V, N で一意的に定まるものの、**相転移があるときには T, V, N では定まりきらないことがある**。なぜなら、 T, V, N と E, V, N の関係が**一対多対応**になって、前者から後者が一意的に定まらなくなることがあるからだ。

平衡状態が T, V, N では定まりきらないことがあるのに、 $F = F(T, V, N)$ が系の熱力学的性質を完全に決定するのは奇異に思うだろうが、それは、ルジャンドル変換が（熱力学では満たされるような条件の下では）可逆な変換だからだ。つまり、関数 $F(T, V, N)$ さえ与えられれば、それを T について逆ルジャンドル変換 (inverse Legendre transform) すれば、変換前の関数 $E(S, V, N)$ （つまり、 SVN 表示の基本関係式）も得られるからである。要するに、次のような関係になっている：

$$\begin{aligned}
 S &= S(E, V, N) \\
 \text{逆に解く} \quad \downarrow \uparrow \quad &\text{逆に解く} \\
 E &= E(S, V, N) \tag{7.2} \\
 \text{ルジャンドル変換} \quad \downarrow \uparrow \quad &\text{逆ルジャンドル変換} \\
 F &= F(T, V, N)
 \end{aligned}$$

このため、 $F(T, V, N)$ を知っていることも、 $E(S, V, N)$ を知っていることも、 $S(E, V, N)$ を知っていることと完全に等価なのである。その意味で、これらの $S(E, V, N)$ と等価な関数を ($S(E, V, N)$ 自体も)、完全な熱力学関数と呼ぶ。完全な熱力学関数は、それぞれの自然な変数による表示における基本関係式 (fundamental relation) を与える。

TVN 表示は、温度が一定になるように実験するケースを解析するのに便利である。その典型例は、次のような性質を持つ「熱浴」に浸かった系の解析である：

— 定義：熱浴 —

(平衡への緩和が十分速いなどの理由で) 着目系と熱をやりとりしても常に平衡状態にあるとみなせて、(着目系よりもサイズが圧倒的に大きいなどの理由で) 着目系と熱をやりとりしても温度が変化しないと見なせる系を、**熱浴** (heat bath) と言う。

着目系が熱浴と熱接触していれば、平衡状態になるたびに、着目系の温度は熱浴の（一定に保たれた）温度に一致する。そして、 UVN 表示ではエントロピー最大の原理を用いて解析をしたのに対し、 TVN 表示では、(エントロピー最大の原理から導かれる) **ヘルムホルツの自由エネルギー最小の原理** と呼ばれる、次の定理を用いる：

— 熱力学の定理：ヘルムホルツの自由エネルギー最小の原理 —

温度 T の熱浴と熱接触する複合系を考える。その中には、断熱壁で完全に囲まれて熱的に隔離された部分系はないとする。そのような複合系は、どの部分系も単純系になるように分割したときに、与えられた条件の下で、全ての単純系が平衡状態にあって、かつ

$$\hat{F} \equiv \sum_i F^{(i)}(T, X_1^{(i)}, X_2^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)}) \tag{7.3}$$

が最小になるときに、そしてその場合に限り、平衡状態にある。そのときの複合系のヘルムホルツの自由エネルギーは、 \hat{F} の最小値に等しい：

$$\text{複合系の } F = \min_{\text{許される範囲の } \{X_1^{(i)}, X_2^{(i)}, \dots\}_i} \hat{F}(T, \{X_1^{(i)}, X_2^{(i)}, \dots\}_i). \tag{7.4}$$

着目系が熱浴に浸かっているならば、この原理を適用する際に T が定数として扱え、解析が楽になる。そのため、このようなケースでは TVN 表示がよく使われる。

さらに、 $F(T, V, N)$ を、 $\frac{\partial F}{\partial V} = -P$ のマイナス符号に注意して、 V についてルジャンドル変換すれば（つまり、 $E(S, V, N)$ を S と V についてルジャンドル変換すれば）、**ギブズ (Gibbs) の自由エネルギー**

$$G(T, P, N) \equiv [F(T, V, N) + VP](T, P, N) \tag{7.5}$$

$$= [E(S, V, N) - ST + VP](T, P, N) \tag{7.6}$$

が得られ、 $G = G(T, P, N)$ を基本関係式とする **TPN 表示** に移れる。 $G(T, P, N)$ も完全な熱力学関数である。そして、この表示では、(エントロピー最大の原理から導かれる) **ギブズの自由エネルギー最小の原理** と呼ばれる定理を用いて解析をする。この表示は、熱浴と圧力溜りに浸かった系の解析によく使われる。

このように、熱力学は様々な表示が可能であり、どの表示の基本関係式 (完全な熱力学関数) も、 $E(S, V, N)$ または $S(E, V, N)$ を、いくつかの変数についてルジャンドル変換したものになっている。そして、これらの表示を用いた場合には、

- E, V, N (や S, V, N) の一部を示強変数に置き換えたものを自然な変数とするので、しばしば、自然な変数と E, V, N の関係が一对多対応になって、自然な変数では平衡状態が定まりきらないことがある。
- それにもかかわらず、その表示の基本関係式から、系の熱力学的性質は完全に決定できる。なぜなら、必要となればいつでも、逆ルジャンドル変換により $S(E, V, N)$ または $E(S, V, N)$ が得られて、 EVN 表示や SVN 表示に移れるからである。

このような表示は、示強変数が一定になるように実験するケースを解析するのに便利なので、よく使われる。

7.2 カノニカル分布の導出

着目系は単純系で、そのエントロピーの自然な変数は E, V, N だとする。 V, N の値を一組与えたとき、そのような V, N の値を持つ着目系のマイクロ状態はたくさんある。それらを、番号 $\lambda = 1, 2, 3, \dots$ をふって区別しよう。この λ は、番号でなくても、適当な離散変数、あるいは複数の離散変数の組でもよい。(数学で習ったように、番号と離散変数(の組)とは、一対一の対応が付けられるから、等価であることを思い出そう。) 状態がこのように離散変数で番号付けできるのは、古典力学では想像しにくい、例によって量子系であれば、(有限体積である限り) それは必ず可能である。古典力学はそれをカンニングして番号付けする、と考えれば良い。

こうして、マイクロ状態は V, N, λ で一意に指定される。そのエネルギーを $E_{V, N, \lambda}$ とする：

$$E_{V, N, \lambda} \equiv [V, N, \lambda \text{ で指定されるマイクロ状態のエネルギー}]. \quad (7.7)$$

前に示したように、 $E_{V, N, \lambda}$ の値が、相対的に無視できる誤差の範囲内で、与えられた E の値に一致するようなマイクロ状態の数は、非常に(指数関数的に)たくさんある。その中には、たまたま(誤差の範囲内ではなく)全く同じエネルギー値を持っているような複数の状態が含まれることもある。たとえば、 $\lambda \neq \lambda'$ なのに $E_{V, N, \lambda} = E_{V, N, \lambda'}$ となる λ, λ' の組み合わせがあることがある。そのように、異なる状態が同じエネルギーを持つことを、「エネルギー縮退がある」と言う。エネルギーが縮退していても、状態としては別の状態なのだから、状態を勘定するときは、両方も勘定する必要がある。

さて、この着目系(エネルギー E) が、図@のように、熱浴(エネルギー E_b) と、熱だけ通す壁を介して、接触しているケースを考える。熱浴のサイズは着目系よりもずっと大きいと仮定して議論するが、最後の結果は熱浴のサイズとは無関係であり、熱浴が熱浴でありさえすれば成り立つ。なぜなら、着目系の状態は、透熱壁の向こうにある熱浴のサイズが大きい小さいかに左右されるはずがないからだ。

これからやることは、この孤立していない着目系の平衡状態が、マイクロ状態のどんな分布と同一視できるかを導くことである。そのために、着目系+熱浴という複合系が、孤立系とみなせるケースを考える。この複合系は、孤立系ではあるが、その内部に断物の堅い壁を持つので、単純系ではない。そのため、単純系についてしか述べていない要請 A は、適用できない。そうではあるが、新しい結果を導くための推測の手段として、このような複合系にも要請 A が適用できるとして計算してみる。これは、「推測するために、一時的に要請 A よりも強い要請を仮定してみよう」ということである¹。

この状況設定では、着目系も熱浴も、エントロピーの自然な変数のうち E 以外の変数の値は、最初に与えた値から変化し得ない。そこで、以下の式では、しばらくの間、 E 以外の変数 V, N を省略する。したがって、 $E_{V, N, \lambda}$ も E_λ と略記する。

着目系+熱浴という複合系のエネルギー E_t は、

$$E_t = E + E_b \quad (7.8)$$

である。この複合系にも要請 A が適用できると仮定すれば、その平衡状態は、このエネルギーを持つマイクロカノニカル分布と同一視できることになる。すると、着目系のひとつのマイクロ状態 λ の確率 Θ_λ は、

$$\Theta_\lambda = \frac{W_b(E_t - E_\lambda)}{W_t(E_t)} \quad (7.9)$$

である。我々は、 Θ_λ の λ 依存性に興味があるので、 λ と無関係な分母は忘れて、

$$\Theta_\lambda \propto W_b(E_t - E_\lambda) \quad (7.10)$$

¹残念なことに、他のほとんどの教科書では、等重率の原理を単純系だけに要請しておきながら、ここで論じているような複合系に、何の躊躇もなく等重率の原理を適用して、カノニカル分布を「導出」している。論理的な整合性よりも、話の流れを優先しているのかもしれない。

という事実だけを使って議論を進めよう。その方が式が見やすい。

この式に $S_b = k_B \ln W_b + o(V_b)$ を代入し、相対的に無視できる $o(V_b)$ を省くと、

$$\Theta_\lambda \propto \exp [S_b(E_t - E_\lambda)/k_B]. \quad (7.11)$$

ここで、 $E_t \gg E_\lambda$ であるから、よい精度で、 $S_b(E_t - E_\lambda)$ を E_λ のべきにテイラー展開できる²：

$$S_b(E_t - E_\lambda) = S_b(E_t) - S'_b(E_t)E_\lambda + \frac{1}{2}S''_b(E_t)E_\lambda^2 + \dots \quad (7.12)$$

ここで、 $|E_t - E_b| \ll |E_b|$ であることと、平衡状態では $T_b = T$ (着目系の温度) であることから、

$$S'_b(E_t) \simeq S'_b(E_b) = \frac{1}{T_b} = \frac{1}{T}. \quad (7.13)$$

同じく $|E_t - E_b| \ll |E_b|$ であることと、熱浴だから T_b が一定であることから、

$$S''_b(E_t) \simeq S''_b(E_b) = \frac{\partial}{\partial E_b} \frac{1}{T_b} = 0. \quad (7.14)$$

同様にして、式 (7.12) の高次の ($+\dots$ の) 部分も、無視できるほど小さいことが言える。ゆえに、良い精度で、 $S_b(E_t - E_\lambda) = S_b(E_t) - E_\lambda/T$ となるわけだが、これを式 (7.11) に代入して、 λ に依存する部分だけあらわに書くと、

$$\Theta_\lambda \propto e^{-E_\lambda/k_B T} = e^{-\beta E_\lambda} \quad (7.15)$$

ここで、

$$\beta \equiv 1/k_B T \quad (7.16)$$

とおいたが、これは逆温度 B の定数倍にすぎないから、やはり**逆温度** (inverse temperature) と呼ばれる。

上式で、 Θ_λ が比例定数を除いて求めたが、比例定数を求めるために、

$$Z \equiv \sum_\lambda e^{-\beta E_\lambda} \quad (7.17)$$

とおくと、 Θ_λ は確率だから $\sum_\lambda \Theta_\lambda = 1$ をみたすべきことより、

$$\Theta_\lambda = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\lambda} \quad (7.18)$$

でなければならない。この確率分布を、**カノニカル分布** (canonical distribution) と呼ぶ。導出から明らかなように、これらの表式に出てくる、系の温度 T は、熱浴の温度に等しい。

規格化定数の役割を担う Z は、 β を通じて T に依存し、 E_λ を通じて V, N に依存する (E_λ は $E_{V, N, \lambda}$ の略記であった)。つまり、 Z は T, V, N の関数 $Z(T, V, N)$ である。そこで Z を、**分配関数** (partition function) と呼ぶ。同様に、 Θ_λ も T, V, N の関数 $\Theta_\lambda(T, V, N)$ である。

ちなみに、古典力学系では、4.5 節で示した対応規則により、

$$Z = \int_{q \in V} e^{-\beta H(q, p)} \frac{dq dp}{(2\pi\hbar)^f} \quad (7.19)$$

この右辺のどこに V, N への依存性が入っているかという、 V は q の積分範囲に、 N は正準変数の組の数 $f = 3N$ に入っている。

さて、与えられた V, N を持つ全てのマイクロ状態が、それぞれ確率 Θ_λ で含まれる集団を考えよう。これを**カノニカル集団** (canonical ensemble) と呼ぶ。 Θ_λ には、温度 T もパラメーターとして入っているので、カノニカル集団を指定するパラメーターは T, V, N である。そこで本書では、カノニカル集団を $\text{ens}(T, V, N)$ と記すことにする。それは、 $\text{函}\text{@}$ のような集団である。この集団を用いると、以上の結果は次のようにまとめられる：温度 T の熱浴に浸かった単純系の、 T, V, N で指定される平衡状態は、カノニカル集団 $\text{ens}(T, V, N)$ と、熱力学的に同じ状態になる。

以上の事を、エントロピーの自然な変数が E, X_1, \dots, X_t であるような一般の単純系に拡張すると、次のようになる。見づらくないように、 X_1, \dots, X_t をまとめて \mathbf{X} と記す。

² 正しく言うと、 $S_b(E_t - E_\lambda, V_b, N_b) = V_b s_b(E_t/V_b - E_\lambda/V_b, N_b/V_b)$ のエントロピー密度 s_b を、 E_λ/V_b のべきに展開している。これは、 V_b/V を大きくすればいくらかでも小さくなるので、べき展開が良い近似を与える。以下の式も、同様に、実はエントロピー密度について計算していることを思い出せば、正当化できる。

着目系は単純系で、そのエントロピーの自然な変数は E, \mathbf{X} だとする ($\mathbf{X} \equiv X_1, \dots, X_t$)。 E 以外の変数 \mathbf{X} の値を (マクロには相対的に無視できる誤差の範囲内で) 定めたときの、着目系のマイクロ状態が、適当な離散変数 (あるいは離散変数たちの組) λ で指定できるとする。そして、

$$E_{\mathbf{X}, \lambda} \equiv [\mathbf{X}, \lambda \text{ で指定されるマイクロ状態のエネルギー}] \quad (7.20)$$

とする。これを用いて、分配関数 (partition function) を

$$Z(T, \mathbf{X}) \equiv \sum_{\lambda} \exp(-\beta E_{\mathbf{X}, \lambda}) \quad (\beta \equiv 1/k_B T) \quad (7.21)$$

と定義する。与えられた \mathbf{X} を持つ (つまり残りの変数 λ が様々な値を持つ) 全てのマイクロ状態が、それぞれ

$$\Theta_{\lambda}(T, \mathbf{X}) = \frac{1}{Z(T, \mathbf{X})} \exp(-\beta E_{\mathbf{X}, \lambda}) \quad (7.22)$$

なる確率で含まれる集団をカノニカル集団 (canonical ensemble) と呼び、この確率分布をカノニカル分布 (canonical distribution) と呼ぶ。この集団を、本書では $\text{ens}(T, \mathbf{X})$ と記す。

そして、本節の推論の結果は次のようにまとめられる：

温度 T の熱浴に浸かった単純系の、 T, \mathbf{X} で指定される平衡状態は、カノニカル集団 $\text{ens}(T, \mathbf{X})$ と、熱力学的に同じ状態になる。

ただし、これは要請 A が着目系+熱浴という複合系にも適用できると仮定して導いたものであるから、これが正しい結論かどうかは検証する必要がある。それを次節で行う。

なお、一次相転移があると、平衡状態が T, \mathbf{X} では指定しきれないことがある (「熱力学の基礎」@章) が、その場合については、@節で論ずる。

7.3 カノニカル分布の検証

前節の結果を正当化するために、カノニカル分布がマクロ変数の平衡値を正しく与えることを示そう。

個々のマイクロ状態の確率 $\Theta_{\lambda} \propto e^{-\beta E_{\lambda}}$ は、 E_{λ} が大きい状態ほど急激に小さくなる。では、 $(E - \Delta E, E]$ の範囲内のエネルギーを持つマイクロ状態全体の確率 (この範囲内のマイクロ状態の確率の和) $\Theta(E - \Delta E, E]$ はどうか? それは、状態密度 $\frac{\partial \Omega}{\partial E}$ を用いて

$$\Theta(E - \Delta E, E] = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \frac{\partial \Omega}{\partial E} \Delta E \quad (7.23)$$

と計算されるが、5.2 節や 5.3 節で述べたように、 $\frac{\partial \Omega}{\partial E}$ は E の関数として急激に増加する。これと、 E の関数として急激に減少する $e^{-\beta E}$ がかけ算された結果、 $\Theta(E - \Delta E, E]$ は、ある E の値 ($\equiv E_*$) のところで鋭いピークを持つことになる。実際、 $S = k_B \ln(\frac{\partial \Omega}{\partial E} \Delta E)$ より、上式は

$$\begin{aligned} \Theta(E - \Delta E, E] &= \frac{1}{Z} e^{-\beta E} e^{S/k_B} \\ &= \frac{1}{Z} \exp \left[\frac{-1}{k_B T} \{E - TS(E, V, \dots)\} \right] \end{aligned} \quad (7.24)$$

$$= \frac{1}{Z} \exp \left[\frac{-V}{k_B T} \left\{ \frac{E}{V} - T s \left(\frac{E}{V}, \dots \right) \right\} \right] \quad (7.25)$$

となるが、式 (7.25) は、 $\{ \}$ 内が最小になる E の値 ($\equiv E_*$) でピークを持つ。そして、 E/V の値が E_*/V からわずかにずれると、 $\{ \}$ 内が最小値からわずかに増える。ところが、そこにマクロな大きさを持つ V がかかった $(V/k_B T) \{ \}$ は、最小値から大きく増える³。そうした激しい変化が指数関数でさらに増幅される結果、 $\exp[-(V/k_B T) \{ \}]$ は、その最大値よりもとてつもなく小さくなる。従って、 $\Theta(E - \Delta E, E]$ は、図@のように、 $E/V = E_*/V$ で鋭いピークを持つことになる。

³ V だと単位のことが絡んで判りににくいと感じる読者は、 V の代わりに、粒子数 N をくくりだして同様の議論をすればよい。

このピークは、 V が大きいほど鋭く、 $V \rightarrow \infty$ では無限に鋭くなるから、 E/V の平均値 $\langle E/V \rangle$ は、 E_*/V に収束してゆく。言い換えると、

$$\left\langle \frac{E}{V} \right\rangle = \frac{E_*}{V} + o(1) \quad \text{as } V \rightarrow \infty. \quad (7.26)$$

従って、

$$\langle E \rangle = E_* + o(V) \quad \text{as } V \rightarrow \infty. \quad (7.27)$$

熱力学・統計力学では、マクロに見て相対的に無視できる差異は無視するから、これは単純に

$$\langle E \rangle = E_* \quad (7.28)$$

と書いても良い。

もしもカノニカル分布が E の平衡値を正しく与えるならば、 $\langle E \rangle$ つまり E_* は、熱力学で求まる E の平衡値に等しいはずである。それは次のようにして確かめられる。 E_* は、 $\frac{E}{V} - Ts(\frac{E}{V}, \dots)$ が最小になる E の値だったから、 $\frac{\partial}{\partial E} \{E - TS(E, V, \dots)\} = 0$ を満たす E の値である。つまり、 $1 - T \frac{\partial S}{\partial E} = 0$ を満たす E の値、つまり、

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (7.29)$$

を満たす E の値が E_* である。右辺の T は、熱浴と平衡になったときの温度、つまり、 E が平衡値をとったときの T である。従って、上式は、 T を E, V, \dots で表した関数 $T(E, V, \dots)$ を用いれば、

$$T(E_*, V, \dots) = T(E \text{ の平衡値}, V, \dots) \quad (7.30)$$

ということになる。ゆえに、少なくとも $T(E, V, \dots)$ が E の強増加関数である（一定値をとらない）領域では、

$$E \text{ の平衡値} = E_* \quad (7.31)$$

が言える。7.7 節で解説するように、実は、 $T(E, V, \dots)$ が一定値をとるような領域でもこの等式は成り立つ。

さて、カノニカル集団が、実はほとんど、 $E = [E \text{ の平衡値}]$ なるマイクロ状態の集団である（分布がそこで鋭いピークを持つ）ことがわかったわけだから、 E 以外のマクロ変数についてもカノニカル分布はマイクロカノニカル分布と同じ平衡値を与えることになる。これは、熱浴に浸かった系の平衡状態がカノニカル分布と熱力学的に同じである、という前節の結論を（少なくとも平衡値については⁴）支持している。

7.4 ヘルムホルツの自由エネルギー

分配関数 Z は、ただの規格化定数に見えるかもしれないが、実は重要な物理的意味を持つ。それを示そう。まず、

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{\lambda} e^{-\beta E_{\lambda}} \\ &= \int e^{-\beta E} \frac{\partial \Omega}{\partial E} dE \\ &= \frac{1}{\Delta E} \int e^{-\beta E} e^{S/k_B} dE \\ &= \frac{1}{\Delta E} \int \exp \left[\frac{-1}{k_B T} \{E - TS(E, V, \dots)\} \right] dE \end{aligned} \quad (7.32)$$

と変形する。被積分関数 $\exp[-\{ \} / k_B T]$ は、 $\{ \}$ 内がその最小値からはずれるにつれて急激に小さくなるので、最小値の近辺だけが積分結果に効く。そこで、 $\{ \}$ 内の関数 $E - TS(E, V, \dots)$ を、その最小値 $E_* - TS(E_*, V, \dots)$ のまわりにテイラー展開してみる⁵。その際、

$$\left. \frac{\partial}{\partial E} \{E - TS(E, V, \dots)\} \right|_{E=E_*} = 0 \quad (7.33)$$

⁴ 平衡値のまわりのゆらぎについては、ピークの形まで効くので、これだけの議論では何とも言えない。ゆらぎについては、@章で論ずる。

⁵ 熱力学によると（「熱力学の基礎」参照）、 $S(E, V, \dots)$ が上に凸だから、 $E - TS(E, V, \dots)$ は、 T, V, N を固定したときに、 E の関数として下に凸である。従って、 E が E_* 最小値からはずれると、単調に大きくなる一方である。以下の計算は、このことを踏まえて遂行している。

より $(E - E_*)$ の 1 次の項は消えるから,

$$\begin{aligned} E - TS(E, V, \dots) &= E_* - TS(E_*, V, \dots) \\ &\quad - \frac{1}{2!} T \frac{\partial^2}{\partial E^2} S(E, V, \dots) \Big|_{E=E_*} (E - E_*)^2 + \dots \end{aligned} \quad (7.34)$$

右辺に現れた 2 次微係数は,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial E^2} S(E, V, \dots) \Big|_{E=E_*} &= \frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T(E, V, \dots)} \Big|_{E=E_*} \\ &= - \frac{1}{T(E_*, V, \dots)^2} \cdot \frac{\partial}{\partial E} T(E, V, \dots) \Big|_{E=E_*} \\ &= - \frac{1}{T(E_*, V, \dots)^2 C_V(E_*, V, \dots)} \end{aligned} \quad (7.35)$$

と, 定積熱容量 $C_V = [\frac{\partial}{\partial E} T(E, V, \dots)]^{-1}$ を用いて表せる. 熱力学によると, C_V は常に正であり, 相転移の相境界を除くと, 有限で $O(V)$ の大きさを持つ (「熱力学の基礎」 13.1 節). ここでは相境界でない領域を考えることにすると, C_V は正で $O(V)$ になる (相境界については@節で考察する). T はもちろん正で $O(1)$ であるから, 式 (7.35) は負で $O(1/V)$ だとわかる. ゆえに, 式 (7.34) の右辺の 2 次の項は, 正で, $O(1/V) \times (E - E_*)^2$ ということになる. 従って, 式 (7.32) の積分に効くのは,

$$|E - E_*| \leq O(\sqrt{V}) \quad (7.36)$$

の範囲内だけである (この範囲外からの寄与は, $V \rightarrow \infty$ で消える).

2 次以上の項の寄与を評価するには,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^n}{\partial E^n} S(E, V, \dots) &= \frac{1}{V^n} \frac{\partial^n}{\partial (E/V)^n} V s(E/V, \dots) \\ &= \frac{1}{V^{n-1}} \frac{\partial^n}{\partial u^n} s(u, \dots) \\ &= O(1/V^{n-1}) \end{aligned} \quad (7.37)$$

に留意する. 不等式 (7.36) が満たされるような E の範囲内では,

$$n \text{ 次項} = O(1/V^{n-1}) \times O(V^{n/2}) = O(1/V^{n/2-1}) \quad (7.38)$$

であるから, $n \geq 3$ の項は, 2 次の項に比べて無視できることがわかる. ゆえに,

$$Z = \exp \left[\frac{-1}{k_B T} \{E_* - TS(E_*, V, \dots)\} \right] \cdot \frac{1}{\Delta E} \int \exp \left[- \frac{1}{2k_B T^2 C_V} (E - E_*)^2 \right] dE \quad (7.39)$$

この E 積分の下限を $-\infty$ に伸ばそう. E_* から外れると被積分関数は急激に減衰するから, こうしても積分値はほとんど変わらない. そうすると, **ガウス積分**の公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (a > 0) \quad (7.40)$$

が使えて,

$$Z = \exp \left[\frac{-1}{k_B T} \{E_* - TS(E_*, V, \dots)\} \right] \cdot \frac{T}{\Delta E} \sqrt{2\pi k_B C_V}. \quad (7.41)$$

対数を取り, E_* は平衡値に等しいのだから単に E と書くと,

$$\ln Z = - \frac{1}{k_B T} \{E - TS(E, V, \dots)\} + \ln \left(\frac{T}{\Delta E} \sqrt{2\pi k_B C_V} \right) \quad (7.42)$$

この $\{ \}$ 内の値は, ヘルムホルツの自由エネルギー F の値に等しく, 大きさは $O(V)$ である. 一方, 右辺最後の対数項は, $o(V)$ に過ぎない. こうして,

$$F = -k_B T \ln Z + o(V) \quad (7.43)$$

だとわかった.

熱力学によると, F を T, V, N (一般には, T, \mathbf{X}) の関数として求めれば, それは基本関係式である. 幸い, Z がちょうどこれらの変数の関数であるから, 上式で F を計算すると, 自然にそれが得られる:

単純系の、ヘルムホルツの自由エネルギーと分配関数の間には、次の関係がある：

$$F(T, \mathbf{X}) = -k_B T \ln Z(T, \mathbf{X}) + o(V). \quad (7.44)$$

すなわち、この公式で統計力学の計算を行うと、 TVN 表示の基本関係式が直ちに得られるのである。

7.1 節で解説したように、どの表示でもいいから、基本関係式さええられれば、全ての熱力学的性質を知ったことになり、他の全ての表示の基本関係式も（逆）ルジャンドル変換で得られる。従って、上記の公式で F を計算すれば、全ての熱力学的性質が知れる。これにより、（たとえカノニカル分布が正当であろうとなかろうと） Z を計算して基本関係式を得ることが正当であることが判った。しかも、以下で見るように、 Z を計算するのは W を計算するよりも簡単なことが多く、これは実用上とても有用な計算方法なのである。

なお、上の公式を用いると、カノニカル分布の規格化定数として Z の代わりに F を用いることもできる：

$$\Theta_\lambda = e^{-\beta(E_\lambda - F)}. \quad (7.45)$$

ただし、指数関数の中で、どうせ最後の結果では無視することになる $o(V)$ の違いを無視した。また、(7.32) 式と (7.41) 式を見比べると、結局

$$\int \exp \left[\frac{-1}{k_B T} \{E - TS(E, V, \dots)\} \right] dE \quad (7.46)$$

$$= \exp \left[\frac{-1}{k_B T} \{E_* - TS(E_*, V, \dots)\} \right] \times [\text{対数をとると } o(V) \text{ になる項}] \quad (7.47)$$

となっていることが判る。つまり、統計力学では、(7.46) の積分は、なんと被積分関数のピーク値で置き換えて良い（違いは熱力学極限で相対的に無視できる）のだ。統計力学では、(7.46) に限らず、似た形の積分がよく出てくるが、それらも皆、被積分関数のピーク値で置き換えて良い。この事実を覚えておくと、統計力学の理論構造がとても理解しやすくなるだろう。

7.5 Z が簡単に計算できるモデルの例

一般に、現実的なハミルトニアンを持つモデルを仮定して Z を計算するのは、きわめて難しい。 W の計算よりは楽だといっても、やはりきわめて難しいのだ。そこで通常は、何らかの近似計算を行うことになる。そういう近似計算の中でいちばん簡単なのは、モデル設定の段階でモデルを簡略化してしまうことである。そうすると、 Z （や W ）が「厳密に」⁶ 計算できてしまう。そういうケースの、一番簡単な場合を説明する。

7.5.1 モデルの特質と計算公式

具体例としては、4.8 節で述べた、相互作用のないユニットが集まった系を思い浮かべて読んでもらえば分かりやすい。それを少しばかり一般化したのが、ここで述べるモデルである。

系のマイクロ状態が、ある変数の組、

$$n_1, n_2, \dots, n_N \equiv \mathbf{n} \quad (7.48)$$

で指定できるとする。 n_j の値は離散的でも連続的でもよい。（もしも n_j が離散変数であれば、 \mathbf{n} は、7.2 節で述べた、状態を指定する離散変数 λ に相当する。） n_j に付いたラベル j については、離散的であるとする。 j は離散的でありさえすればどんな値をとってもよいのだが、ここでは $j = 1, 2, \dots, N$ として説明する。たとえば 4.8 節のモデルでは、ユニットの番号が j に相当し、ユニットの総数 V/γ が N に相当する。

このような \mathbf{n} でマイクロ状態が指定される、というだけであれば、実は十分に一般的であり、なんら簡略化とは言えない。（たとえば、有限体積の量子系であれば、常にそれが可能である。）そこで、エネルギーについて大胆な近似をする。それは、エネルギーが単純に、

$$E_{\mathbf{n}} = \sum_j \varepsilon_j(n_j) \quad (7.49)$$

⁶モデルの簡略化という大胆な近似を行った後はその後の計算は厳密に遂行できる、ということであり、現実の物理系に対しては、もちろん大胆な近似にすぎない。

のように、各 j に付随した何らかの形のエネルギー ε_j の和になっており、しかもその ε_j は n_j だけの関数 $\varepsilon_j(n_j)$ である ($j' \neq j$ であるような $n_{j'}$ には依存しない) としてしまうのだ。これは物理的には、 j が異なる部分の間には、いっさい相互作用が働かない (無視する)、と言っていることになる。

このような近似の下では、

$$Z = \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta E_{\mathbf{n}}} \quad (7.50)$$

$$= \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_N} e^{-\beta[\varepsilon_1(n_1) + \varepsilon_2(n_2) + \dots + \varepsilon_N(n_N)]} \quad (7.51)$$

$$= \left\{ \sum_{n_1} e^{-\beta\varepsilon_1(n_1)} \right\} \left\{ \sum_{n_2} e^{-\beta\varepsilon_2(n_2)} \right\} \dots \left\{ \sum_{n_N} e^{-\beta\varepsilon_N(n_N)} \right\} \quad (7.52)$$

となるので⁷,

$$z_j \equiv \sum_{n_j} e^{-\beta\varepsilon_j(n_j)} \quad (7.53)$$

とおくと、

$$Z = \prod_j z_j, \quad \ln Z = \sum_j \ln z_j \quad (7.54)$$

という計算式を得る。 z_j は、各 j ごとに計算できるので、いわば、「各 j ごとの分配関数」とでもみなせるような量である。系の分配関数 Z は、単純にそれらの積になるというのである。特に、 $z_1 = z_2 = \dots$ ($\equiv z$) であるような場合には、

$$Z = z^N, \quad \ln Z = N \ln z \quad (7.55)$$

という極めて簡単な公式になる。

ただし、気体のとき (後述のように、 n_j は各正準変数に対応する) のように、 \mathbf{n} が異なるのに同じ状態があるときには、それを考慮せずに計算した上記の Z を、その重複数 \mathcal{M} (気体では $\mathcal{M} = N!$) で割り算する必要がある。たとえば (7.55) は、

$$Z = \frac{1}{\mathcal{M}} z^N, \quad \ln Z = N \ln z - \ln \mathcal{M} \quad (7.56)$$

と修正される。

以下で、これらの公式が役立つ実例を、2つ示そう。

7.5.2 相互作用のないユニットが集まった系の Z

上の公式を、4.8節で述べた、相互作用のないユニットが集まった系に適用する。 j はユニットの番号に相当する。

$$\varepsilon_j(n_j) = \varepsilon n_j \quad (7.57)$$

だから、 $z_1 = z_2 = \dots$ ($\equiv z$) となり、

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon n} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}}. \quad (7.58)$$

$N = V/\gamma$ だから、

$$\ln Z = \frac{V}{\gamma} \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} = -\frac{V}{\gamma} \ln (1 - e^{-\beta\varepsilon}). \quad (7.59)$$

ゆえに、

$$F(T, V) = \frac{k_B T V}{\gamma} \ln (1 - e^{-\varepsilon/k_B T}) = \frac{k_B T V}{\gamma} \ln (e^{\varepsilon/k_B T} - 1) - \frac{\varepsilon V}{\gamma}. \quad (7.60)$$

これは、4.8節で得た基本関係式を逆に解いた $E = E(S, V)$ を、 S についてルジャンドル変換して得られる自由エネルギー $F(T, V)$ (「熱力学の基礎」問題 12.5) と確かに一致する。

⁷ n_j が連続変数のときは、例えば 4.5節でやったようにして、 \sum_{n_j} を適当な積分に置き換えればよい。

7.5.3 単原子理想気体の Z

6.1 節で単原子理想気体の $S(E, V, N)$ を求めたが、ここでは、 Z を計算することにより $F(T, V, N)$ を求めてみる。その際、7.5.1 節で得た公式を用いる。 j は、各自由度ごとにふった通し番号（正準変数の組 q_j, p_j に振った番号 j ）だと思ってもいいし ($j = 1, 2, \dots, 3N$)、原子に振った番号だと思っても良い（その場合は $j = 1, 2, \dots, N$ ）。慣れれば前者の方が簡単だが、ここでは後者でやってみよう。

各原子の位置座標 \mathbf{r}_j と運動量 \mathbf{p}_j を用いると、理想気体では、ハミルトニアンは \mathbf{r}_j に依らず、

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m} \quad (7.61)$$

である。重複数 $\mathcal{M} = N!$ を忘れないようにすると、公式 (7.56) より直ちに、

$$Z = \frac{1}{N!} z^N \quad (7.62)$$

$$z = \int_{\mathbf{r} \in V} \exp \left[-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right] \frac{d^3 \mathbf{r} d^3 \mathbf{p}}{(2\pi\hbar)^3} \quad (7.63)$$

$$= \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int \exp \left[-\beta \frac{p_x^2}{2m} \right] dp_x \int \exp \left[-\beta \frac{p_y^2}{2m} \right] dp_y \int \exp \left[-\beta \frac{p_z^2}{2m} \right] dp_z. \quad (7.64)$$

この積分は、ガウス積分の公式 (7.40) を使って直ちに遂行できて、

$$z = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}} \right)^3. \quad (7.65)$$

ゆえに、

$$F(T, V, N) = -k_B T (N \ln z - \ln N!) \text{ の } O(N) \text{ の項} \quad (7.66)$$

$$= -k_B T N \left[\ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln(2\pi k_B m T) + 1 - 3 \ln(2\pi\hbar) \right]. \quad (7.67)$$

このままだもいいのだが、見かけを綺麗にするために、適当な基準状態 T_0, V_0, N_0 を選んで、そのときの F の値 $F(T_0, V_0, N_0)$ を F_0 と記して整理すると、

$$F(T, V, N) = \frac{NT}{N_0 T_0} F_0 - k_B T N \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \left(\frac{N_0}{N} \right) \right]. \quad (7.68)$$

これは、6.1 節で得た基本関係式を逆に解いた $E = E(S, V, N)$ を、 S についてルジャンドル変換して得られる自由エネルギー $F(T, V, N)$ （「熱力学の基礎」12.2 節）と確かに一致する。

7.6 便利な公式とマシュー関数

E を T, V, N の関数として求める場合に、正統的な求め方は、

$$S(T \pm 0, V, N) = -\frac{\partial F(T \pm 0, V, N)}{\partial T} \quad (7.69)$$

から $S(T \pm 0, V, N)$ を求め、

$$E(T \pm 0, V, N) = F(T, V, N) + S(T \pm 0, V, N)T \quad (7.70)$$

により $E(T \pm 0, V, N)$ を求めるやり方である⁸。しかし、統計力学で求めた $Z(T, V, N)$ を用いて、このような計算をするのは、少し面倒である（と言っても、 $Z(T, V, N)$ を計算する苦勞に比べれば、大したことはないのだが）。そういう場合には、次のような近道が便利である。

カノニカル分布の意味から、

$$E = \frac{1}{Z} \sum_{\lambda} E_{\lambda} e^{-\beta E_{\lambda}} \quad (7.71)$$

⁸相転移があると不連続になりうる量は、左右の極限值を用いるべきなので、引数を $T \pm 0$ と明記した。どの量が不連続になりうるかは、「熱力学の基礎」の 12 章、15 章を参照せよ。

である。これと Z の定義式 (7.17) を比べると、

$$E(T \pm 0, V, N) = -\frac{\partial \ln Z(\beta \pm 0, V, N)}{\partial \beta} \quad (7.72)$$

を得る⁹。ただし右辺は、 Z を β, V, N の関数と見なして $\ln Z$ の左右の微係数を計算し、求めた微係数で $\beta = 1/k_B T$ とおいたもの (の -1 倍) である。 $E(T \pm 0, V, N)$ を求めるには、この公式を使う方が、上記のような正統的な計算で求めるよりも、楽なことが多い。

ただし、熱力学の名誉のためにも (?) 書いておきたいのだが、上の公式はむしろ、熱力学的に最も自然な公式なのである。というのも、熱力学の基本はエントロピー表示であったから、他の表示に移るのも、エントロピー $S(E, V, N)$ をルジャンドル変換するのが自然である。たとえば、 $B = \partial S / \partial E (= 1/T)$ を用いて $S(E, V, N)$ を E についてルジャンドル変換した熱力学関数を \mathcal{F} (花文字の F) と記そう：

$$\mathcal{F}(B, V, N) \equiv [S(E, V, N) - EB](B, V, N). \quad (7.73)$$

熱力学ではこれを、マシユー関数 (Massieu function) と呼ぶことがある。その微係数は、ルジャンドル変換の性質から、

$$E(B \pm 0, V, N) = -\frac{\partial \mathcal{F}(B \pm 0, V, N)}{\partial B} \quad (7.74)$$

これを (7.72) 式と比べると、 $B = k_B \beta$ であるから Z を B, V, N の関数と見なして、

$$\mathcal{F}(B, V, N) = k_B \ln Z(B, V, N) \quad (7.75)$$

となっているはずだ。(実際、7.4 節と同様にしてこれを直接証明することもできる。) これは、ボルツマンの公式 $S(E, V, N) = k_B \ln W(E, V, N)$ とそっくりではないか！

このように、熱力学も統計力学も、エントロピー表示を出発点にして、そのルジャンドル変換を用いることにすれば、全てが美しく統一的な表式になる。それなのに、わざわざ (不便で汚らしい) エネルギー表示のルジャンドル変換を説明したのは、伝統的にそれが使われることが多いから説明しないと読者が不便を感じるだろう、という配慮のためだけである。ついでに言うと、定数 k_B も邪魔くさい。そこで、理論物理学者は $k_B = 1$ になるような (SI とは違う) 自然な単位系を日常的に用いている。この自然な単位系では、上式から k_B が消え、 $\beta = B$ となるから、さらに綺麗な式になる。

なお、言うまでもないが、 $\mathcal{F}(B, V, N)$ は完全な熱力学関数だから、 E 以外の物理量も $\mathcal{F}(B, V, N)$ から (従って $Z(B, V, N)$ から) 直接計算できる。たとえば、(2.22) 式の $\Pi_V (= P/T)$ を求めるには、ルジャンドル変換の性質から、

$$\Pi_V(B, V, N) = \frac{\partial \mathcal{F}(B, V, N)}{\partial V} = \frac{\partial \ln Z(B, V, N)}{\partial V}. \quad (7.76)$$

ただし、微分可能でない領域では、左右の微係数におきかえる。

7.7 ♠ 相転移がある場合

@@@@@@@@

一次相転移の相境界では、 $T(E, V, \dots)$ が E の関数として、ある区間内で一定値をとることがある。そのときは、 E_* の値はその区間内のいずれかの値である、としか言えないが、その区間内のどの E の値も平衡値なので、やはり式 (7.31) は成り立つ。その場合、 E の平衡値がひとつに決まらないのは、「熱力学の基礎」で解説したように、相転移があると TVN 表示では平衡状態が一意的に指定できないときがある、という事実による。つまり、 TVN 表示を採用する限り仕方がないことなのである。それがいやなら、基本に戻って UVN 表示でミクロカノニカルで議論すればよい。

@@@@@@@@

⁹ ♠ この公式を導出するにあたり、 Z の定義式 (7.17) の無限和 \sum_λ と微分演算 $\partial/\partial\beta$ の順序を交換して各項微分を行ったが、この級数は、指数関数 $e^{-\beta E_\lambda}$ のおかげで、良好な収束性を持つから、問題ない。

第8章 他の集団

熱力学の基本であるエントロピー表示 (UVN 表示) に対応する, 統計力学の最も基本的な集団は, ミクロカノニカル集団であった. そして我々は前章で, 熱力学の TVN 表示に対応する統計力学の集団が, カノニカル集団であることを見た. 熱力学には他の表示もあるが, それぞれに対応する統計力学の集団がある. 本章では, それを解説する. 最も重要な結論は, どの集団を用いても, そこから計算した熱力学関数は互いに (逆) ルジャンドル変換で結ばれており, まったく等価な結果が得られることである. これを, アンサンブルの等価性 (equivalence of ensembles) という. これにより, 自分が計算しやすい集団を自由に選んで計算すればいいことが保証される¹. これはまさに, 熱力学で, どの表示で計算しても同じ結果が得られることに対応している.

8.1 グランドカノニカル分布の導出

着目系 (エネルギー E , 粒子数 N) が単純系で, 図@のように, 熱浴であり粒子溜であるような外部系 (エネルギー E_b , 粒子数 N_b) と, 熱も粒子も通す壁を介して接触しているケースを考える. 着目系+外部系という複合系は, 孤立系とみなせるとする.

この状況設定では, どの系でも, エントロピーの自然な変数のうち, E, N 以外の変数 (たとえば V) の値は, 最初に与えた値から変化し得ない. そこで, 以下の式では, E, N 以外の変数を省略する. したがって, 7.2 節の式 (7.7) で定義した $E_{V,N,\lambda}$ (あるいは $E_{X,\lambda}$) も, $E_{N,\lambda}$ と略記する.

まず, 着目系のエントロピーの自然な変数が E, V, N である場合を考えよう. すると, 熱も粒子も通すような壁はないのと同じであり, 要するに, 実際には壁がないのに, 頭の中で仮想的に壁があると考えるのと同じである. そこで, 外部系も単純系だとすれば, 着目系+外部系という複合系も単純系になり, 要請 A を (カノニカル分布を導いたときの議論とは違って何の問題もなく) 適用できる. 要請 A を適用すると, 7.2 節と同様に, 粒子数が N のときのひとつのミクロ状態 λ の確率 $\Theta_{N,\lambda}$ は,

$$\Theta_{N,\lambda} \propto W_b(E_t - E_{N,\lambda}, N_t - N) \quad (8.1)$$

である. 我々は, $\Theta_{N,\lambda}$ の N, λ 依存性に興味があるので, N, λ と無関係な因子を省いたこの比例関係だけを使って議論を進める (その方が式が見やすい). この式に $S_b = k_B \ln W_b + o(V_b)$ を代入し, $o(V_b)$ を省くと,

$$\Theta_{N,\lambda} \propto \exp[S_b(E_t - E_{N,\lambda}, N_t - N)/k_B] \quad (8.2)$$

ここでは簡単のため, 外部系のサイズは着目系よりもずっと大きいと仮定する. (最後の結果は外部系のサイズとは無関係であり, 外部系が熱浴であり粒子溜でありさえすれば成り立つ.) すると, $E_t \gg E_{N,\lambda}, N_t \gg N$ となるから, よい精度で, $S_b(E_t - E_{N,\lambda}, N_t - N)$ を $E_{N,\lambda}, N$ のべきにテイラー展開できる²:

$$\begin{aligned} S_b(E_t - E_{N,\lambda}, N_t - N) &= S_b(E_t, N_t) \\ &\quad - \frac{\partial S_b(E_t, N_t)}{\partial E_t} E_{N,\lambda} - \frac{\partial S_b(E_t, N_t)}{\partial N_t} N \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (8.3)$$

7.2 節での議論と同様にして, $+\dots$ が無視できるほど小さいこと, 及び, 次のことが言える:

$$\frac{\partial S_b(E_t, N_t)}{\partial E_t} \simeq \frac{\partial S_b(E_b, N_b)}{\partial E_b} = \frac{1}{T_b} = \frac{1}{T}, \quad (8.4)$$

$$\frac{\partial S_b(E_t, N_t)}{\partial N_t} \simeq \frac{\partial S_b(E_b, N_b)}{\partial N_b} = -\frac{\mu_b}{T_b} = -\frac{\mu}{T}. \quad (8.5)$$

¹ ♣ ゆらぎについては, 純粋な熱力学の対象からはみ出している, 別個考える必要がある. それについては, 8.3 節の補足と@章を見よ.

² ♣ その正確な意味は, p.48 の脚注 2 と同様である.

ここで、 T, μ はそれぞれ、着目系の温度と化学ポテンシャルだが、外部系と平衡状態にあるから、それらは外部系の温度 T_b と化学ポテンシャル μ_b に等しい（「熱力学の基礎」第8章）。

以上のことから、良い精度で、

$$S_b(E_t - E_{N,\lambda}, N_t - N) \simeq S_b(E_t, N_t) - \frac{E_{N,\lambda}}{T} + \frac{\mu N}{T} \quad (8.6)$$

となるわけだが、これを式(8.2)に代入して、 N, λ に依存する部分だけあらわに書くと、

$$\Theta_{N,\lambda} \propto e^{-\beta(E_{N,\lambda} - \mu N)} \quad (8.7)$$

これで、 $\Theta_{N,\lambda}$ が比例定数を除いて求まった。比例定数を求めるために、

$$\Xi \equiv \sum_{N,\lambda} e^{-\beta(E_{N,\lambda} - \mu N)} \quad (8.8)$$

とおくと、 $\Theta_{N,\lambda}$ は確率だから $\sum_{N,\lambda} \Theta_{N,\lambda} = 1$ をみたすべきことより、

$$\Theta_{N,\lambda} = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E_{N,\lambda} - \mu N)} \quad (8.9)$$

でなければならない。この確率分布を、**グランドカノニカル分布** (grand canonical distribution) と呼ぶ。

式(8.8)からわかるように、規格化定数の役割を担う Ξ は、 $e^{-\beta(E_{N,\lambda} - \mu N)}$ の中にパラメーターとして入っている T, μ に依存し、 $E_{N,\lambda}$ を通じて V に依存する。 $(E_{N,\lambda}$ は $E_{V,N,\lambda}$ の略記であった)。つまり、 Ξ は T, V, μ の関数 $\Xi(T, V, \mu)$ である。そこで Ξ を、**大分配関数** (grand partition function) と呼ぶ。同様に、 $\Theta_{N,\lambda}$ も T, V, μ の関数 $\Theta_{N,\lambda}(T, V, \mu)$ である。ちなみに、古典力学系では、4.5節で示した対応規則により、

$$\Xi(T, V, \mu) \equiv \sum_N \int_{q \in V} e^{-\beta[H(q,p) - \mu N]} \frac{dq dp}{(2\pi\hbar)^f} \quad (8.10)$$

右辺の V への依存性は、 q の積分範囲から出てくる。

さて、与えられた V を持つ全てのマイクロ状態が、それぞれ確率 $\Theta_{N,\lambda}$ で含まれる集団を考えよう。これを**グランドカノニカル集団** (grand canonical ensemble) と呼ぶ。 $\Theta_{N,\lambda}$ には、 T, μ もパラメーターとして入っているので、グランドカノニカル集団を指定するパラメーターは T, V, μ である。そこで本書では、グランドカノニカル集団を $\text{ens}(T, V, \mu)$ と記すことにする。この集団を用いると、本節の結果は次のようにまとめられる：温度が T で化学ポテンシャルが μ の熱浴かつ粒子溜であるような外部系に浸かった単純系の、 T, V, μ で指定される平衡状態は、グランドカノニカル集団 $\text{ens}(T, V, \mu)$ と、熱力学的に同じ状態になる。

以上の事を、エントロピーの自然な変数が E, V, N, X_3, \dots, X_t であるような一般の単純系に拡張すると、次のようになる。見づらくないように、 E, N 以外の変数 V, X_3, \dots, X_t をまとめて \mathbf{X}' と記す。

— 定義：グランドカノニカル分布と大分配関数 —

着目系は単純系で、そのエントロピーの自然な変数は E, N, \mathbf{X}' とする。 E 以外の変数 N, \mathbf{X}' の値を（マクロには相対的に無視できる誤差の範囲内で）定めたときの、着目系のマイクロ状態が、適当な離散変数（あるいは離散変数たちの組） λ で指定できるとする。そのエネルギーを

$$E_{N,\mathbf{X}',\lambda} \equiv [N, \mathbf{X}', \lambda \text{ で指定されるマイクロ状態のエネルギー}] \quad (8.11)$$

とする。これを用いて、**大分配関数** (grand partition function) を

$$\Xi(T, \mu, \mathbf{X}') \equiv \sum_{N,\lambda} \exp[-\beta(E_{N,\mathbf{X}',\lambda} - \mu N)] \quad (\beta \equiv 1/k_B T) \quad (8.12)$$

と定義する。与えられた \mathbf{X}' を持つ（つまり残りの変数 N, λ が様々な値を持つ）全てのマイクロ状態が、それぞれ

$$\Theta_{N,\lambda}(T, \mu, \mathbf{X}') = \frac{1}{\Xi(T, \mu, \mathbf{X}')} \exp[-\beta(E_{N,\mathbf{X}',\lambda} - \mu N)] \quad (8.13)$$

なる確率で含まれる集団を**グランドカノニカル集団** (grand canonical ensemble) と呼び、この確率分布を**グランドカノニカル分布** (grand canonical distribution) と呼ぶ。この集団を、本書では $\text{ens}(T, \mu, \mathbf{X}')$ と記す。

そして、本節の結果は次のようにまとめられる：

温度が T で化学ポテンシャルが μ の熱浴かつ粒子溜であるような外部系に浸かった単純系の、 T, μ, \mathbf{X}' で指定される平衡状態は、グランドカノニカル集団 $\text{ens}(T, \mu, \mathbf{X}')$ と、熱力学的に同じ状態になる。

ただしこれは、エントロピーの自然な変数が E, V, N だけで済む場合を除くと、要請 A が単純系でない複合系にも適用できると仮定して導いたものであるから、これが正しい結論かどうかは検証する必要がある。それは次節で行う。

なお、一次相転移があると、平衡状態が T, μ, \mathbf{X}' では指定しきれないことがある（「熱力学の基礎」@章）が、その場合については、@節で論ずる。

8.2 グランドカノニカル分布の検証と利用

まず、グランドカノニカル分布がマクロ変数の平衡値を正しく与えることを簡単に説明する。本質的に、カノニカル分布に関する 7.3 節の議論と同様である。

すなわち、個々のマイクロ状態の確率 $\Theta_{N,\lambda}$ よりも重要な、 $(E - \Delta E, E]$ の範囲内のエネルギーと $(N - \Delta N, N]$ の範囲内の粒子数を持つマイクロ状態全体の確率（この範囲内の状態の確率の和） $\Theta((E - \Delta E, E], (N - \Delta N, N])$ を考えるのである。すると、7.3 節と同様にして、次のことが示せる： $\Theta((E - \Delta E, E], (N - \Delta N, N])$ は、 E, N の関数として、 E, N の平衡値 E_*, N_* のところで鋭いピークを示し、 E, N の値が E_*, N_* から外れると、急激に小さくなる。その急激に小さくなる度合いは、 V を大きくするにつれて、いくらでも速くなる。従って、**グランドカノニカル集団は、実はほとんど、 $E = [E \text{ の平衡値}]$ かつ $N = [N \text{ の平衡値}]$ なるマイクロ状態の集団である**（分布がそこで鋭いピークを持つ）。ゆえに、 E 以外のマクロ変数についても**グランドカノニカル分布はマイクロカノニカル分布と同じ平衡値を与えることになる**。これは、熱浴と粒子溜に浸かった系の平衡状態がグランドカノニカル分布と熱力学的に同じである、という前節の結論を（少なくともマクロ変数の平衡値については）支持している。

次に、以上の事実に着目して、 Ξ について 7.4 節でやったように、 Ξ と熱力学関数の関係を求めよう。計算はほとんど 7.4 節と同様であるが、 Ξ の定義式 (8.8) には N に関する和もある。それは、

$$\sum_N \rightarrow \int dN \quad (8.14)$$

にて積分に直せば³、 E と同様に扱える。すると、7.4 節と同様にして、

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N,\lambda} e^{-\beta(E_{N,\lambda} - \mu N)} \\ &= \int \int e^{-\beta(E - \mu N)} \frac{\partial \Omega(E, N)}{\partial E} dE dN \\ &= \frac{1}{\Delta E} \int \exp \left[\frac{-1}{k_B T} \{E - TS(E, V, N \dots) - \mu N\} \right] dE dN \\ &= \exp \left[\frac{-1}{k_B T} \{E_* - TS(E_*, V, N_*, \dots) - \mu N_*\} \right] \times [\text{対数をとると } o(V) \text{ になる項}] \end{aligned} \quad (8.15)$$

となる（最後の 2 行は、式 (7.47) と同様である）。対数をとる、平衡値 E_*, N_* を単に E, N と書くと、

$$\ln \Xi = -\frac{1}{k_B T} \{E - TS(E, V, N \dots) - \mu N\} + o(V) \quad (8.16)$$

この $\{ \}$ 内の値は、 $E(S, V, N, \dots)$ を S, N についてルジャンドル変換して得られる次の熱力学関数に等しい：

$$J(T, V, \mu, \dots) \equiv [E(S, V, N, \dots) - ST - N\mu](T, V, \mu, \dots) \quad (8.17)$$

こうして、

$$J(T, \mu, \mathbf{X}') = -k_B T \ln \Xi(T, \mu, \mathbf{X}') + o(V) \quad (8.18)$$

³関数 $f(\dots, N, \dots)$ の和 $\sum_N f(\dots, N, \dots)$ を、 N を ΔN ごとに分割して実行する。 $\Delta N = 1$ であれば、正確に $\sum_N f(\dots, N, \dots) = \sum_N f(\dots, N, \dots) \Delta N$ である。右辺は、 ΔN を無限に小さくできれば積分になる。ところで、4.7 節の終わりの方で述べたように、 ΔN を無限にしたときと $\Delta N = 1$ のときとの差は、熱力学関数に無視できるほど小さい ($o(V)$ の) 差異をもたらすにすぎない。ゆえに、 $\sum_N f(\dots, N, \dots) = \int f(\dots, N, \dots) dN$ として構わない。

という公式を得た。

熱力学によると、 J を $T, \mu, \mathbf{X}' (= T, \mu, V, \dots)$ の関数として求めれば、それは基本関係式である。幸い、 Ξ がちょうどこれらの変数の関数であるから、上式で J を計算すると、自然にそれが得られる。すなわち、この公式で統計力学の計算を行うと、 $TV\mu$ 表示の基本関係式が直ちに得られ、全ての熱力学的性質が知れるのである。この熱力学関数 J は、熱力学ではあまり利用されないが、グランドカノニカル分布は、後に見るように、統計力学では多用されている。

もちろん、 Z と同様に、現実的なハミルトニアンを持つモデルを仮定して Ξ を計算するのは、きわめて難しい。しかし、7.5.1 節で述べたようにモデルを簡略化してしまえば、 Z と同様に Ξ も容易に計算できるようになる。例えば、7.5.3 節のように、 j の数が粒子数 N で、 $M = N!$ である場合には、

$$\xi_j \equiv \sum_{n_j} e^{-\beta(\varepsilon_j(n_j) - \mu)} \quad (8.19)$$

さえ計算すれば、 Ξ が次式で求まる：

$$\Xi = \sum_N \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \xi_j. \quad (8.20)$$

なお、グランドカノニカル分布を、規格化定数として Ξ の代わりに J を用いて、次のように表すこともできる：

$$\Theta_{N,\lambda} = e^{-\beta(E_{N,\lambda} - \mu N - J)}. \quad (8.21)$$

ただし、指数関数の中で、どうせ最後の結果では無視することになる $o(V)$ の違いを無視した。また、定義より、大分配関数 Ξ と分配関数 Z が、次の関係式で結びついていることも明らかだろう：

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_N Z(T, V, N) e^{\beta \mu N}. \quad (8.22)$$

問題 8.1 単原子古典理想気体の大分配関数を求め、 $J(T, V, \mu)$ を求めよ。また、 $J(T, V, \mu)$ を逆ルジャンドル変換することにより、 $F(T, V, N)$, $U(S, V, N)$ を求め、前章までの結果と一致することを確かめよ。ヒント：指数関数のテーラー展開を用いれば、 N に関する和がとれる。

8.3 アンサンブルの等価性

これまでに見てきたことをまとめると、次のようになる。熱力学のエントロピー表示 (UVN 表示)、 TVN 表示、 $TV\mu$ 表示に対応する統計力学の集団は、それぞれ、ミクロカノニカル集団、カノニカル集団、グランドカノニカル集団である。(これらを、統計力学的集団または単に統計集団とも呼ぶ。) それぞれの集団で計算した熱力学関数は、互いに (逆) ルジャンドル変換で結ばれている：

$$\begin{aligned} S &= S(E, V, N) = k_B \ln W(E, V, N) : \text{ミクロカノニカル集団} \\ \text{逆に解く} \quad \downarrow \uparrow \quad \text{逆に解く} \\ E &= E(S, V, N) \\ \text{ルジャンドル変換} \quad \downarrow \uparrow \quad \text{逆ルジャンドル変換} \\ F &= F(T, V, N) = -k_B T \ln Z(T, V, N) : \text{カノニカル集団} \\ \text{ルジャンドル変換} \quad \downarrow \uparrow \quad \text{逆ルジャンドル変換} \\ J &= J(T, V, \mu) = -k_B T \ln \Xi(T, V, \mu) : \text{グランドカノニカル集団} \end{aligned} \quad (8.23)$$

このため、どの集団を用いても、まったく同じ熱力学的結果が得られる。この事実を、アンサンブルの等価性 (equivalence of ensembles) という (図@)。これのおかげで、自分が計算しやすい分布を自由に選んで計算すればいいことが保証される。これはちょうど、熱力学で、自分が計算しやすい表示の基本関係式 (完全な熱力学関数) を自由に選んで計算してよかったのと同様である。

ところで、7.6 節で「熱力学も統計力学も、エントロピー表示を出発点にして、そのルジャンドル変換を用いることにすれば、全てが美しく統一的な表式になる」と述べた。アンサンブルの等価性もそうである。すなわち、 $B = \partial S / \partial E$

($= 1/T$), $\Pi_N = \partial S / \partial N (= -\mu/T)$ を用いて $S(E, V, N)$ をルジャンドル変換すると, F に相当する (7.73) 式のマシュー関数 $\mathcal{F}(B, V, N)$ や, J に相当する

$$\mathcal{J}(B, V, \Pi_N) \equiv [\mathcal{F}(B, V, N) - N\Pi_N](B, V, \Pi_N) \quad (8.24)$$

などの完全な熱力学関数が得られるが, これらと統計力学とは, 次のような美しく統一がとれた関係にある:

$$\begin{aligned} S &= S(E, V, N) = k_B \ln W(E, V, N) : \text{ミクロカノニカル集団} \\ \text{ルジャンドル変換} \quad \downarrow \uparrow \quad &\text{逆ルジャンドル変換} \\ \mathcal{F} &= \mathcal{F}(B, V, N) = k_B \ln Z(B, V, N) : \text{カノニカル集団} \\ \text{ルジャンドル変換} \quad \downarrow \uparrow \quad &\text{逆ルジャンドル変換} \\ \mathcal{J} &= \mathcal{J}(B, V, \Pi_N) = k_B \ln \Xi(B, V, \Pi_N) : \text{グランドカノニカル集団} \end{aligned} \quad (8.25)$$

物理では, 理論の美しさを理解することの方が, 実用的な計算手法よりも重要であるから, 本来はこの形式で教えるべきなのだが, 残念ながら習慣はそうになっていない. しかし, 少なくとも物理学科の学生であれば, 下の問題を解いて, この形式で理解すべきである. これを上記の通常形式に翻訳するのは, 瞬時にできる.

問題 8.2 前章と本章の議論を, \mathcal{F}, \mathcal{J} について再論し, 上記の関係を導け.

◆ 補足: 等価性についての注意

上述の等価性は, 平衡値に関するものである. 純粋な意味での熱力学には, ゆらぎの理論は含まれないので, 平衡値の一致だけで十分なのである. しかし, 統計力学の誕生とともに, ゆらぎの理論が発展した. 結論を言うと, **部分系のゆらぎであればどのアンサンブルも等価であるが, 全系のゆらぎは等価ではない**. それについては, @章で解説する.

また, 量子系では, アンサンブルの等価性は単純な形では成り立たない. この問題については, @章で解説する.

8.4 ♣ 一般の集団

カノニカル分布とグランドカノニカル分布の導出を思い起こせば, 一般の場合の結果も容易に類推できるし導出もできる. ここでは, 導出は読者に任せて, 類推により直ちに結果を書き下そう.

@@@ 以下は, まだミスプリがたくさんあるので, 無視してください @@@

カノニカル分布 $\Theta_\lambda \propto e^{-\beta E_\lambda}$ やグランドカノニカル分布 $\Theta_{\lambda, N} \propto e^{-\beta(E_{\lambda, N} - \mu N)}$ は, いずれも, 指数関数の中に $-\beta E = -(1/k_B)BE$ (B は逆温度) という項を持つが, これは, E が着目系に自由に出入りできるところから来ている. グランドカノニカル分布の指数関数の中には, これに加えて, $\beta\mu N = (1/k_B)(\mu/T)N = -(1/k_B)\Pi_N N$ (Π_N は N に共役なエントロピー表示の示強変数) という項も持つが, これは, N が着目系に自由に出入りできるところから来ている.

これらから類推できるように, 確率分布は, エントロピーの自然な変数のうちで, 着目系に自由に出入りできる量を表す示量変数 X_k と, それに共役な示強変数 Π_k を用いて, 次のようになる:

$$\Theta \propto \exp \left[-\frac{1}{k_B} \sum_{\text{着目系に自由に出入りできる量に対応する } k} \Pi_k X_k \right] \quad (8.26)$$

たとえば熱を通し動く壁の場合には, E, V が着目系に自由に出入りできる量を表す示量変数だから,

$$\Theta_{\lambda, V} \propto e^{-\frac{1}{k_B}(BE_{\lambda, V} + \Pi_V V)} = e^{-\beta(E_{\lambda, V} + PV)} \quad (8.27)$$

となる. これを **T-P 分布** と呼ぶ.

また, 分配関数 Z や大分配関数 Ξ に対応して,

$$\Lambda \equiv \sum \exp \left[-\frac{1}{k_B} \sum_{\text{着目系に自由に出入りできる量に対応する } k} \Pi_k X_k \right] \quad (8.28)$$

とおくと、その値は

$$-k_B T \ln \Lambda = -TS + T \sum_{\text{着目系に自由に出入りできる量に対応する } k} \Pi_k X_k \quad (8.29)$$

を満たす。右辺で、 $-TS$ という項は状態数を S で表したところから来ていて、残りの項は、 Θ にある項がそのまま現れている。

@@@@@@@@@@

特に、 V 以外の変数を全て示強変数に置き換えた分布は重要である。本書ではこれを、**極大カノニカル分布** (maximal canonical distribution) と呼ぶことにしよう。@@@@

第9章 古典粒子系のいくつかの性質

古典力学に従う粒子の系では、温度と、粒子の運動エネルギーの間に、簡単な関係式が成立する。本章ではそれを紹介し、その応用例として、単原子理想古典気体の比熱を論じる。また、有名なマクスウェルの速度分布も紹介する。

9.1 エネルギー等分配則

古典力学に従う N 個の粒子（質点）より成る系、すなわち自由度 $f = 3N$ の古典粒子系を考える。そのハミルトニアンは、式 (6.23) を拡張した、

$$H(q, p) = \sum_{j=1}^f \frac{p_j^2}{2m_j} + U(q) \quad (9.1)$$

だとする。ただし、 $U(q)$ は位置座標 q_1, \dots, q_f の任意の関数であり、粒子間に働くポテンシャルエネルギーと壁などから粒子が受ける力のポテンシャルエネルギーの総和を表している。また、番号 j の割り振り方を思い出せば、普通は $m_1 = m_2 = m_3, m_4 = m_5 = m_6, \dots$ であるが、ここではそれも一般化してある。実は、もっと一般的なハミルトニアンについても、古典粒子系でありさえすれば証明できるのだが（例えば文献 [7]）、「粒子が古典力学に従う」という根本的な仮定が、後述のようにさほど汎用性がある仮定ではないことを考えると、上記のハミルトニアンについて示せば十分だろう。

系の（全）エネルギーがマクロ変数であったのと同様に、この系の（全）運動エネルギー $\sum_j p_j^2/2m_j$ もマクロ変数である。従って、その平衡値は、平衡状態だけで決まり、8.3 節で述べたように、どの分布で計算しても同じ値を得る。ここでは、温度 T のカノニカル分布で計算することにする。

マクロ変数 $\sum_j p_j^2/2m_j$ は、運動量だけの関数である。そこで、古典粒子系において運動量だけの関数 $g(p)$ の期待値がどうなるかを一般的に調べることから始めよう。同種粒子が多数個含まれる場合にも適用できるように、6.1 節で述べた、相空間の積分において同じ状態が現れる回数 \mathcal{M} での割り算も施しておく、

$$\begin{aligned} \langle g(p) \rangle &= \frac{1}{Z} \cdot \frac{1}{\mathcal{M}} \int_{q \in V} g(p) e^{-\beta H(q, p)} \frac{dq dp}{(2\pi\hbar)^{3N}} \\ &= \frac{\frac{1}{\mathcal{M}} \int_{q \in V} g(p) e^{-\beta \sum_j p_j^2/2m_j} e^{-\beta U(q)} \frac{dq dp}{(2\pi\hbar)^{3N}}}{\frac{1}{\mathcal{M}} \int_{q \in V} e^{-\beta \sum_j p_j^2/2m_j} e^{-\beta U(q)} \frac{dq dp}{(2\pi\hbar)^{3N}}} \\ &= \frac{\int g(p) e^{-\beta \sum_j p_j^2/2m_j} dp \int_{q \in V} e^{-\beta U(q)} dq}{\int e^{-\beta \sum_j p_j^2/2m_j} dp \int_{q \in V} e^{-\beta U(q)} dq} \\ &= \frac{\int g(p) e^{-\beta \sum_j p_j^2/2m_j} dp}{\int e^{-\beta \sum_j p_j^2/2m_j} dp}. \end{aligned} \quad (9.2)$$

この計算を見ると、因子 \mathcal{M} は結局は、 $\langle g(p) \rangle$ の計算結果には効かない。もっと重要なことは、粒子間に働くポテンシャルエネルギー $U(q)$ が $\langle g(p) \rangle$ には全く効いていない。従って、 $\langle g(p) \rangle$ は、 $U(q) = 0$ のときと同じである。つまり、古典粒子系においては（どんな強い相互作用があろうが、その系の状態が気体だろうが液体だろうが固体だろうが）、運動量だけの関数の期待値は、理想古典気体と同じになる。この結果は、しばしば有用である。

上記の結果を、本節の目的である $g(p) = \sum_j p_j^2/2m_j$ の場合に適用すると、

$$\begin{aligned}
 \left\langle \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} \right\rangle &= \frac{\int \cdots \int \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} e^{-\beta \sum_j p_j^2/2m_j} dp_1 \cdots dp_f}{\int \cdots \int e^{-\beta \sum_j p_j^2/2m_j} dp_1 \cdots dp_f} \\
 &= \frac{\int \frac{p_1^2}{2m_1} e^{-\beta p_1^2/2m_1} dp_1 \int \cdots \int e^{-\beta \sum_{j=2}^f p_j^2/2m_j} dp_2 \cdots dp_f}{\int e^{-\beta p_1^2/2m_1} dp_1 \int \cdots \int e^{-\beta \sum_{j=2}^f p_j^2/2m_j} dp_2 \cdots dp_f} + [1 \leftrightarrow 2 \text{ と入れ替えた項}] + \cdots \\
 &= \frac{\int \frac{p_1^2}{2m_1} e^{-\beta p_1^2/2m_1} dp_1}{\int e^{-\beta p_1^2/2m_1} dp_1} + \frac{\int \frac{p_2^2}{2m_2} e^{-\beta p_2^2/2m_2} dp_2}{\int e^{-\beta p_2^2/2m_2} dp_2} + \cdots
 \end{aligned} \tag{9.3}$$

いずれの項も、分母はガウス積分の公式 (7.40) で計算できるし、分子は (7.40) の両辺を a で微分して得られる、

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (a > 0) \tag{9.4}$$

で計算できる。結果は、

$$\left\langle \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} \right\rangle = \sum_j \frac{1}{2\beta} = \frac{f}{2} k_B T. \tag{9.5}$$

この式の両辺を自由度 f で割り算すれば、次の**エネルギー等分配則**を得る：

——— **定理：エネルギー等分配則** ———

古典力学に従う粒子（質点）の系の平衡状態では、

$$\langle 1 \text{ 自由度あたりの運動エネルギー} \rangle = \frac{1}{2} k_B T. \tag{9.6}$$

この定理は有名かつ有用なのだが、その一方で、この定理がどんな系にも成り立つと勘違いして、「温度とは運動エネルギーの期待値である」と思いこんでいる人を大量生産している弊害もある。もしもそれでいいなら分かりやすいのだが、この定理はあくまで、(マクロ系を構成する) **ミクロな構成要素が古典力学に従う場合にだけ成り立つ定理**に過ぎないので、量子系には適用できない。ミクロな構成要素は本来は量子論に従っているはずなので、エネルギー等分配則を実際の物理系にうっかり適用してしまうと、しばしば、とんでもない結果を与えてしまう。それゆえ、エネルギー等分配則を適用するためには、系の運動をどのぐらいの精度で古典力学で近似できるかを見極めた上で使う必要がある（それについては、次節で少し議論する）。**温度**というのは、**運動エネルギーのことではなく、あくまで、エントロピー S の内部エネルギー E に関する敏感度（偏微分係数）の逆数**なのである。それでこそ、「熱の流れを司るポテンシャルのような量」（「熱力学の基礎」8.2節）になるのだ。

9.2 単原子理想古典気体の比熱

エネルギー等分配則の応用例として、単原子理想古典気体の比熱を求めよう。もちろん、我々は既に基本関係式を求めてあるので、それを微分すれば比熱は直ちに求まるのだが、ここでは、あえてエネルギー等分配則を使って求めてみる。

理想気体なので、相互作用はなく、従って $U(q) = 0$ である。そのおかげで、エネルギー E の期待値（それは E の平衡値に等しいので単に E と書こう）は、運動エネルギーの期待値に等しい：

$$E = \left\langle \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} \right\rangle = \frac{3N}{2} k_B T. \tag{9.7}$$

従って、定積熱容量 C_V は、

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} k_B N. \tag{9.8}$$

ゆえに、定積モル比熱 c_V は、

$$c_V = \frac{C_V}{N/N_A} = \frac{3}{2}k_B N_A = \frac{3}{2}R \quad (9.9)$$

という、よく知られた結果を得る。

この c_V は温度に依らないが、熱力学第3法則からは、 $T \rightarrow +0$ では $c_V \rightarrow 0$ になることが結論される（「熱力学の基礎」13.7.4節）。実際の気体でも、もちろん、 $T \rightarrow +0$ で $c_V \rightarrow 0$ になる。上の計算で、 c_V が温度に依らないという矛盾した結果が出てしまったのは、単原子気体を、相互作用のない古典粒子系とみなした近似が、低温では破綻することを示している。実際、10.3.5節で示すように、相互作用がないという近似のままでも、原子が量子力学に従うとするだけで、この矛盾は解消する。これは、量子系ではエネルギー等分配則が成り立たないことを如実に示している。6.1節で述べたように、単原子気体を古典粒子系とみなす近似が良いのは、高温低密度領域だけなのである。

なお、分子気体では、古典粒子系とみなす近似が良いための条件は、高温低密度というだけでは足りない。分子には、並進運動だけでなく、回転運動や振動運動があり、それらが古典力学に従う運動と見なせるための条件は、並進運動よりも厳しいからだ。そのため、あくまでエネルギー等分配則を使おうとするならば、あたかも、温度によって自由度 f が変わるように見える。従って、単原子理想気体の高温低密度領域のように古典近似が良いことが明白なケース以外は、量子論で計算する方が正確だし楽である。

9.3 マクスウェルの速度分布

運動量 $p (= p_1, \dots, p_f)$ の確率密度 $\theta(p)$ を、

$$\begin{aligned} \theta(p) dp &\equiv \theta(p_1, \dots, p_f) dp_1 \cdots dp_f \\ &\equiv p \text{ が区間 } [p_1, p_1 + dp_1), \dots, [p_f, p_f + dp_f) \text{ にある確率} \end{aligned} \quad (9.10)$$

と定義しよう。式(9.2)において $g(p)$ は p の任意の関数だから、結局、 p が

$$\theta(p) = \frac{e^{-\beta \sum_j p_j^2/2m_j}}{\int e^{-\beta \sum_j p_j^2/2m_j} dp} = \prod_j \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m_j}} e^{-\beta p_j^2/2m_j} \quad (9.11)$$

なる確率密度で分布しているとみなしてよい、ということになる。これは、各運動量成分 p_j が、互いに独立に

$$\theta_j(p_j) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi m_j}} e^{-\beta p_j^2/2m_j} = \frac{1}{\sqrt{2\pi m_j k_B T}} e^{-p_j^2/2m_j k_B T} \quad (9.12)$$

という確率密度を持つということだ。

これを、速度成分 $v_j = p_j/m_j$ の確率密度 $\theta_j^v(v_j)$ に直すと、 $\theta_j^v(v_j) dv_j = \theta_j(p_j) dp_j$ より、

$$\begin{aligned} \theta_j^v(v_j) &= \theta_j(m_j v_j) m_j \\ &= \sqrt{\frac{m_j}{2\pi k_B T}} e^{-m_j v_j^2/2k_B T} \end{aligned} \quad (9.13)$$

という確率密度になる。特に、全ての粒子が同種の場合は、 m_j は全て同じ値なので添え字 j を略し、どの粒子も同じ確率分布になるので v_x, v_y, v_z に付けるべき粒子の番号も略し、さらに、各粒子について3方向の速度成分の分布をひとまとめた確率密度 $\theta^v(\mathbf{v})$

$$\theta^v(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z \equiv \mathbf{v} \text{ が区間 } [v_x, v_x + dv_x), [v_y, v_y + dv_y), [v_z, v_z + dv_z) \text{ にある確率} \quad (9.14)$$

で表すことにすると、

$$\begin{aligned} \theta^v(\mathbf{v}) &= \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_x^2/2k_B T} \times \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_y^2/2k_B T} \times \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_z^2/2k_B T} \\ &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{1}{2}m|\mathbf{v}|^2/k_B T}. \end{aligned} \quad (9.15)$$

これを、マクスウェルの速度分布と呼ぶ。J. C. Maxwell は、巧みな考察によりこの分布を導出し、統計力学の前身である気体分子運動論（気体はランダムに運動する分子より成る、という理論）の発展に大きく貢献した。

エネルギー等分配則と同様に、マクスウェルの速度分布は、古典粒子系と見なせさえすれば、どんな強い相互作用があろうが、その系の状態が気体だろうが液体だろうが固体だろうが、成り立つ。それは、上の導き方から明らかだろう。それゆえ、広く利用されている。

9.4 局所量や一粒子量の分布が正しく求まる理由

すでに述べたように、平衡状態に対応するマイクロ状態は、必ずしも、統計力学に登場する（マイクロカノニカル分布やカノニカル分布などの）統計力学的アンサンブルの状態ではなく、その一部を取り出した分布とか、たったひとつのマイクロ状態だけでも、平衡状態に対応する状態になりうる。従って、仮に（そんなことは一般にはほとんど不可能に近いが）平衡状態にあるマクロ系のマイクロ状態を精密に測定することができたとしたら、それは、マイクロカノニカル分布やカノニカル分布の状態とは、異なりうる。それにもかかわらず、マクロ物理量の平衡値（それなら測るのは難しくない）については、平衡状態に対応するマイクロ状態として何を採用しようが圧倒的確率で同じ値になり、それが正しい平衡値に一致する、というのが統計力学の核心のひとつであった。

では、マクスウェルの速度分布はどうか？これも「分布」なのだから、平衡状態に対応するマイクロ状態として何を（どんな分布を）採用するかによって異なってしまうのだろうか？答えは、ノーである。平衡状態に対応するマイクロ状態として何を採用しようが（それがたとえ相空間のたった1点であっても）速度分布は式(9.15)になり、それが実験とよく一致するのだ。もちろん、式(9.15)のそもそもの仮定である、系が古典粒子系とみなせるという仮定が満たされている必要はある。相互作用はいくら強くてもよい。

そもそも、マイクロカノニカル分布やカノニカル分布も、マクスウェルの速度分布も、どちらも「分布」には違いないが、前者は多粒子系のマイクロ状態の分布であるのに対して、後者は、個々の粒子の持つ速度という、一粒子量の分布であり、まったく異なる。特に、多粒子系のマイクロ状態の分布（前者）から一粒子量の分布（後者）は一意的に決まるが、後者から前者は一意的には決まらない。一粒子量の分布が同じになるような多粒子系のマイクロ状態の分布は無数にあるのだ。だから、「分布」というだけで前者と後者を同様に考えてしまってはいけない。

なぜ、一粒子量の分布（今の場合は速度分布）ならば、平衡状態に対応するマイクロ状態として何を採用しようが正しく求まるのか？その理由は、一粒子量の分布は、マクロ物理量の平衡値として表せるからである。

このことを見るためには、次の量を考えればよい：

$$f[\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}] \equiv \sum_{k=1}^N \Theta(\mathbf{v}^{(k)} \in [\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}]) \quad (9.16)$$

ただし $\Theta(\mathbf{v}^{(k)} \in [\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}])$ は、 k 番目の粒子の速度 $\mathbf{v}^{(k)}$ が、区間 $[\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}]$ ($\equiv [v_x, v_x + dv_x], [v_y, v_y + dv_y], [v_z, v_z + dv_z]$) 内にあれば1、なければ0という値をとる関数である。従って、 $f[\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}]$ を様々な \mathbf{v} の値についてプロットすれば、その平衡状態における、粒子の速度の度数分布が得られる。そこで、 $f[\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}]$ の平衡値を求めることを考えよう。

$\mathbf{v}, d\mathbf{v}$ の値の組を一組与えたとき、 $\Theta(\mathbf{v}^{(k)} \in [\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}])$ は k 番目の粒子のマイクロ状態だけで決まる量であるから、それを全粒子について足し合わせた $f[\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}]$ は、明らかにマクロ量である。従って、 $f[\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}]$ の平衡値は、平衡状態を表すどんなマイクロ状態でも同じ値を持つ。つまり、マイクロカノニカル分布でも、カノニカル分布でも、相空間のたった1点の代表点でも、 $f[\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}]$ の値は同じである。そこでカノニカル分布で計算することになると、 $f[\mathbf{v}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}]$ は上で求めた $\theta^v(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z$ と一致し、マクスウェルの速度分布が得られる。従って、平衡状態に対応する、相空間のたった1点の代表点でも、マクスウェルの速度分布が得られることになる。

マクスウェルの速度分布の本質は、このような、平衡状態に対応するひとつのマイクロ状態における度数分布である。もちろん、(マクロには同じ平衡状態に対応する) マイクロ状態を多数用意したときのその全体にわたる分布も（どのマイクロ状態も同じ分布を与えるから）これと同じになる。しかし、たったひとつのマイクロ状態でも、マクスウェルの速度分布が観察できるのである。これを直接観るためには、たとえば、多数の古典粒子よりなる系の、ニュートンの運動方程式を計算機で解く、いわゆる分子動力学法をやってみるのが分かりやすい。粒子間に適当な非線形相互作用さえ仮定しておけば、任意の初期状態（相空間の1点）から出発して、運動方程式に従って時間発展させれば、系が孤立していても、やがて平衡状態に達する。そのときのマイクロ状態は、当然ながら、各瞬間瞬間には相空間の1点にある。それにもかかわらず、どの瞬間にも、速度の度数分布は、綺麗にマクスウェルの速度分布に一致する。

速度分布に限らず、一般に、古典系でも量子系でも、局所量または一粒子量の分布は、平衡状態に対応するマイクロ状態として何を採用しようが、圧倒的確率で正しく求まる。(その証明は、速度分布と同様である。) 従って、どのマイクロ状態を採用するかは、計算しやすさなどの判断基準で勝手に選んでよい。そこで前節では、もっとも計算しやすいカノニカル分布を用いて式(9.15)を導いた。カノニカル分布を用いたのは単に計算の便のためであり、それ以上の意味はない。

9.5 ビリアル定理とその応用

力学で知られている「ビリアル定理」という定理が、統計力学でもしばしば有用になるので、それを紹介する。

9.5.1 力学のビリアル定理

容器に閉じ込められた粒子たちの平衡状態を考える。その場合、ハミルトニアン (9.1) 式のポテンシャルエネルギー $U(q) (= U(q_1, \dots, q_f))$ は、粒子間の相互作用ポテンシャル $U_{\text{int}}(q)$ と、容器の壁からのポテンシャル $U_{\text{wall}}(q)$ の和であろう：

$$U(q) = U_{\text{int}}(q) + U_{\text{wall}}(q). \quad (9.17)$$

容器に閉じ込められているという仮定から、 $q (= q_1, \dots, q_f)$ は有界だ。さらに、有限温度の平衡状態では、エネルギー等分配則から、 $p (= p_1, \dots, p_f)$ も (圧倒的確率で) 有界のはずだ。従って、**ビリアル** (virial) と呼ばれる次の量 \mathcal{V} も (圧倒的確率で) 有界のはずだ：

$$\mathcal{V}(t) \equiv \sum_{j=1}^f q_j(t)p_j(t). \quad (9.18)$$

この量の時間微分は、ハミルトンの運動方程式 (3.6), (3.7) を用いて、

$$\frac{d}{dt}\mathcal{V} = \sum_j \dot{q}_j p_j + \sum_j q_j \dot{p}_j \quad (9.19)$$

$$= \sum_j \frac{p_j}{m_j} p_j - \sum_j q_j \frac{\partial U}{\partial q_j} \quad (9.20)$$

これに (9.17) 式を代入して、

$$\frac{d}{dt}\mathcal{V} = 2 \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} - \sum_j q_j \frac{\partial U_{\text{int}}}{\partial q_j} - \sum_j q_j \frac{\partial U_{\text{wall}}}{\partial q_j} \quad (9.21)$$

この式の各項は時間変化するが、その「長時間平均」を考えてみよう。ここで、時間の関数 $f(t)$ の**長時間平均** (long-time average) とは、

$$\bar{f} \equiv \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f(t) dt \quad (9.22)$$

という無限に長い時間にわたる平均値のことであり、本書では (この式の \bar{f} のように) $\overline{\quad}$ で表す。まず (9.21) 式の左辺の長時間平均は、

$$\begin{aligned} \overline{\frac{d}{dt}\mathcal{V}} &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d\mathcal{V}}{dt} dt \\ &= \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\mathcal{V}(\tau) - \mathcal{V}(0)}{\tau} \\ &= 0 \quad (\because \mathcal{V} \text{ は有界}) \end{aligned} \quad (9.23)$$

従って、(9.21) 式の右辺の長時間平均もゼロであり、適当に移項して、

$$2 \overline{\sum_j \frac{p_j^2}{2m_j}} = \overline{\sum_j q_j \frac{\partial U_{\text{int}}}{\partial q_j}} + \overline{\sum_j q_j \frac{\partial U_{\text{wall}}}{\partial q_j}} \quad (9.24)$$

を得る。これを、(力学の) **ビリアル定理** (virial theorem) と呼ぶ。

この定理は、定理の導出を振り返ればわかるように、**ビリアル \mathcal{V} が有界でありさえすれば成り立つ力学の定理**である。上で平衡状態云々と述べたのは、平衡状態に適用するのであれば「 \mathcal{V} が有界」という条件が自然に満たされる、ということ言うためである。

9.5.2 統計力学のビリアル定理

この力学の定理を統計力学と組み合わせよう。一般に、マクロ変数は、平衡状態においては、時間変化せずずっと平衡値のままであるから¹、その長時間平均 $\overline{\quad}$ と平衡値 $\langle \quad \rangle$ は一致する²：

$$\overline{\text{任意のマクロ変数}} = \langle \text{そのマクロ変数} \rangle \quad (9.25)$$

¹平衡値の周りのゆらぎは、もともとマクロには無視できる大きさだが、長時間平均すると正負がキャンセルし合って、ますます小さくなる。

²♣ これは、一見すると、いわゆる「エルゴード性」と似ている。そのことについては、@節で述べる。

(9.24) 式の3つの項はいずれも、明らかにマクロ変数であるから、この等式を用いて長時間平均を平衡値に置き換えると、

$$2 \left\langle \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} \right\rangle = \left\langle \sum_j q_j \frac{\partial U_{\text{int}}}{\partial q_j} \right\rangle + \left\langle \sum_j q_j \frac{\partial U_{\text{wall}}}{\partial q_j} \right\rangle. \quad (9.26)$$

ところで、 k 番目の粒子の位置座標を $\mathbf{r}^{(k)}$ とすると、 $\mathbf{r}^{(1)} = (q_1, q_2, q_3)$ などであったから、上式の最後の項は、

$$\left\langle \sum_{k=1}^N \mathbf{r}^{(k)} \cdot \frac{\partial U_{\text{wall}}}{\partial \mathbf{r}^{(k)}} \right\rangle = - \left\langle \sum_{k=1}^N \mathbf{r}^{(k)} \cdot \mathbf{f}_{\text{wall}}^{(k)} \right\rangle \quad (9.27)$$

ここで、

$$\mathbf{f}_{\text{wall}}^{(k)} \equiv - \frac{\partial U_{\text{wall}}}{\partial \mathbf{r}^{(k)}} \quad (9.28)$$

は、 k 番目の粒子が壁から受ける力である。壁から力を受けるのは、たまたま壁の直ぐ近くに来た粒子だけであるから、上記の和を、壁の表面（それを ∂V と記そう）の近くの粒子だけに制限しても和の値は変わらない。すなわち、そのように制限した和を $\sum_{k \in \partial V}$ と記すと、

$$(9.27) \text{ 式右辺} = - \left\langle \sum_{k \in \partial V} \mathbf{r}^{(k)} \cdot \mathbf{f}_{\text{wall}}^{(k)} \right\rangle \quad (9.29)$$

さて、壁の表面 ∂V を、小さいがマクロな微小面たちに分割し、そのうちのひとつの微小面の、中心座標を \mathbf{r} 、面積を dA 、長さ dA の法線ベクトル（容器の内側から外側へ向かう向き）を $d\mathbf{A}$ とする（図@）。(9.29) 式右辺の和の中で、このひとつの微小面の間近にある粒子からの寄与だけを集めた部分和を調べよう。その部分和中のどの項においても $\mathbf{r}^{(k)} \simeq \mathbf{r}$ であるから、

$$\text{部分和} = -\mathbf{r} \cdot \left\langle \sum_{k \in dA} \mathbf{f}_{\text{wall}}^{(k)} \right\rangle = -\mathbf{r} \cdot d\mathbf{f} \quad (9.30)$$

ここで、

$$d\mathbf{f} \equiv \left\langle \sum_{k \in dA} \mathbf{f}_{\text{wall}}^{(k)} \right\rangle \quad (9.31)$$

は、微小面が、着目系（の粒子たち）に及ぼす力の平均値（平衡値）である。着目系が単純な気体や流体の場合には、 $d\mathbf{f}$ は $d\mathbf{A}$ に平行で、着目系が容器の壁に及ぼす圧力 P を用いて、

$$d\mathbf{f} = -Pd\mathbf{A} \quad (9.32)$$

と書け、しかも P の値は微小面の位置 \mathbf{r} に依らない。以下ではそのような単純な系を考える（一般の場合は下の補足）。この $d\mathbf{f}$ の表式を (9.30) に代入して、

$$\text{部分和} = P\mathbf{r} \cdot d\mathbf{A}. \quad (9.33)$$

これを全ての微小面について足し合わせれば、(9.29) 式右辺になる。 dA は微小だから、和を積分に置き換えることができるので、

$$(9.29) \text{ 式右辺} = P \int_{\partial V} \mathbf{r} \cdot d\mathbf{A} \quad (9.34)$$

右辺の表面積分を、ガウスの定理³ で体積積分に置き換えると、3次元空間では $\nabla \cdot \mathbf{r} = 3$ だから、

$$P \int_{\partial V} \mathbf{r} \cdot d\mathbf{A} = P \int_V (\nabla \cdot \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = 3P \int_V d^3\mathbf{r} = 3PV \quad (9.36)$$

これが (9.27) 右辺の値であるから、結局、

$$(9.26) \text{ の最後の項} = 3PV \quad (9.37)$$

³微分可能な任意のベクトル場 $\mathbf{a}(\mathbf{r})$ に対して、

$$\int_{\partial V} \mathbf{a}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{A} = \int_V (\nabla \cdot \mathbf{a}(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (9.35)$$

一方, (9.26) 左辺は, エネルギー等分配則から $3Nk_B T$ に等しい. 従って, (9.26) は次式を与える:

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{3} \left\langle \sum_j q_j \frac{\partial U_{\text{int}}}{\partial q_j} \right\rangle \quad (9.38)$$

これを (統計力学の) **ビリアル定理** (virial theorem) と呼ぶ.

なお, この節の計算は, 統計力学の計算としては, 少し異様な計算をしていることを注意しておく. 何度も強調しているように, 統計力学の通常の計算では, 壁との相互作用 U_{wall} を考える必要は無い. たとえば, 一辺が L の立方体容器のエネルギーを求める時, U_{wall} の寄与は $O(L^2) = o(V)$ の大きさになり, 無視できるからだ. この節では, あえて U_{wall} の微分に q_j という $O(L)$ の量をかけることにより, 壁から $O(L) \times O(L^2) = O(V)$ の寄与 (具体的には $3PV$) が出てくるようにして, 状態方程式を導いたのである.

◆ 補足: 応力テンソル

一般の物質では, $d\mathbf{f}$ は $d\mathbf{A}$ と平行になるとは限らず, そのため (9.32) は, より一般の

$$-df_i = \sigma_{ix} dA_x + \sigma_{iy} dA_y + \sigma_{iz} dA_z \quad (i = x, y, z) \quad (9.39)$$

に置き換える必要がある. ここに現れた 3×3 の行列 $\sigma_{ii'}$ は, $d\mathbf{f}$ と $d\mathbf{A}$ がともにベクトルであることから, 2 階のテンソルであり, **応力テンソル** (stress tensor) と呼ばれる. (9.32) は, $\sigma_{ii'}$ が単純に

$$\sigma_{ii'} = P\delta_{ii'} \quad (9.40)$$

となっている場合に相当する. @@@ $d\mathbf{A}$ などの符号要チェック @@@

9.5.3 ビリアル定理の簡単な応用

ビリアル定理 (9.38) は様々な問題で利用されるが, ここでは, 簡単な応用例だけ述べよう.

まず理想気体に適用してみると, $U_{\text{int}} = 0$ であるからただちに, 理想気体の状態方程式 $PV = Nk_B T$ を得る. 実在気体では, $U_{\text{int}} \neq 0$ だから, $PV = Nk_B T$ にその分だけ補正が入った状態方程式になることもわかる.

ところで, 気体に限らず一般に, $U_{\text{int}} \neq 0$ の場合は, (9.38) 式の最後の項の値を具体的に求める (つまり, P, T などの熱力学変数と既知の定数で表す) のは簡単ではない. しかし, それが簡単にできてしまう場合もある. それを紹介しよう.

一例として, $U_{\text{int}}(q)$ が l 次の**同次関数**であるケースを考えよう. つまり, 任意の正実数 λ について,

$$U_{\text{int}}(\lambda q_1, \dots, \lambda q_f) = \lambda^l U_{\text{int}}(q_1, \dots, q_f) \quad (9.41)$$

が, 任意の q_1, \dots, q_f について成り立つ場合を考える. 例えば, 相互作用が粒子の間の距離のべき乗に比例して,

$$U_{\text{int}} \propto \sum_{k,k'} \left| \mathbf{r}^{(k)} - \mathbf{r}^{(k')} \right|^l \quad (9.42)$$

のようになっている場合などである.

重力相互作用⁴する粒子の系では $l = -1$ のこの形になっているが, 熱力学・統計力学が, 通常形のままで使えるためには, 相互作用が距離の関数として十分速やかに減衰する必要がある (「熱力学の基礎」2.9 節). 具体的にその条件を求めると, 相互作用が距離の関数として, 遠方で漸近的に距離の l 乗のように振る舞うとき⁵, 空間次元を d として,

$$l < -d \quad (9.43)$$

となる. 相互作用が l 次同次関数の場合には, 近距離でも遠距離でも距離の l 乗のように振る舞うので, $l < -d$ でなければならない. $l = -1$ の重力相互作用はこの条件を満たしていない. しかも, そもそも重力相互作用する古典粒子系は, 引力しかなくてしかもポテンシャルが最小値を持たないために, **力学的平衡点** (熱力学の意味の平衡状態で

⁴なぜか高校物理では, 重力を「万有引力」と呼び, 地表における万有引力だけを「重力」と呼ぶと教えている. しかし, 現在のプロの物理学者でそのような言葉遣いをする人は滅多にいない. これに限らず, 義務教育と高校物理では, 古めかしくて硬直的な記述が少なくない.

⁵◆ 下の補足で述べるように, 実は, 「相互作用ポテンシャル」がどのようなもので, l はいくらであるか, を見いだすのは簡単ではないが, 初心者は素朴に考えておいて欲しい.

はなく、力学の意味での平衡点、つまり、力のつりあいの位置のこと) すら持たない⁶。となると、熱力学の意味の平衡状態に達するかどうかすら危ぶまれる。従って、本節の結果を重力相互作用する系に適用するのは要注意である。

そこでここでは、具体的な物理系が何かはおいておいて、ともかく、不等式 (9.43) を満たすような相互作用をする古典粒子たちを箱に閉じ込めた系を考えておく。すると、同次関数について成り立つ**オイラーの関係式** (「熱力学の基礎」12.5 節参照)

$$\sum_j q_j \frac{\partial U_{\text{int}}}{\partial q_j} = \ell U_{\text{int}} \quad (9.44)$$

を利用すれば、左辺の平衡値が右辺の平衡値に置き換えられる。それをビリアル定理 (9.38) に代入して、

$$PV = Nk_B T - \frac{\ell}{3} \langle U_{\text{int}} \rangle. \quad (9.45)$$

これを、エネルギーの平衡値⁷

$$E = \left\langle \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} \right\rangle + \langle U_{\text{int}} \rangle = \frac{3}{2} Nk_B T + \langle U_{\text{int}} \rangle \quad (9.46)$$

を用いて書き換えると、

$$PV = Nk_B T - \frac{\ell}{3} \left(E - \frac{3}{2} Nk_B T \right). \quad (9.47)$$

この最後の表式は、熱力学変数である P, V, N, T, E 以外は全て既知の定数なので、熱力学的に有用な表式である。しかも、状態方程式の理想気体からのずれを、 E の理想気体からのずれ $(E - (3/2)Nk_B T)$ で表すという、判りやすい式になっている。

◆ 補足：相互作用ポテンシャルとは？

現在もっとも精度のよい量子論は、場の理論の形式になっている。場の理論の出発点のラグランジアンなりハミルトニアンには、「相互作用ポテンシャル」などというものは無い。たとえば、 $\psi(\mathbf{r}, t)$ という場と $\phi(\mathbf{r}, t)$ という場の相互作用ハミルトニアン H_{int} は、

$$H_{\text{int}} = \int \mathcal{H}_{\text{int}}(\mathbf{r}, t) d^3\mathbf{r} \quad (9.48)$$

という形でしかあり得ない。ここで $\mathcal{H}_{\text{int}}(\mathbf{r}, t)$ は、時空点 (\mathbf{r}, t) における ψ, ϕ とその正準共役量の有限階微分の多項式である。つまり、時空の同じ点の場の間には相互作用は働かない。これを局所相互作用の仮定といい、場の理論の基本的仮定のひとつである。

ところが、このような相互作用しか持たないハミルトニアンから出発して、たとえば ψ が記述する粒子の低エネルギーにおける有効相互作用を求めると、粒子間の相互作用ポテンシャルで記述することができる。系の低エネルギーにおける統計力学的振る舞いを決めるのは、この有効相互作用である。その相互作用ポテンシャルは、たとえば ϕ が質量を持たない場 (電磁場など) であると、長距離相互作用になることがある。

このように、相互作用ポテンシャルがどのようなものか (特に、長距離相互作用か否か) は、出発点のハミルトニアンを見ただけでは直には判らないことも少なくないので、注意を要する。

9.5.4 格子比熱

前節の同次関数のケースに似た例として、図 9.4 のように、互いにバネで結ばれて格子を成す質点系を考えてみよう。この質点系は堅い箱に入れられていて、壁際の質点と壁も、バネで結ばれているとする。この場合、 $U(q) = U_{\text{int}}(q) + U_{\text{wall}}(q)$ は 2 次式であるが、そのままでは、 q の 1 次の項もあるので、同次関数ではない。そこで、座標変換をする。

$U(q)$ が最小になるときの座標を q_1^0, \dots, q_f^0 とすると、それは力学的平衡点であり、格子点の位置を表す。その平衡点からのずれを表す

$$Q_j \equiv q_j - q_j^0 \quad (9.49)$$

⁶ 重力相互作用する粒子系でも、星と星が触れあうぐらいに接近すると、重力以外の相互作用が働くので、安定な力学的平衡点がある。しかしここでは、触れあうぐらいには接近せず、本当に重力相互作用だけしか効かないような状況のことを述べている。

⁷ 何度も注意しているように、着目系のエネルギー E には、壁との相互作用エネルギー U_{wall} を入れる必要はない。入れても $o(V)$ であり無視できるからだ。一方、ビリアルの計算では、前節の終わりで述べたように、あえて q_j を U_{wall} の微分にかけて、 $O(V)$ の寄与をするようにしたのであった。

という変数で U を表すと、 U の最小値を U^0 として、

$$U = Q_1, \dots, Q_f \text{ の 2 次同次式} + U^0 \quad (9.50)$$

となる。それは、この表式から $U(q)$ が最小になる力学的平衡点を求めると $Q_1 = \dots = Q_f = 0$ となる（これはまさに、 $q_1 = q_1^0, \dots, q_f = q_f^0$ が力学的平衡点であるという仮定と一致している）ことからわかるだろう。 U^0 は定数なので、 U の原点をそこに選べばゼロになる。すると、 U は Q_1, \dots, Q_f の 2 次同次関数になる。ただし、 q_1^0, \dots, q_f^0 は $U_{\text{wall}}(q)$ もあるときの力学的平衡点だから、 $U_{\text{int}}(q)$ が単独で 2 次同次関数になったわけではなく、前節の結果は直接は使えない。そこで、(9.26) 式まで戻って考える。（なお、 $l = 2$ では、不等式 (9.43) を満たさないが、その点はすぐ後で解説するので、とりあえず気にしないこと。）

(9.26) 式の右辺は、 $\frac{\partial}{\partial q_j} = \frac{\partial}{\partial Q_j}$ より、

$$\left\langle \sum_j q_j \frac{\partial U}{\partial q_j} \right\rangle = \left\langle \sum_j Q_j \frac{\partial U}{\partial Q_j} \right\rangle + \sum_j q_j^0 \left\langle \frac{\partial U}{\partial Q_j} \right\rangle \quad (9.51)$$

である。右辺第 1 項は、 U が Q_j の 2 次同次関数だから、 $2\langle U \rangle$ に等しい。一方、右辺第 2 項に現れる $\left\langle \frac{\partial U}{\partial Q_j} \right\rangle$ は、平衡状態において q_j の方向に働く合力の平均値を表している。それは（平均しなければゼロにはならないが、平均だから）ゼロである。平衡状態における粒子は、それぞれの格子点 ($Q_j = 0$) を中心にして振動しているが、平均としては格子点にあって動かないからだ。（そうでないと、格子点が動き回ることになり、「平衡状態にある」という仮定に反する⁸⁾）。ゆえに、

$$\left\langle \sum_j q_j \frac{\partial U}{\partial q_j} \right\rangle = 2\langle U \rangle. \quad (9.52)$$

これを (9.26) に代入して、さらにエネルギー等分配則を使うと、

$$\langle U \rangle = \left\langle \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} \right\rangle = \frac{3N}{2} k_B T. \quad (9.53)$$

従って、

$$E = 3Nk_B T. \quad (9.54)$$

これは単原子理想気体のちょうど 2 倍になっているが、その理由は、(9.53) から分かるように、理想気体には無かったポテンシャルエネルギーの寄与が、ちょうど運動エネルギーの寄与と同じだけあるからだ。

この結果が適用できる具体的な系としては、たとえば、絶縁体の固体がある。そのような固体を成す原子は、共有結合などで互いに結びついて格子を成し、格子点のまわりで振動している。量子効果が顕著になるような低温ではない、などの条件のもとでは、原子が古典力学に従う質点であって、互いに、また壁とも、適当な相互作用をしている、と見なせる。この相互作用は、遠距離では、十分速やかに減衰して条件 (9.43) を満たすので、熱力学・統計力学を適用することは問題ない。一方、原子の振動の振幅が大きくない近距離では、 $U(q)$ を力学的平衡点のまわりでテイラー展開すれば 2 次式で近似できる。実際問題として、熱振動の振幅が大きくなりすぎると固体が溶けてしまうので、固体でいられる範囲内の温度であれば、 $U(q)$ は 2 次式でよく近似できる。従って、量子効果が目立たないほど高温だがまだ固体でいられる範囲内の温度であれば、上記の結果 (9.54) が成り立つ。この結果の導出では、壁は固定して考えていたから、 V を固定したときの E が $3Nk_B T$ になる、ということだ。従って、定積モル比熱 c_V が、

$$c_V = \frac{N_A}{N} \left(\frac{\partial(3Nk_B T)}{\partial T} \right)_{V,N} = 3k_B N_A = 3R \quad (9.55)$$

と求まる。これは単原子理想気体のちょうど 2 倍になっているが、その理由は、上述のように、理想気体には無かったポテンシャルエネルギーの寄与が、ちょうど運動エネルギーの寄与と同じだけあるためだ。

この結果は実際に、多くの絶縁体固体の高温での熱容量と一致している。これは、統計力学が誕生する以前に、実験的に発見されていた事実なので、発見者の名にちなんで、**デュロン・プティの法則** (Dulong-Petit law) と呼ばれている。

後の@章で、上記とはまったく異なる方法で c_V を求め、さらに、低温ではどのように変わるかも論じるであろう。

⁸統計力学の議論では、特に断らない限りは、重心が静止した慣性系を座標軸に選んで議論している。@@@これは、もっと前の方の本文に書くべきか?@@@

第10章 簡単な量子系の統計力学

これまでに述べたことは、わざわざ「古典系では」と断って述べたこと以外は、すべて、古典系でも量子系でも成り立つ一般論であった。特に古典系を対象に統計力学を論じたり適用したりするとき、それはしばしば古典統計力学 (classical statistical mechanics) と呼ばれる。古典統計力学に特有の結果は、9章などで論じた。同様に、特に量子系を対象に統計力学を論じたり適用したりすることを、しばしば量子統計力学 (quantum statistical mechanics) と呼ぶ。本章では、量子統計力学の基礎的事項を解説し、量子統計力学に特有の結果をいくつか述べる。

本章の理解に必要な量子論の知識は10.1節(と、それぞれの知識が実際に必要になった所)で述べるが、以下の議論にどうしても必要な部分だけの解説に留まざるを得ない。実際、拙著「量子論の基礎」で解説したように、(いわゆる「演算子形式」の)量子論の基本原理解は、5つの要請(原理)にまとめられるのだが、以下で用いるのは、そのうちの一部分だけである。ましてや、5つの要請から導かれる無数の興味深い結果については、以下ではほとんど触れることすらできない。したがって、量子論そのものをきちんと学びたい読者は、量子論の教科書で学んで欲しい。その際、座標表示(シュレーディンガーの波動関数)しか出てこないような教科書では、10.5節で扱う光子気体ですら(光子には座標表示の波動関数はないので)困ってしまうから、きちんと量子論の一般論が書いてある教科書を選ぶ必要がある¹。

10.1 この章の理解に必要な量子論の知識の復習

量子論には、様々な形式があるが、どれも同じ結果を与える(等価である)。そこで、基本である「演算子形式」を採用して説明する。演算子形式では、ヒルベルト空間というものを用いる。これは、内積が定義されているなどの、適当な条件を満たす、複素線形空間である(詳しくは、「量子論の基礎」参照)。「空間」と言っても我々が住む空間のことではなく、加法が定義されているなどの条件を満たす抽象的な集合を「線形空間」と呼ぶのである。よく判らない読者は、ヒルベルト空間の一例である、複素数 z_1, z_2, \dots を縦に並べて括弧でくくった縦ベクトル

$$\begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \left[\text{たとえば } \begin{pmatrix} i \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix} \text{とか } \begin{pmatrix} 2 \\ 1+i \\ \vdots \end{pmatrix} \text{など} \right] \quad (10.1)$$

の集合のことだと思えばいい。

この例ではヒルベルト空間の要素は縦ベクトルであったが、これに限らず一般に、ヒルベルト空間の要素を、ベクトルと呼ぶ。つまり、ヒルベルト空間はベクトル(と呼ぶことにした要素)の集合である。物理では、ベクトルを、 $|\psi\rangle$ とか $|n\rangle$ のような具合に、 $|\ \rangle$ で囲んで表す習わしである。 $|\ \rangle$ の中に書く文字は、異なるベクトルを区別するために書いている文字なので、自分がわかりやすいように(どんな意味かが自分や相手にとってわかりやすいように)文字を決めれば良い。たとえば2つのベクトルを区別したいときは、 $|\psi\rangle, |\psi'\rangle$ でも、 $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle$ でも、 $|1\rangle, |2\rangle$ でも、何でもいから区別できればいい。上の例では、縦ベクトルがベクトルなので、たとえば

$$|1\rangle = \begin{pmatrix} i \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, \quad |2\rangle = \begin{pmatrix} 2 \\ 1+i \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (10.2)$$

という具合である。

ヒルベルト空間には、3次元実空間のベクトルと同様に、2つのベクトルの間の内積が定義されている。特に、同じベクトル同士の間の内積は非負実数になる(ように内積が定義されている)ので、その平方根を、そのベクトルの長さと定義する：

$$\text{ベクトル } |\varphi\rangle \text{ の長さ} \equiv \sqrt{|\varphi\rangle \text{ と } |\varphi\rangle \text{ の内積}} \quad (10.3)$$

¹一般論が書かれていても、必ずしも座標表示よりも難しいわけではない。たとえば、拙著「量子論の基礎」などであれば、座標表示に限定した教科書と比べて難易度に差があるわけではない(…と筆者は思う)。最初からそういう本で学ぶのがお勧めである。

量子系の状態は、適当なヒルベルト空間の、長さ 1 のベクトルで表される²。その、状態を表すベクトルを状態ベクトルと呼び、たとえば $|\psi\rangle$ のように表す。

ヒルベルト空間では、内積が定義されているおかげで、長さだけでなく、2つのベクトルの間の角度のような概念も導入できる。特に、2つのベクトル $|\varphi\rangle, |\varphi'\rangle$ の内積がゼロであるとき、これらのベクトルは直交すると言う。あるヒルベルト空間 \mathcal{H} の、互いに直交する長さ 1 のベクトルたち $|\varphi_1\rangle, |\varphi_2\rangle, \dots, |\varphi_d\rangle$ が \mathcal{H} の基底を成すとき（つまり、 \mathcal{H} のどんなベクトルもこれらの線形結合として表せるとき）、このベクトルの組を、正規直交基底と呼ぶ。 \mathcal{H} の中で線形独立な（つまり、どのベクトルも残りのベクトルの線形結合で表せないような）ベクトルが同時に何本とれるかを、 \mathcal{H} の次元 (dimension) と呼び $\dim \mathcal{H}$ と書くが、正規直交基底を成すベクトルの数 d は、ちょうど $\dim \mathcal{H}$ になる³。

上述の縦ベクトルより成るヒルベルト空間の例で、ベクトルに正方行列をかけると、別のベクトルに変わること注意到しよう。たとえば、

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ i \end{pmatrix} \quad (10.4)$$

という具合である。このように、ヒルベルト空間の要素であるベクトルに作用して、他のベクトルに変えるもの（のうちで、行列をかけるのと同様に「線形性」と呼ばれる性質を持つもの；詳しくは量子論の教科書を参照）を演算子と呼び、 \hat{A} とか \hat{B} という具合に、頭にハットを付けて表すのが物理の習慣である。演算子の中で特に、自己共役性という特別な性質をもったものを、自己共役演算子と呼ぶ（行列で言えばエルミート行列；詳しくは、量子論の教科書を参照）。量子論では、物理量は、自己共役演算子で表される。たとえば、エネルギーを表すハミルトニアン (Hamiltonian) \hat{H} も、量子論では自己共役演算子で表される。

ある演算子 \hat{A} について、それをある（ゼロベクトルではない）ベクトル $|\rangle$ に作用してみたら、 $|\rangle$ の複素数倍になったとき、すなわち

$$\hat{A}|\rangle = a|\rangle \quad (a \text{ は複素数}) \quad (10.5)$$

のようになるとき、 a を \hat{A} の固有値、 $|\rangle$ を \hat{A} の（固有値 a に対応する）固有ベクトルと呼ぶ。特に、ハミルトニアン \hat{H} の固有値をエネルギー固有値とかエネルギー準位と呼び、固有ベクトルをエネルギー固有状態と呼ぶ。一般に、自己共役演算子の固有値は全て実数になる。従って、物理量を表す演算子の固有値は全て実数であり、エネルギー固有値も全て実数である。

10.2 同種粒子より成る多粒子系の量子論

統計力学の対象はマクロ系であるから、統計力学に必要な量子論は、マクロな数の粒子を含む系の量子論である。それは、量子力学で最初の頃に習う粒子 1 個の系の量子論より、やや程度が高い。マクロな数の粒子の中には、同種の粒子が多数個含まれているのが普通だから、ここでは、1 種類の同種粒子より成る系の量子論を概説する。それを、2 種類以上の同種粒子より成る系に拡張するのは容易である（単に「直積」と呼ばれる数学的操作をすればよい）。なお、数学的な複雑さを避けるために、系の体積 V は有限とする。

古典力学と同様に、量子力学においても、個々の粒子の状態である一粒子状態 (single-particle state) と、多数の粒子全体の状態である多粒子状態 (many-particle state) の区別は重要である。単に「状態」と書いたときにどちらを指しているかは、前後の文脈から峻別できる。初学者は、どちらを意味しているかを常に意識しながら読んで欲しい。

ある量子系の、一粒子状態のヒルベルト空間を \mathcal{H}_1 、多粒子状態のヒルベルト空間を $\mathcal{H}_{\text{many}}$ としよう。それぞれについて、必要最小限の次元のヒルベルト空間を採用したならば⁴、後者の次元 $\dim \mathcal{H}_{\text{many}}$ は、前者の次元 $\dim \mathcal{H}_1$ よりもずっと大きい（後述）。

拙著「量子論の基礎」では、量子系を記述するのに必要最小限の大きさの次元を持つヒルベルト空間の、最も一般的な構成法を解説したが、本節では、 \mathcal{H}_1 については（拙著に記した方法などで）そういうヒルベルト空間がすでに構成できているとして、それを利用して $\mathcal{H}_{\text{many}}$ を易しく構成する。それを用いて、量子系の多粒子状態の著しい特長のひとつを解説する。

² 正確には、位相因子倍しか変わらない長さ 1 のベクトルを全て集めた「射線」が物理状態に対応するが、そのひとつのベクトルを代表に選んで、それで状態を表すことがよく行われる。「量子論の基礎」参照。

³ 「別に直交化されてなくたって、基底ベクトルの数は $\dim \mathcal{H}$ に決まってるじゃないか」という声が聞こえてきそうだが、物理では、overcomplete な基底もしばしば使うので、それは必ずしも正しくないのだ。

⁴ そのことを、数学的には「既約表現」という。

10.2.1 一粒子状態

一粒子状態というのは、例えば、波数 \mathbf{k} を持つ粒子が 1 個ある状態とか、 \mathbf{r} を中心とする位置にスピンの z 成分の値が $(\hbar/2)\sigma_z$ ($\sigma_z = \pm 1$) である粒子が 1 個ある状態などである。これらの例の \mathbf{k} や (\mathbf{r}, σ_z) のように、一粒子状態を指定する数（または数の組）を ν と記し、その状態の状態ベクトルを $|\psi_\nu\rangle$ ($\in \mathcal{H}_1$) と記すことにする。以下では、便宜上 $\nu = 0, 1, 2, \dots$ として説明するが、 ν がどのようなものでも（たとえば (\mathbf{r}, σ_z) でも）同様である。

何でもいから適当に、ひとつの一粒子状態 $|\psi_0\rangle$ を選んだとする。「何でもいい」のだから、たとえば（後述の式 (10.7) のように）シュレーディンガーの波動関数で $|\psi_0\rangle$ を表示した場合には、その関数形が（積分の収束性などの、波動関数が当然満たすべき条件を満たせば）どんな形になっていてもいい、ということである。

次に、 $|\psi_0\rangle$ と直交する（すなわち、 $|\psi_0\rangle$ との間の内積がゼロになる）という条件さえ守れば何でもいから、別の 1 粒子状態 $|\psi_1\rangle$ を選ぶ。続いて、 $|\psi_0\rangle$ と $|\psi_1\rangle$ ととも直交するという条件さえ守れば何でもいから、また別の 1 粒子状態 $|\psi_2\rangle$ を選ぶ。この作業を繰り返すと、互いに直交する 1 粒子状態たち $|\psi_0\rangle, |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$ がたくさん集められる。その作業を、これ以上はできない（もうひとつ集めてこようとすると、どうしても今まで集めたもののいずれかと直交しなくなる）ところまでやる。

このようにして、互いに直交する 1 粒子状態たち $|\psi_0\rangle, |\psi_1\rangle, \dots$ を可能な限りたくさん集めると、その個数は \mathcal{H}_1 の次元 $\dim \mathcal{H}_1$ に等しくなり、集めた $|\psi_0\rangle, |\psi_1\rangle, \dots$ （まとめて $\{|\psi_\nu\rangle\}$ と略記しよう）は、 \mathcal{H}_1 の正規直交基底を成す。ゆえに、任意の 1 粒子状態 $|\psi\rangle$ は、 $\{|\psi_\nu\rangle\}$ の線形結合（物理では**重ね合わせ**とも言う）

$$|\psi\rangle = \sum_{\nu} c_{\nu} |\psi_{\nu}\rangle \quad (10.6)$$

で表せる。ここで、 c_{ν} は適当な複素数で、**重ね合わせ係数**とか、「 $|\psi\rangle$ を基底 $\{|\psi_{\nu}\rangle\}$ で表示した（1 粒子状態の）波動関数」などと呼ばれる。

例えば、初等的な量子力学の教科書に出てくるシュレーディンガーの波動関数 $\psi(x)$ は、基底として粒子の位置が x に定まった状態 $|x\rangle$ （を様々な x の値について集めた $\{|x\rangle\}$ ）を採用したときの、上記の意味の波動関数である（それゆえ、**座標表示の波動関数**とも呼ぶ）：

$$|\psi\rangle = \int \psi(x) |x\rangle dx. \quad (10.7)$$

ここで、位置は連続値をとりうるので、和の代わりに積分を用いた。重ね合わせ係数である $\psi(x)$ を定めれば $|\psi\rangle$ は一意的に定まるので、 $|\psi\rangle$ の代わりに $\psi(x)$ を用いても状態を表せる。それならば $\psi(x)$ の方が最初のうちは判りやすいだろうということで、初等的な教科書では $\psi(x)$ だけを用いるものが多い。

通常、マクロ系では、 $\dim \mathcal{H}_1$ は V に比例して大きくなる（とみなせる）：

$$\dim \mathcal{H}_1 \propto V. \quad (10.8)$$

素朴に勘定するとこの式の比例係数は無限大になることもあるのだが、その場合でも、エネルギーが適当な $O(1)$ の（つまり体積に依らない）有限値以下の状態たち（物理的に意味があるのはそういう状態たちだけである！）に制限して見てやれば、比例係数が有限になって、実質的に $\dim \mathcal{H}_1 \propto V$ とみなせることがわかる（下の問題）。

問題 10.1 $L_x \times L_y \times L_z$ の立方体の中を運動する自由粒子について、エネルギーが適当な $O(1)$ の有限値以下の状態たちで張られる部分空間の次元が、立方体の体積 $V = L_x L_y L_z$ に比例することを示せ。周期境界条件で考えよ。

10.2.2 多粒子状態

さて、同種粒子より成る系の多粒子状態を考える。そのために、1 粒子状態 $|\psi_{\nu}\rangle$ に粒子が n_{ν} 個いるような多粒子状態を考える。この数 n_{ν} ($= 0, 1, 2, \dots$) を、状態 $|\psi_{\nu}\rangle$ の**占有数**と呼ぶ。

たとえば

ν	0	1	2	3	4	5	...
n_{ν}	9	7	4	1	0	0	...

(10.9)

のように、全ての $|\psi_{\nu}\rangle$ の占有数を指定した多粒子状態を $|n_0, n_1, n_2, \dots\rangle$ または $|\mathbf{n}\rangle$ と記すことにしよう。ここで、 \mathbf{n} は占有数の組の略記

$$\mathbf{n} = (n_0, n_1, n_2, \dots) \quad (10.10)$$

であり、上記の例では $\mathbf{n} = (9, 7, 4, 1, 0, 0, \dots)$ である。この多粒子状態 $|n_0, n_1, n_2, \dots\rangle$ のことを「 $|\psi_0\rangle, |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots$ を n_0, n_1, n_2, \dots 個の粒子が占有した状態」などと言い表す。

多粒子状態 $|n_0, n_1, n_2, \dots\rangle$ の粒子数は、明らかに

$$N = \sum_{\nu} n_{\nu} \quad (10.11)$$

である。たとえば、上記の例の多粒子状態 $|9, 7, 4, 1, 0, 0, \dots\rangle$ の粒子数は $N = 9 + 7 + 4 + 1 = 21$ である。また、数字を並べただけではどの状態が占有されているのか分かりづらいつきは、たとえば $|n_0 = 9, n_1 = 7, \dots\rangle$ と書くなど、臨機応変に表記法は工夫する。

状態 $|n_0, n_1, n_2, \dots\rangle$ と状態 $|n'_0, n'_1, n'_2, \dots\rangle$ とは、 $n_0 = n'_0, n_1 = n'_1, n_2 = n'_2, \dots$ という具合に対応する数字が全て一致しない限りは、直交する⁵。そのように互いに直交する $|n_0, n_1, n_2, \dots\rangle$ たちを、可能な全ての n_0, n_1, n_2, \dots の値の組み合わせについて集めてくる。その中には、粒子が1個もない状態である $|0, 0, 0, \dots\rangle$ も含める。全粒子数 N の値は $N = 0$ から始まるから、 $|0, 0, 0, \dots\rangle$ を物理状態に含めるのは自然なことである。こうして集めた $|n_0, n_1, n_2, \dots\rangle$ たちを、まとめて $\{|n_0, n_1, n_2, \dots\rangle\}$ または $\{|\mathbf{n}\rangle\}$ と略記しよう。

この $\{|\mathbf{n}\rangle\}$ は、任意の多粒子状態を表す必要最低限の大きさのヒルベルト空間である $\mathcal{H}_{\text{many}}$ の、正規直交基底を成す。つまり、任意の多粒子状態 $|\Psi\rangle$ は、 $\{|\mathbf{n}\rangle\}$ の線形結合

$$|\Psi\rangle = \sum_{\mathbf{n}} c_{\mathbf{n}} |\mathbf{n}\rangle = \sum_{n_0, n_1, n_2, \dots} c_{n_0 n_1 n_2 \dots} |n_0, n_1, n_2, \dots\rangle \quad (10.12)$$

で表せる。ここで、 $c_{\mathbf{n}}$ ($= c_{n_0, n_1, n_2, \dots}$) は適当な複素数であり、**重ね合わせ係数**とか、「 $|\Psi\rangle$ を基底 $\{|\mathbf{n}\rangle\}$ で表示した(多粒子状態の) **波動関数**」などと呼ばれる⁶。

従って、集めた $|n_0, n_1, n_2, \dots\rangle$ たちの個数が、 $\mathcal{H}_{\text{many}}$ の次元 $\dim \mathcal{H}_{\text{many}}$ になる。具体的には、

$$\begin{aligned} \dim \mathcal{H}_{\text{many}} &= [n_0 \text{ の取り得る値の数}] \times [n_1 \text{ の取り得る値の数}] \times [n_2 \text{ の取り得る値の数}] \times \dots \\ &= [\text{各 } n_{\nu} \text{ の取り得る値の数}]^{\dim \mathcal{H}_1}. \end{aligned} \quad (10.13)$$

後述のように、各 n_{ν} の取り得る値の数は粒子の種類によって決まっており、2 または無限個 (無制限) である。 V を増してゆくと、 $\dim \mathcal{H}_1$ は前述のように V に比例して大きくなる (とみなせる) ので、

$$\dim \mathcal{H}_{\text{many}} \propto \exp(\text{正定数} \times V) \quad (10.14)$$

のように、 $\dim \mathcal{H}_{\text{many}}$ は V の指数関数で大きくなる (とみなせる) ことがわかる⁷。マクロ系の多粒子状態を表現できるヒルベルト空間は、途方もなく大きいのだ。

一般の多粒子状態 (10.12) の中には、粒子数 N の値が確定した状態もあれば、確定していない状態もある。前者は、 $\sum_{\nu} n_{\nu}$ の値がその確定値に等しくなるような $c_{n_0 n_1 n_2 \dots}$ だけがゼロでない状態である。基底である $|n_0, n_1, n_2, \dots\rangle$ もそのひとつだ。そのような状態の中には、 $N = 1$ に確定した状態、すなわち一粒子状態もある。例えば、基底のひとつである $|1, 0, 0, \dots\rangle$ は一粒子状態である。これは、 \mathcal{H}_1 のベクトルで表せば $|\psi_0\rangle$ であるような一粒子状態を、 $\mathcal{H}_{\text{many}}$ のベクトルで表したのになっている。一粒子状態を表すための必要最低限の次元の空間は \mathcal{H}_1 であったが、このように、もっと大きな次元の空間である $\mathcal{H}_{\text{many}}$ でも表すことができる。一方、複数個の粒子を含む状態は、 \mathcal{H}_1 では表せない。空間が小さすぎる。それに対して、 $\mathcal{H}_{\text{many}}$ であれば、粒子の数が何個の状態でも表すことができる。そのように、粒子数を制限しないときに必要最低限の次元の空間が、上記の $\mathcal{H}_{\text{many}}$ なのである。

なお、多粒子状態のうちの、粒子数 N が特定の値の状態たちしか考察しないのであれば、 $\sum_{\nu} n_{\nu}$ の値がその N の値になるような $|n_0, n_1, n_2, \dots\rangle$ だけを基底とする、もっと小さな次元の空間を $\mathcal{H}_{\text{many}}$ に採用することもできる。それでも \mathcal{H}_1 より桁違いに大きい。たとえば量子化学では、そのような粒子数が確定した $\mathcal{H}_{\text{many}}$ を採用し、状態を座標表示した (多粒子の) シュレディンガーの波動関数を用いる。量子化学の対象は、マクロ系よりはずっと小さい分子であるのが普通なので、 $\dim \mathcal{H}_{\text{many}}$ はマクロ系ほど莫大ではないのだが、それでも \mathcal{H}_1 よりはずっと大きいので、あつ程度以上の大きさの分子の量子状態を正確に求めるのは、ほとんど不可能である。

以上のように、同種粒子より成る系では、多粒子状態のヒルベルト空間 $\mathcal{H}_{\text{many}}$ の基底として、各一粒子状態の占有数を指定した多粒子状態 $|\mathbf{n}\rangle$ たちを採用することができる。この基底を**フォック基底**と呼び、具体的にこれを基底とするヒルベルト空間 $\mathcal{H}_{\text{many}}$ を使って量子論を展開することを、**フォック表現**とか**数表示**と呼ぶ。

⁵たとえば $n_0 \neq n'_0$ のとき、 $|n_0, n_1, n_2, \dots\rangle$ と $|n'_0, n_1, n_2, \dots\rangle$ とは、可観測量である n_0 の、異なる固有値に属する固有状態だから、「量子論の基礎」定理 3.2 より、直交する。

⁶場の理論を出発点として、本節で解説しているようにして $\mathcal{H}_{\text{many}}$ を構成していけば、いわゆる波動関数の「反対称化」や「対称化」は、自動的になされる。たとえば、 $|1, 1, 0, 0, \dots\rangle$ を座標表示すると、 $[\psi_0(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2) - \psi_0(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_1)]/\sqrt{2}$ という Slater determinant になる。詳しくは、出版予定の「量子論の発展 (仮題)」で解説する。

⁷各 n_{ν} の取り得る値の数が無限個の場合には、 V にかかる係数が無限大になってしまうが、その場合でも、物理的に意味のある状態、すなわち、全系のエネルギーが $O(V)$ の有限値以下の状態たちに制限して見てやれば、比例係数が有限になる。

10.2.3 フェルミ統計とボーズ統計

最後に、占有数 n_ν の取り得る値について述べる。我々が住んでいる世界は、空間が 3 次元で、時間が 1 次元の、3+1 次元の時空（ミンコフスキー空間）であると、良い精度で見なせる。そのような時空の中では、ハミルトニアン \hat{H} の固有値に下限があるべし（さもないと、この世は不安定になってしまう）という要請と、座標変換に対して物理法則が不変であるべし（さもないと、人間が勝手に設定する座標軸の据え方で物理法則が変わってしまう）という要請とから、次のことが示せる：

量子論の定理：スピン統計定理

n_ν の取り得る値は、

$$n_\nu = 0, 1 \quad (\text{上限が } 1) \quad (10.15)$$

または

$$n_\nu = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{上限がない}) \quad (10.16)$$

のいずれかに限られる。そして、粒子のスピン s の大きさは、前者の場合は \hbar の半奇数（奇数の $1/2$ 倍）倍で、後者の場合は整数倍である。

この定理を、パウリのスピン統計定理と呼ぶ。

$n_\nu = 0, 1$ となることをフェルミ統計と呼び、それに従う粒子をフェルミ粒子 (fermion) と呼ぶ。他方、 $n_\nu = 0, 1, 2, \dots$ となることをボーズ統計と呼び、それに従う粒子をボーズ粒子 (boson) と呼ぶ。例えば、電子、陽子、中性子などはフェルミ粒子であり、光子、ヘリウム原子（ヘリウム 4）、（固体などの音波を量子論で扱くと得られる）フォノンなどは、ボーズ粒子である。スピンの大きさは、たとえばフェルミ粒子である電子は $\hbar/2$ で、ボーズ粒子である光子は \hbar という具合に、確かに上記の定理に従っている。

フェルミ粒子の場合、各一粒子状態は、1 個の粒子に占有されているか ($n_\nu = 1$)、まったく占有されていないか ($n_\nu = 0$) のどちらかしかないから、2 個以上の粒子に占有される ($n_\nu \geq 2$) ことはない⁸。我々の $|\psi_\nu\rangle$ は、「互いに直交する一粒子状態」という以外には何の制限も設けなかったのだから、これはどんな一粒子状態についても言える。このことを、1 個目の粒子が 2 個目の粒子を排除しているというイメージで、パウリの排他律と言う。これに対して、ボーズ粒子の場合は、ひとつの一粒子状態に何個でも入れるので、排他律は働かない。以下で見ると、このことが、フェルミ粒子の系とボーズ粒子の系の、低温における振る舞いに決定的な違いをもたらす。

10.3 相互作用のない同種粒子系の量子統計力学

実際のマクロ系では、粒子間に相互作用がある。そのために、多粒子状態のエネルギー固有値を求めることも、分配関数や大分配関数を計算することも、きわめて難しい。しかしながら、単原子古典理想気体の例でもわかるように、相互作用がない理想極限がどうなるかを調べておくことは、とても有用である。そこでまず、粒子間相互作用がない粒子、つまり自由粒子 (free particles) よりなる系を考えよう。系に含まれる粒子の種類は 1 種類だけだとする。すなわち、量子論に従うような同種の自由粒子より成る系を考える。6 章で論じた単原子古典理想気体との違いは、粒子が量子論に従うということだけであるが、結果にどんな違いが現れるだろうか？

なお、本節の結果は、あくまで粒子間相互作用がない場合にだけ成り立つ結果であることは忘れないでほしい。粒子間相互作用がある一般の系の扱いは、@章で述べる。

10.3.1 大分配関数

10.1 節で復習したように、状態ベクトルがエネルギー固有状態のひとつに一致している場合には、系の状態は時間変化しない。ここで言う「エネルギー固有状態」とは、多数の粒子より成る着目系全体のハミルトニアン \hat{H} の固有ベクトルであるから、相互作用を無視して一粒子だけ取り出して考えたときの、一粒子状態のエネルギー固有状態とは、一般にはまるで異なる。一粒子状態のエネルギー固有状態は、相互作用を考慮したとたんに、もはやエネルギー固有状態ではなくなり、エネルギー固有値も変わってしまうからだ。ところが、今考えているような、粒子間相互作用がない自由粒子の場合には、一粒子状態が他の粒子との相互作用で乱されることはない。そのため、一粒子状態のエネルギー固有値さえ求めれば、以下のように全てが求まってしまう。

⁸ 式の上で簡明にこれを見るには、一粒子状態 $|\psi_\nu\rangle$ にある粒子を生成する「生成演算子」を場の演算子から作って、それが 2 回かけるとゼロになることを見ればよい。それは、場の演算子の反交換関係から直ちに言える。詳しくは、出版予定の「量子論の発展（仮題）」で解説する。

$|\psi_\nu\rangle$ は、勝手な一粒子状態を選んでよかったのだから、一粒子状態のエネルギー固有状態に選ぶことにする。そのエネルギー固有値を ε_ν とする。そして、後の便利のために、 $\nu = 0$ を、最も小さいエネルギー固有値をもつ状態に割り当てよう。つまり、 ε_0 が ε_ν の最小値である。相互作用のない粒子系では、このように $|\psi_\nu\rangle$ をエネルギー固有状態に選ぶと、その占有数を指定した状態 $|\mathbf{n}\rangle$ が多粒子状態のエネルギー固有状態になり、そのエネルギー固有値 ($E_{\mathbf{n}}$ と記そう) は、

$$E_{\mathbf{n}} = \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu} n_{\nu} \quad (10.17)$$

となる (ことが容易に示せる)。これを利用して、 W や Z などが容易に計算できるのだ。ここでは、大分配関数 Ξ を計算して、その事実を見てみよう。しつこいようだが、どの分布で計算しようが、最後に得られるマクロ変数に関する予言は同じであるから、それで十分である。

大分配関数 Ξ を解説した 8.1 節では、粒子数が N のときの着目系のミクロ状態を、適当な変数 (あるいは変数の組) λ で指定して、そのエネルギーを $E_{N,\lambda}$ と記した。今考えている系では、 \mathbf{n} を与えれば、粒子数 $N (= \sum_{\nu} n_{\nu})$ を含めてミクロ状態 $|\mathbf{n}\rangle$ が完全に指定できる。従って、 \mathbf{n} と 8.1 節の (N, λ) は一対一に対応し、同一視できる。たとえば、 $\sum_{\lambda, N} = \sum_N \sum_{\lambda}$ は、今の系では

$$\sum_{\mathbf{n}} = \sum_{n_0} \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots \quad (10.18)$$

になる。従って、 Ξ は

$$\Xi = \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta(E_{\mathbf{n}} - \mu N)} \quad (10.19)$$

で与えられる。今の場合、 $E_{\mathbf{n}}$ が式 (10.17) のような単純な形をしているので、8.1 節の終わりに述べた、 Ξ が簡単に計算できる場合に当てはまる。だから、いきなりそこでの結果を適用してもいいのだが、ここでは、確認の意味も込めて、一から計算を遂行してみよう。

上式に、式 (10.17), (10.18) を用いると、

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{n_0} \sum_{n_1} \cdots e^{-\beta(\varepsilon_0 - \mu)n_0} e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)n_1} \cdots \\ &= \left(\sum_{n_0} e^{-\beta(\varepsilon_0 - \mu)n_0} \right) \left(\sum_{n_1} e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)n_1} \right) \cdots \end{aligned} \quad (10.20)$$

となるので、

$$\begin{aligned} \xi_{\nu} &\equiv \sum_{n_{\nu}} e^{-\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu)n_{\nu}} \\ &= \begin{cases} 1 + e^{-\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu)} & (\text{fermion}) \\ \frac{1}{1 - e^{-\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu)}} & (\text{boson}) \end{cases} \end{aligned} \quad (10.21)$$

とおくと、

$$\Xi = \prod_{\nu} \xi_{\nu} \quad (10.22)$$

となる。従って、一粒子状態のエネルギー固有値 ε_{ν} さえ求めれば、 ξ_{ν} が式 (10.21) により求まり、それを式 (10.22) に代入して Ξ が求まる。それにより基本関係式がわかるので、この系のあらゆる熱力学的性質が予言できるようになる。

10.3.2 フェルミ分布とボーズ分布

一粒子状態 $|\psi_{\nu}\rangle$ の占有数 n_{ν} の、期待値 $\langle n_{\nu} \rangle$ を求めてみよう⁹。というのも、以下で見るように、粒子間相互作用がないという仮定のおかげで、様々な量が $\langle n_{\nu} \rangle$ から容易に計算できるからだ。そのため、応用上は、 Ξ を T, V, μ, \dots の関数として求め…ということはやらずに、 $\langle n_{\nu} \rangle$ を利用することが多い。そこでここでは、 $\langle n_{\nu} \rangle$ を求め、それを用いて、 ε_{ν} の具体形に依らない、一般的な (ただし、あくまで「粒子間相互作用がない」という著しい条件下での) 結果をいくつか導こう。

⁹ 一見すると $\langle n_{\nu} \rangle$ はマクロ変数でないように見えるので、統計力学で正しく求まるかどうか心配になるが、これは一粒子量の分布なので、9.4 節で述べた理由で正しく求まる。

例えば $\langle n_0 \rangle$ であれば、式 (10.20) の計算と同様にして、次のように計算できる：

$$\begin{aligned}
 \langle n_0 \rangle &= \frac{1}{\Xi} \sum_{\mathbf{n}} n_0 e^{-\beta(E_{\mathbf{n}} - \mu N)} \\
 &= \frac{1}{\prod_{\nu} \xi_{\nu}} \left(\sum_{n_0} n_0 e^{-\beta(\varepsilon_0 - \mu)n_0} \right) \left(\sum_{n_1} e^{-\beta(\varepsilon_1 - \mu)n_1} \right) \dots \\
 &= \frac{1}{\xi_0} \sum_{n_0} n_0 e^{-\beta(\varepsilon_0 - \mu)n_0} \\
 &= \begin{cases} \frac{1}{1 + e^{-\beta(\varepsilon_0 - \mu)}} \sum_{n_0=0}^1 n_0 e^{-\beta(\varepsilon_0 - \mu)n_0} & (\text{fermion}) \\ \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_0 - \mu)}\right) \sum_{n_0=0}^{\infty} n_0 e^{-\beta(\varepsilon_0 - \mu)n_0} & (\text{boson}) \end{cases} \quad (10.23)
 \end{aligned}$$

ただし、2行目から3行目に行くところでは、式 (10.20) を用いた。最後の和をとるのは、フェルミ粒子の場合は有限なので簡単だし、ボーズ粒子の場合も、等比級数の和の公式

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-xn} = \frac{1}{1 - e^{-x}} \quad (10.24)$$

の両辺を x で微分して得られる式を利用すれば¹⁰、直ちに和がとれる。 $\nu \neq 0$ の $\langle n_{\nu} \rangle$ も同様に計算できる。

結果をまとめて書くと、任意の ν に対して、

$$\langle n_{\nu} \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu)} \pm 1} \quad (+: \text{fermion}, -: \text{boson}). \quad (10.25)$$

これを、フェルミ粒子の場合**フェルミ分布関数**、ボーズ粒子の場合**ボーズ分布関数**と呼び、これらで表される分布を、それぞれ、**フェルミ分布**、**ボーズ分布**と呼ぶ：

$$\langle n_{\nu} \rangle = \begin{cases} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu)} + 1} & (\text{フェルミ分布}) \\ \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu)} - 1} & (\text{ボーズ分布}) \end{cases} \quad (10.26)$$

導き方からわかるように、これは、フェルミ粒子やボーズ粒子が自由粒子である場合の、つまり、**自由フェルミ粒子** (free fermions) と **自由ボーズ粒子** (free bosons) の占有数の分布であり、相互作用があればこれとはずれてくる。

ところで、フェルミ粒子の場合、 $n_{\nu} = 0, 1$ しかとりえないから、どんな確率分布であろうが $0 \leq \langle n_{\nu} \rangle \leq 1$ である。フェルミ分布もこれを満たしていることは、 $e^{\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu)}$ が必ず正であることから直ちにわかる。

それに対してボーズ粒子の場合、 n_{ν} は0以上の任意の値を取り得る（上限がない）から、 $\langle n_{\nu} \rangle \geq 0$ だけは直ちに言えるが、上限は確率分布次第である。ボーズ分布でそれがどうなっているかを見ると、 ε_{ν} が上から μ に近づくにつれて、 $e^{\beta(\varepsilon_{\nu} - \mu)}$ が上から1に近づくから、 $\langle n_{\nu} \rangle$ はいくらでも大きくなりそうに見える（詳しくは10.3.6節で調べる）。ただし、もしも ε_{ν} が μ を通り越して、 $\varepsilon_{\nu} < \mu$ となることがあったとしたら、 $\langle n_{\nu} \rangle < 0$ になってしまっ、 $\langle n_{\nu} \rangle \geq 0$ と矛盾する。従って、相互作用のないボーズ粒子系では、 $\varepsilon_{\nu} - \mu \geq 0$ for all ν である。つまり、 μ は必ず

$$\mu \leq \varepsilon_0 \quad (= \min_{\nu} \varepsilon_{\nu}) \quad (10.27)$$

を満たすとわかる。フェルミ粒子の μ にはこの制限はない。（ボーズ粒子でも、相互作用があれば、この制限はなくなる。）

このように、フェルミ粒子とボーズ粒子の違いは、一粒子分布関数で見ると式 (10.25) の分母の複号のどちらであるかに過ぎないのだが、それでずいぶんと違ってくるのだ。ときどきどちらの符号が正しいのか混乱する学生さんがいるが、上記のことをちょっと考えれば、すぐに正解がわかる。だから、「覚える」必要は全くない（筆者も覚えちゃいない）。

10.3.3 E や N の平衡値

上で、「粒子間相互作用がないという仮定のおかげで、様々な量が $\langle n_{\nu} \rangle$ から容易に計算できる」と述べたが、その具体例として、 E や N の期待値 (= 平衡値) を、基本関係式を求めて微分するという本来の求め方ではなく、 $\langle n_{\nu} \rangle$ から計算してみよう。

¹⁰ これは無限和ではあるが、級数の収束は十分速いので、和と微分の順序は入れ替えて良い。

まず, E については,

$$\begin{aligned}
 E \text{ の平衡値} &= \langle \text{式 (10.17) の } E_{\mathbf{n}} \rangle \\
 &= \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu} \langle n_{\nu} \rangle \\
 &= \sum_{\nu} \frac{\varepsilon_{\nu}}{e^{\beta(\varepsilon_{\nu}-\mu)} \pm 1} \quad (+: \text{ fermion, } -: \text{ boson})
 \end{aligned} \tag{10.28}$$

この結果を用いて, 以下の節でやってみせるように, 比熱なども計算できる.

また, N については,

$$\begin{aligned}
 N \text{ の平衡値} &= \langle \text{式 (10.11) の } N \rangle \\
 &= \sum_{\nu} \langle n_{\nu} \rangle \\
 &= \sum_{\nu} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{\nu}-\mu)} \pm 1} \quad (+: \text{ fermion, } -: \text{ boson})
 \end{aligned} \tag{10.29}$$

これから, N の平衡値が, T, V, μ の関数として求まる (V 依存性は, ε_{ν} を通じて入ってくる). ということは, 化学ポテンシャル μ の値を, N の平衡値と T, V の関数として求めることもできる (@@節参照). しつこいようだが, T, V, μ を独立変数とする分布で求めた結果と, T, V, N を独立変数とする分布で求めた結果は一致するので, 前者を用いて μ を T, V, N の関数として求めても構わないのだ. 実用上は, そのような使い方をする人が多い.

10.3.4 ボルツマン分布

もしも

$$e^{\beta(\varepsilon_{\nu}-\mu)} \gg 1 \text{ for all } \nu \tag{10.30}$$

であれば,

$$\langle n_{\nu} \rangle \ll 1 \text{ for all } \nu \tag{10.31}$$

となるので, n_{ν} の上限がいくつであるかは効かなくなる. つまり, フェルミ粒子とボーズ粒子の違いは効かなくなる. そして, フェルミ分布もボーズ分布も,

$$\langle n_{\nu} \rangle \simeq e^{-\beta(\varepsilon_{\nu}-\mu)} \tag{10.32}$$

という同じ分布で近似できる. これを**ボルツマン分布**と呼ぶ.

ボルツマン分布は, フェルミ粒子とボーズ粒子の違いという, 大きな量子効果が効かないような領域における近似式, つまり, 古典近似である. その近似が良いための条件式 (10.30) は, 10.4 節で示すように,

$$\frac{\langle N \rangle}{V} \ll \left(\frac{mk_{\text{B}}T}{\hbar^2} \right)^{3/2} \tag{10.33}$$

と変形できる. この不等式が満たされるぐらいに, 粒子密度 $\langle N \rangle/V$ が低く温度 T が高ければ, 古典近似がよくなる. そのような領域を, **高温低密度領域**とよぶ. すでに 6.1 節などで高温低密度領域を扱ったが, その正確な条件式は上式になるわけだ.

10.3.5 フェルミ分布の特質

フェルミ分布を

$$\langle n_{\nu} \rangle = f(\varepsilon_{\nu}) \tag{10.34}$$

と書いたときの関数

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \tag{10.35}$$

を, **フェルミ分布関数**と言う. これは, T, μ をパラメータとする, ε の関数である. 明らかに,

$$0 \leq f(\varepsilon) \leq 1 \tag{10.36}$$

であるが, これは, 10.3.2 節で述べたように, フェルミ粒子の場合には必ず $0 \leq \langle n_{\nu} \rangle \leq 1$ であることに対応している.

フェルミ分布関数の特質をより詳しく見るために、粒子密度 $\langle N \rangle / V$ を一定値に保って T を変化させたとき、 $f(\varepsilon)$ がどのように変化するかを考えよう。これから説明するように、どの程度まで T を上下したときに定性的振る舞いが変わるかの目安は、化学ポテンシャル μ の $T \rightarrow +0$ における値

$$\varepsilon_F \equiv \lim_{T \rightarrow +0} \mu \quad (10.37)$$

が決める。この ε_F を、**フェルミ準位** (Fermi level) とか**フェルミエネルギー** (Fermi energy) と呼ぶ¹¹。ところで、フェルミ分布やボーズ分布には、温度とエネルギーが $\beta\varepsilon (= \varepsilon/k_B T)$ という形で入っているので、

$$\text{あるエネルギー値に対応する温度} \equiv \text{そのエネルギー値}/k_B \quad (10.38)$$

のようにして、エネルギーを温度に換算して考えれば、

$$\beta\varepsilon = \frac{\varepsilon \text{ に対応する温度}}{T} \quad (10.39)$$

となるので便利である。特に、 $\varepsilon_F - \varepsilon_0$ を温度に換算した

$$T_F \equiv (\varepsilon_F - \varepsilon_0)/k_B \quad (10.40)$$

を**縮退温度** (degenerate temperature) という。典型的なフェルミ粒子である電子の場合について言うと、普通の金属の伝導電子の場合は $T_F \sim 10^4 \text{K}$ 、 n 型にドーブした半導体の伝導電子の場合は $T_F \sim 10^1\text{-}10^2 \text{K}$ 程度である。

まず、絶対零度 $T \rightarrow +0$ を考えよう。フェルミ分布関数は

$$\lim_{T \rightarrow +0} f(\varepsilon) = \lim_{\beta \rightarrow +\infty} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon - \varepsilon_F)} + 1} = \begin{cases} 1 & (\varepsilon < \varepsilon_F) \\ 1/2 & (\varepsilon = \varepsilon_F) \\ 0 & (\varepsilon > \varepsilon_F) \end{cases} \quad (10.41)$$

という、いわゆる**階段関数** (step function) になる (図@)。 $0 \leq \langle n_\nu \rangle \leq 1$ であるから、 $\langle n_\nu \rangle = 1$ は確率 1 で $n_\nu = 1$ であることを意味し、 $\langle n_\nu \rangle = 0$ は確率 1 で $n_\nu = 0$ を意味する。従って、このときの多粒子状態は、 $n_\nu = 1$ for $\varepsilon_\nu < \varepsilon_F$, $n_\nu = 0$ for $\varepsilon_\nu > \varepsilon_F$ となっている状態、すなわち

$$|\Psi\rangle = |1, 1, \dots, 1, 0, 0, \dots\rangle \quad (\text{占有数が 1 から 0 に変わるところで, } \varepsilon_\nu \text{ が } \varepsilon_F \text{ を越える}) \quad (10.42)$$

である。それを図示すると図@のようになる。これは、この系の多体量子状態の中で一番エネルギーの低い状態 (**基底状態**) である (下の問題)。それは、明らかにひとつ (またはせいぜい数個) しかない。つまり、 $W = 1$ (またはせいぜい $W = O(1)$) である。従って、 $S = [k_B \ln W \text{ の } O(V) \text{ の部分}] = 0$ である¹²。これは、古典理想気体とは大きく異なり、熱力学第三法則と整合している。このように、単にフェルミ統計を考慮しただけで、相互作用も考慮していないのに、**熱力学第三法則と整合するのである**。

なお、今考えているような自由フェルミ粒子系に限らず、一般に、 $T \rightarrow 0$ では系の (**多粒子状態の**) **基底状態が実現される**。なぜなら、たとえばカノニカル分布で考えると、

$$\frac{\text{エネルギー } E_1 \text{ の励起状態の確率}}{\text{エネルギー } E_0 \text{ の基底状態の確率}} = \exp[-\beta(E_1 - E_0)] \rightarrow 0 \text{ as } T \rightarrow +0 \quad (10.43)$$

となるからである。従って、基底状態が $O(\exp[\text{正定数 } N])$ のような異常に多い数だけ縮退しているようなことがない限りは、

$$\lim_{T \rightarrow 0} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{S}{N} \rightarrow 0 \quad (10.44)$$

となり、熱力学第三法則と整合する。

問題 10.2 式 (10.42) の状態が、たしかに基底状態であることを示せ。

次に、 T を上昇させたが、まだ $T \ll T_F$ ではある、という場合を考えよう。後述のように

$$\mu = \varepsilon_F - [O(1) \text{ の正係数}] \times \left(\frac{T}{T_F}\right)^2 \quad (10.45)$$

¹¹半導体工学などの一部の分野では、有限温度での μ の値までもフェルミ準位と呼ぶことがあるが、それは物理としては推奨できない。

¹²たとえ $W = 2$ であっても、 S は $k_B \ln W$ の $O(V)$ の部分だから、やはり $S = 0$ である。それどころか、たとえ $W = O(V)$ でも、 $S = 0$ である。熱力学の S は、 W が指数関数的に大きいときだけ、有限の値を持つようになるのだ。

が示せるので、 $T \ll T_F$ では $\mu \simeq \varepsilon_F$ である。このとき、フェルミ分布関数は、図@のようになる。絶対零度のときの分布が、 $\varepsilon \simeq \varepsilon_F$ の付近だけならだかに崩れている。その崩れている領域の幅はおよそ $k_B T$ 程度であり、全体からみたらごく僅かな部分が崩れているだけである。温度を少し上げても、この崩れの幅が少し広がるだけで、ほとんどのエネルギー固有状態の占有数は変わらない。つまり、ほとんどの粒子の状態は変わらない。古典力学系では、温度を上げると、全ての粒子が平均してエネルギーが増したが、それとは大きく異なる。そのため、古典統計力学に慣らされた目で見ると、フェルミ分布に従う量子系は、低温では、あたかも自由度が減ってしまっているかのように見える。このことを、**フェルミ縮退** (Fermi degeneracy) と言う。たとえば、上述のように $T \rightarrow +0$ で $S \rightarrow 0$ になったのも、フェルミ縮退のためである。また、温度が T_F より下がるとフェルミ縮退が目立ち始めるので、 T_F を縮退温度と呼ぶわけだ。

さらに温度を上げると、フェルミ分布関数の崩れた領域は広がってゆき、 μ はどんどん下がっていく。具体的には、@節で示すように、 T が上がるにつれ、 μ は急激に (T が上がるよりも速く) 小さくなる (図@)。そして、 $T \gg T_F$ になるまで温度を上げると、 μ がぐんと下がり、 $\varepsilon_0 - \mu$ が $k_B T$ よりも十分に大きくなり、不等式 (10.30) が満たされるようになる。すると、フェルミ分布はボルツマン分布でよく近似できるようになる (図@)。その結果、古典系と見なして計算した結果とよく一致するようになる。

以上のように、フェルミ粒子の系は、 $T \ll T_F$ ではフェルミ縮退して量子効果が顕著になり、 $T \gg T_F$ では古典的になるのである。

室温は $T \simeq 300\text{K}$ であるから、室温では、普通の金属の伝導電子 ($T_F \sim 10^4\text{K}$) は縮退しているが、n型にドープした半導体の伝導電子 ($T_F \sim 10^1\text{-}10^2\text{K}$) は古典粒子と見なせる。このため、半導体工学の教科書では、最初の方こそ量子論が出てくるものの、途中からは、古典粒子と見なす近似で、ほとんど済んでしまうのである¹³。金属ではそうはいかずフェルミ縮退を考慮しないとんでもない結果になってしまうが、縮退以外にはめぼしい量子効果は(室温では)見えにくいので、そこだけ気をつければ良いともいえる。もちろん、低温(例えば、 $T \leq 1\text{K}$)では、どちらの場合もフェルミ縮退する上に、他の量子効果も目立ってくる。

10.3.6 ボーズ分布の特質

ボーズ分布を

$$\langle n_\nu \rangle = f_-(\varepsilon_\nu) \quad (10.46)$$

と書いたときの関数

$$f_-(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \quad (10.47)$$

を、**ボーズ分布関数**と言う。これは、 T, μ をパラメータとする、 ε の関数である。10.3.2節で述べたように、常に $\mu \leq \varepsilon_0$ であるから、 $f_-(\varepsilon) \geq 0$ である。では、上限はいくらになるか？

具体的には**粒子密度** $\langle N \rangle / V$ を一定値に保って T を下げてゆくと、 $f_-(\varepsilon)$ がどのように変化するかを考える。このとき、@節で示すように、 μ は T を下げるにつれて上昇し、次第に ε_0 に近づいて来る。

まず、高温低密度の条件式 (10.33) が十分に成り立つぐらゐの高温では、 μ は十分に低く、 $e^{\beta(\varepsilon_\nu - \mu)} \gg 1$ for all ν が成り立ち、 $f_-(\varepsilon)$ はボルツマン分布で近似できる。それよりも温度を下げると、 μ は上昇するが、まだ ε_0 からはある程度離れていて、たとえば $\varepsilon_0 - \mu \simeq k_B T / 2$ であれば、 $\langle n_0 \rangle = f_-(\varepsilon_0) \simeq 1 / (\sqrt{e} - 1) \simeq 1.5$ であるから、 $0 \leq f_-(\varepsilon) \lesssim 1.5$ となり、図@のようになる。ボルツマン分布ともフェルミ分布とも違うことが見て取れるようになってきている。ただこれは、 $\langle n_\nu \rangle \leq O(1)$ for all ν であるから、「いくらマクロな数の粒子が系にあっても、個々のミクロ状態を占有する粒子の数は、ミクロな数に過ぎない」という常識的な状態ではある。

非常識なことは、さらに温度を下げたときに起こる。@節で示すように、温度が十分に下がり、ある温度に達すると、 μ がマクロには ε_0 に一致してしまう。 μ は示強変数だから、これは、 $\varepsilon_0 - \mu = o(1)$ を意味する。すると、 $e^{\beta(\varepsilon_0 - \mu)} \simeq 1 + \beta(\varepsilon_0 - \mu) = 1 + o(1)$ だから、 $\langle n_0 \rangle = 1 / o(1)$ となる。つまり、 $\langle n_0 \rangle$ は、熱力学極限で無限大になってしまう！これをもっと詳しく計算すると、@章で示すように、

$$\langle n_0 \rangle \propto V \propto \langle N \rangle \quad (10.48)$$

であることが判る。これは、**マクロな数** (全粒子数のうちの有限な割合) の粒子が、**たったひとつのミクロ状態** $|\psi_0\rangle$ を占有していることを表す。この現象を、**ボーズ・アインシュタイン凝縮** (Bose-Einstein condensation) と呼び、量

¹³◆ 必要なのは、バンドギャップがあることと、電子の質量を有効質量に置き換えることぐらいで済む。それらの値を理論的に求めるには量子論が必要だが、解析するときにははどのみち実験値を用いるので、やはり量子論は不要。

子系の示すもっとも顕著な統計力学的性質のひとつである。それについては@章で詳しく説明するが、ここでは熱力学の基本第三法則との関係だけを先取りして見ておこう。

今考えているような相互作用がないボーズ粒子系では、絶対零度 $T \rightarrow +0$ で、 $\langle n_0 \rangle$ がちょうど全粒子数 $\langle N \rangle$ に等しくなることが示せる：

$$\lim_{T \rightarrow +0} \langle n_0 \rangle = \langle N \rangle. \quad (10.49)$$

このとき、多体量子状態は、@@ のようになる。これは、この系の多体量子状態の中で一番エネルギーの低い状態（基底状態）である。それは、明らかにひとつしかない。従って、 $S = k_B \ln W = 0$ であり、熱力学第三法則と整合している。このように、単にボーズ統計を考慮しただけで、相互作用も考慮していないのに、熱力学第三法則と整合するのである。

前節の結果と合わせると、フェルミ粒子系であろうがボーズ粒子系であろうが、量子論は、熱力学第三法則とよく整合していることがわかる。

10.4 応用例 – 自由フェルミ気体

相互作用のない、フェルミ粒子の系を考える。そのハミルトニアンは、古典理想気体のハミルトニアンを量子化した

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^f \frac{\hat{p}_i^2}{2m} \quad (f = 3N). \quad (10.50)$$

だとする。簡単のため、「スピン」は無視する¹⁴。

10.4.1 一粒子状態

粒子間相互作用がないので、一粒子状態のエネルギー固有状態を求めれば、多粒子状態のエネルギー固有状態がわかる。一粒子状態のハミルトニアン \hat{H}_1 は、上記の多粒子状態の \hat{H} から一粒子分だけ抜き出したものである。抜き出した後では、粒子にふった番号も不要になるので、それは、

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) \quad (10.51)$$

となる。具体的な計算をするために、固有ベクトルや波動関数を位置座標の固有ベクトルで表示した、いわゆる「シュレディンガー表現」（量子論の基礎 4.3 節）を採用しよう。（先に説明したように、これが、初等量子力学の教科書や量子化学で用いられる表現法である。）この表現では、 \hat{H}_1 は、

$$\hat{H}_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (10.52)$$

という微分演算子になる。この固有値と固有関数、すなわち、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(\mathbf{r}) = \varepsilon \psi(\mathbf{r}) \quad (10.53)$$

を満たすような $\varepsilon, \psi(\mathbf{r})$ を全て求めればよい。

これは微分方程式だから、容器の形や容器の端における境界条件によって、解は異なる。しかし、我々は統計力学の計算をしているのだから、熱統計力学的な結果に影響しない限りは、容器の形も境界条件も、自由に設定して構わない（それらを変更したときに生ずる $\varepsilon, \psi(\mathbf{r})$ の変化は、熱統計力学的な結果には効かない）。具体的には、熱平衡状態が容器の形の詳細にはよらないことと、統計力学では熱力学関数の $O(V)$ の項だけを抜き出すことから、容器の形も境界条件も、よほど特異的なものでない限りは、どうとんでも、熱統計力学的な結果は同じである。そこで、計算が楽なように、容器を一辺 L の立方体にし、境界条件は**周期境界条件**、すなわち（座標表示で）、

$$\psi(\mathbf{r} + (L, 0, 0)) = \psi(\mathbf{r} + (0, L, 0)) = \psi(\mathbf{r} + (0, 0, L)) = \psi(\mathbf{r}) \quad \text{for all } \mathbf{r}. \quad (10.54)$$

を採用しよう。

¹⁴ スピンを入れると、たとえば電子であれば、以下の計算で、 $\sum_{\mathbf{k}}$ がスピンの上下 ($\sigma = \pm 1$) を含む和 $\sum_{\mathbf{k}, \sigma}$ に代わるため、ちょうど、 $D(\varepsilon)$ を 2 倍にした計算結果になる。

するとただちに、 $\varepsilon, \psi(\mathbf{r})$ が次のように求まる。まず $\psi(\mathbf{r})$ は、波数ベクトル

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L}(n_x, n_y, n_z) \quad (n_x, n_y, n_z \text{ は整数}) \quad (10.55)$$

でラベルできて (つまり、 $\nu = \mathbf{k}$)、そのラベルを付けて $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ と記すと、

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (V = L^3) \quad (10.56)$$

で与えられる。ただし、規格直交化

$$\int_0^L dx \int_0^L dy \int_0^L dz \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \quad (10.57)$$

されるように、係数などを選んである。また、固有値 ε は、

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (k = |\mathbf{k}|) \quad (10.58)$$

となる。ただし、 ε は波数ベクトル \mathbf{k} の大きさ k だけに依り、向きには依らないので、 $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ ではなく ε_k と記した。特に、一粒子のエネルギー固有値の最低値 ε_0 は、 $\varepsilon_0 = \varepsilon_{k=0} = 0$ になっている。

10.4.2 粒子数の平衡値

N の平衡値を単に N と書くと、その値は、式 (10.29) とフェルミ分布関数 $f(\varepsilon)$ を用いて

$$N = \sum_{\mathbf{k}} f(\varepsilon_k). \quad (10.59)$$

これを計算するには、次式で定義される一粒子状態密度 $D(\varepsilon)$ を用いるのが便利である：

$$D(\varepsilon)d\varepsilon \equiv [\varepsilon \text{ から } \varepsilon + d\varepsilon \text{ の間のエネルギー固有値を持つエネルギー固有状態の数}] + o(V). \quad (10.60)$$

なぜなら、この $D(\varepsilon)$ を用いて、不要な $o(V)$ の項を落とすと、式 (10.59) が単純な 1 次元積分になるからだ：

$$N = \int_0^\infty f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (10.61)$$

$D(\varepsilon)$ の具体型は、今の場合は、式 (10.55), (10.58) を用いて、

$$D(\varepsilon) = \frac{(m)^{3/2} V}{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3} \sqrt{\varepsilon} \quad (10.62)$$

と求まる (下の問題)。5.2 節で使った状態密度 $\frac{\partial \Omega}{\partial E}$ は多粒子状態の状態密度であったが、 $D(\varepsilon)$ は一粒子状態の状態密度であるという違いに注意しよう。そのため、 $\frac{\partial \Omega}{\partial E}$ は (式 (5.22) を微分すればわかるように) N/V を一定に保って V を増すとその指数関数で急激に増大したのに対して、 $D(\varepsilon)$ は V に比例して増大するだけであり、一粒子状態の量だから N には無関係である。

問題 10.3 式 (10.62) を示せ。

特に $T \rightarrow +0$ では、 f は階段関数になり、 $\mu \rightarrow \varepsilon_F$ だから、

$$N = \int_0^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (10.63)$$

式 (10.62) を代入してこの積分を実行すると (要するに、定数 $\times \sqrt{\varepsilon}$ の面積だから)、

$$N = \frac{2}{3} \varepsilon_F D(\varepsilon_F) = \frac{\sqrt{2} m^{3/2} V}{3 \pi^2 \hbar^3} \varepsilon_F^{3/2}. \quad (10.64)$$

これを逆にとくと、 $\varepsilon_F (= \lim_{T \rightarrow 0} \mu)$ が V, N の関数として求まる。

少し温度を上げた $0 < T \ll T_F$ の場合にも、同様の計算を行えばよいのだが、今度は $f(\varepsilon)$ が階段でないために少し面倒だ。しかし、 $O((T/T_F)^2)$ までの精度であれば、下の補足の公式 (10.77) を ($g(\varepsilon)$ に $D(\varepsilon)$ を代入して) 用いれば簡単に計算できる。すなわち、しばらく $k_B = 1$ の単位系を用いると、

$$N \simeq \int_0^\mu D(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} D'(\mu) T^2. \quad (10.65)$$

特に、 N, V を一定にして温度を上げてゆく実験を想定すると、左辺は温度と無関係で一定になるから、式 (10.63) に等しい。それを左辺に代入して積分をまとめると、

$$\int_\mu^{\varepsilon_F} D(\varepsilon) d\varepsilon \simeq \frac{\pi^2}{6} D'(\mu) T^2. \quad (10.66)$$

$\mu = \varepsilon_F - \delta$ とおいて、 δ が小さい量 ($|\delta| \ll \varepsilon_F$) だと仮定すると、

$$D(\varepsilon_F) \delta \simeq \frac{\pi^2}{6} D'(\varepsilon_F) T^2. \quad (10.67)$$

これから、

$$\delta \simeq \frac{\pi^2 D'(\varepsilon_F)}{6 D(\varepsilon_F)} T^2 = \frac{\pi^2}{12} \varepsilon_F \left(\frac{T}{\varepsilon_F} \right)^2. \quad (10.68)$$

ゆえに

$$\mu \simeq \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] \quad \text{when } N/V = \text{constant}. \quad (10.69)$$

こうして、式 (10.45) を、係数の値まで含めて導出することができた。また、この計算の途中で仮定した $|\delta| \ll \varepsilon_F$ も確かに成り立っているので矛盾がないことがわかる。

さらに温度を上げてゆくと、 μ は図@のようになり、古典論の結果に近づいてゆく。

補足： 低温におけるフェルミ分布関数を含む積分の計算公式

式 (10.61) に限定せずに、もっと一般の、

$$\int_0^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (10.70)$$

の形の積分の公式を導こう。ただし $g(\varepsilon)$ は、 $f(\varepsilon)$ に比べれば変化が緩やかで、(少なくとも $\varepsilon = \mu$ の近くでは) 滑らかな関数とする。

$f(\varepsilon)$ は、 $\varepsilon = \mu$ において 1 から 0 に鋭く変化する階段が、 $\varepsilon \simeq \mu$ 付近だけ滑らかに崩れたような形をしているのであった。従って、一番粗い近似としては、この崩れを無視して

$$\int_0^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \simeq \int_0^\mu g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (10.71)$$

と近似できる。より精度の良い近似式を見いだすために、両辺の差を計算しよう。その際、階段と $f(\varepsilon)$ の差が、 $\varepsilon = \mu$ を中心にほとんど対称であることに着目して、積分区間 $[0, \infty)$ を、 $[0, \mu]$ と $[\mu, \infty)$ に分けて考える：

$$\begin{aligned} \int_0^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^\mu g(\varepsilon) d\varepsilon &= \int_\mu^\infty g(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon - \int_0^\mu g(\varepsilon) (1 - f(\varepsilon)) d\varepsilon \\ &= \int_\mu^\infty \frac{g(\varepsilon)}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon - \int_0^\mu \frac{g(\varepsilon)}{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} d\varepsilon \end{aligned} \quad (10.72)$$

ここで、 $1 - f(\varepsilon) = 1/[e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} + 1]$ となることを用いた。右辺の 2 つの積分を、それぞれ、 $x \equiv \beta(\varepsilon - \mu)$, $x \equiv -\beta(\varepsilon - \mu)$ とおいて書きかえ、面倒なので $k_B = 1$ なる単位系で計算すると、

$$T \int_0^\infty \frac{g(\mu + Tx)}{e^x + 1} dx - T \int_0^{\beta\mu} \frac{g(\mu - Tx)}{e^x + 1} dx. \quad (10.73)$$

今は $T \ll T_F$ の場合を考えているから、第 2 項の積分の上限は、 $\beta\mu \simeq T_F/T \gg 1$ であり、しかも、 $1/(e^x + 1) \ll 1$ for $x \gg 1$ だから、上限を ∞ に伸ばしても積分値はほとんど変わらない (誤差は指数関数的に小さい)。すると、2 つの積分は綺麗にまとまり、

$$T \int_0^\infty \frac{g(\mu + Tx) - g(\mu - Tx)}{e^x + 1} dx. \quad (10.74)$$

$g(\mu \pm Tx)$ は (少なくとも $x = 0$ の近くでは) 滑らかな関数であるのだから, $x = 0$ のまわりでテイラー展開できる:

$$g(\mu \pm Tx) = g(\mu) \pm g'(\mu)Tx + \frac{g''(\mu)}{2}(Tx)^2 \pm \dots \quad (10.75)$$

ゆえに, 式 (10.74) は,

$$2g'(\mu)T^2 \int_0^\infty \frac{x}{e^x + 1} dx + O(T^3). \quad (10.76)$$

となる. ここに現れた定積分は, もはや何のパラメーターも含まないので, ただの正定数であり, その値は $\pi^2/12$ である.

こうして, 粗い近似式 (10.71) を改良した,

$$\int_0^\infty g(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon = \int_0^\mu g(\varepsilon)d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}g'(\mu)T^2 + O(T^3) \quad (10.77)$$

という公式が得られた. 単位系を元に戻したければ, 右辺の T^2 を $(k_B T)^2$ に置き換えればよい.

10.4.3 エネルギーの平衡値と低温比熱

E の平衡値を単に E と書くと, その値は, 式 (10.28) とフェルミ分布関数 $f(\varepsilon)$ を用いて

$$E = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} f(\varepsilon_{\mathbf{k}}) \quad (10.78)$$

で与えられる. これは, 一粒子状態密度 $D(\varepsilon)$ を用いると,

$$E = \int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon) D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (10.79)$$

という単純な 1 次元積分になる.

特に, $T \rightarrow +0$ における E の平衡値を E_0 と記すと, $T \rightarrow +0$ では, f は階段関数になり, $\mu \rightarrow \varepsilon_F$ だから,

$$E_0 = \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (10.80)$$

$D(\varepsilon)$ の表式 (10.62) を代入してこの積分を実行すると,

$$E_0 = \frac{\sqrt{2}(m)^{3/2}V}{5\pi^2\hbar^3} \varepsilon_F^{5/2}. \quad (10.81)$$

これが, 絶対零度におけるこの系の全エネルギーである. 10.3.5 で述べたことから, これはまた, 多粒子状態の基底状態のエネルギーでもある.

少し温度を上げた $0 < T \ll T_F$ の場合には, 前節の N の計算と同様に, 公式 (10.77) を ($g(\varepsilon) = \varepsilon D(\varepsilon)$ として) 式 (10.79) に適用すれば計算できる. それは読者の演習にまかせて, ここでは, 図@に示したような易しい直感的な計算で済ませることとする. すると, N, V を一定にして温度を上げてゆく実験の場合には, 直ちに,

$$E \simeq E_0 + \text{正定数} \times T^2 \quad \text{when } N, V = \text{constant}. \quad (10.82)$$

だとわかる. これは, $E \propto T$ という古典論の結果とはまるで違っている. そのために, 定積モル比熱は,

$$c_V = \frac{N_A}{N} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{N,V} \propto T \quad (10.83)$$

のように, 低温では T に比例することとなる. そのために, $T \rightarrow 0$ では $c_V \rightarrow 0$ となり, 熱力学第三法則と整合する. こういう結果が得られた物理的な理由は, $0 < T \ll T_F$ の場合には, 温度を上げて, 図@から判るように,

$$\mu - k_B T \lesssim \varepsilon \lesssim \mu + k_B T \quad (10.84)$$

の範囲内にあるフェルミ粒子しか, 占有の仕方を変えないからである. 他の, $\varepsilon < \mu - k_B T$ なる準位にある, 大多数のフェルミ粒子は, 占有の仕方を変えないために, T を上下してもエネルギーの変化を引き起こさず, まるでそれらの自由度が「死んで」いるかのように見える. これこそまさしく, 10.3.5 節で説明した, フェルミ縮退 (Fermi degeneracy) である.

さらに温度を上げてゆくと, 次第にフェルミ縮退が解け, 古典論の結果に近づいてゆく. その結果, c_V のグラフは図@のようになる.

10.5 ♠ 応用例 – 光子気体

10.5.1 ♠ 自由電磁場の量子論

10.5.2 ♠ 光子気体の基本関係式

10.6 ♠ 応用例 – 格子振動

第11章 ♠ 相転移の統計力学入門

11.1 相転移とは

11.2 相転移はなぜ起こるのか

11.2.1 相転移の直感的説明

例として、エントロピーの自然な変数が E, V, N であるような物質の、液相と気相の相転移を考えよう。

この物質 N モルを、体積 V の箱に入れて、 E だけのエネルギーを与え、平衡状態になるまで待つ。要請 A によると、こうしてできた平衡状態は、ミクロカノニカル分布で表せる。

ミクロカノニカル集団 $\text{ens}(E, V, N)$ は、 E, V, N の値が指定値を持つようなあらゆるミクロ状態の集合だから、その中には、液体（のように原子の位置が定まっていない）状態も固体（のように原子の位置がほとんど定まっている）状態もどちらも入っている。液体状態の方が圧倒的に多く含まれていればこの平衡状態は液相にあり、固体状態の方が圧倒的に多く含まれていればこの平衡状態は固相にある。¹

たとえば前者の場合は、ボルツマンの公式 $S = \ln W(E, V, N)$ にてエントロピーを計算する際に、液体状態の寄与が圧倒的で、固体状態の寄与は無視できるほど小さい。だから、 $W(E, V, N)$ を勘定するとき、液体状態だけを勘定しても同じ結果が得られる。ただし、液体状態だけを勘定をするのは、全状態を勘定するよりもはるかに難しいので実用的ではない。ここでも、全状態を勘定する $\text{ens}(E, V, N)$ の優位性が見て取れる。

さて、この系のハミルトニアン H を、粒子間相互作用のポテンシャルエネルギーの総和 H_{pot} と、粒子の運動エネルギーの総和 H_{kin} に別けて考えよう：

$$H(q, p) = H_{\text{pot}}(q) + H_{\text{kin}}(p). \quad (11.1)$$

$W(E, V, N)$ は、 E の値が与えられたときに、 $H(q, p) \leq E$ を満たす状態の数だと考えて良いのであった。

@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@

一般に、量子効果まで考慮すると、 $H_{\text{pot}}(q)$ （の量子力学的期待値）には上限も下限もあり、 $H_{\text{kin}}(p)$ にはないと考えて良いことが多い。

とても大きな E の値が与えられたとき（これは高温の時に相当する）には、 $H(q, p) \leq E$ は（右辺が大きいのでから）とても緩い条件になるので、ほとんど原子の位置が定まっている固体状態

通常の物質では、構成粒子（原子や分子）が接近すると、なんらかの引力が働くことが多い。すると、

$$E = [\text{粒子間相互作用のポテンシャルエネルギー}] + [\text{粒子たちの運動エネルギー}] \quad (11.2)$$

において、

@@@@@@@@@@@@@@@@@@@@

なお、以下のような説明もよく見かけるのでかいておく。 $F = E - TS$ において @@@@ @@@@

11.2.2 なぜ解析性を失うのか

11.3 イジング模型

11.3.1 モデルとその性質

3次元立方格子上的 Ising モデルは、次のハミルトニアンで与えられる：

$$H = -J \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\alpha=x,y,z} \sigma_{\mathbf{r}} \sigma_{\mathbf{r}+e_{\alpha}} - h\mu \sum_{\mathbf{r}} \sigma_{\mathbf{r}}. \quad (11.3)$$

¹液体状態と固体状態が共存する状態が圧倒的に多く含まれていれば、この平衡状態は共存領域にある。

ここで、 J は相互作用定数 (> 0)、 $\sigma_{\mathbf{r}} = \pm 1$ は格子点 \mathbf{r} における規格化されたスピン変数、 $\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z$ は、 x, y, z 方向の単位格子ベクトル、 h は外部磁場、 μ はスピンの持つ磁気モーメントの大きさである。

@@@@@@@@

11.3.2 平均場近似

@@@ スピン (格子点) の数は全部で N 個だとし、周期境界条件を採ることにする。平均場近似で扱う。すなわち、磁化

$$m = \frac{1}{N} \mu \sum_{\mathbf{r}} \sigma_{\mathbf{r}} \quad (11.4)$$

の期待値

$$\langle m \rangle = \frac{1}{N} \mu \sum_{\mathbf{r}} \langle \sigma_{\mathbf{r}} \rangle \quad (11.5)$$

を用いて、 H の相互作用項の中の $\sigma_{\mathbf{r}}, \sigma_{\mathbf{r}+\mathbf{e}_\alpha}$ を、それぞれ、

$$\sigma_{\mathbf{r}} = \langle m \rangle / \mu + \delta \sigma_{\mathbf{r}} \quad (11.6)$$

$$\sigma_{\mathbf{r}+\mathbf{e}_\alpha} = \langle m \rangle / \mu + \delta \sigma_{\mathbf{r}+\mathbf{e}_\alpha} \quad (11.7)$$

と表し、 $\delta \sigma_{\mathbf{r}} \delta \sigma_{\mathbf{r}+\mathbf{e}_\alpha}$ を無視すると、

$$H \simeq -J \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\alpha=x,y,z} \left[\left(\frac{\langle m \rangle}{\mu} \right)^2 + \left(\frac{\langle m \rangle}{\mu} \right) \delta \sigma_{\mathbf{r}} + \left(\frac{\langle m \rangle}{\mu} \right) \delta \sigma_{\mathbf{r}+\mathbf{e}_\alpha} \right] - h \mu \sum_{\mathbf{r}} \sigma_{\mathbf{r}} \quad (11.8)$$

$$= -6J \frac{\langle m \rangle}{\mu} \sum_{\mathbf{r}} \sigma_{\mathbf{r}} - h \mu \sum_{\mathbf{r}} \sigma_{\mathbf{r}} + 3J \left(\frac{\langle m \rangle}{\mu} \right)^2 N. \quad (11.9)$$

(この結果は、最近接格子点の数 z を用いて、 $6 \rightarrow z, 3 \rightarrow z/2$ とすれば、どんな格子でも (平均場近似の範囲内では) 成り立つ。) ゆえに、分配関数 $Z(T, N, h)$ は、

$$Z(T, N, h) = \sum_{\text{possible states}} \exp \left[\beta \left(6J \frac{\langle m \rangle}{\mu} + h \mu \right) \sum_{\mathbf{r}} \sigma_{\mathbf{r}} - 3\beta J \left(\frac{\langle m \rangle}{\mu} \right)^2 N \right] \quad (11.10)$$

$$= \left\{ \sum_{\sigma=\pm 1} \exp \left[\beta \left(6J \frac{\langle m \rangle}{\mu} + h \mu \right) \sigma - 3\beta J \left(\frac{\langle m \rangle}{\mu} \right)^2 \right] \right\}^N \quad (11.11)$$

$$= \exp \left[-3\beta J N \left(\frac{\langle m \rangle}{\mu} \right)^2 \right] \left\{ 2 \cosh \left[\beta \left(6J \frac{\langle m \rangle}{\mu} + h \mu \right) \right] \right\}^N. \quad (11.12)$$

ゆえに、

$$F = 3JN \left(\frac{\langle m \rangle}{\mu} \right)^2 - k_B T N \ln \left\{ 2 \cosh \left[\left(6J \frac{\langle m \rangle}{\mu} + h \mu \right) / k_B T \right] \right\} \quad (11.13)$$

この表式を、 $\langle m \rangle$ が h に依存しないと思って h で微分すれば、 $-N \langle m \rangle$ になるから、

$$\langle m \rangle = \mu \tanh \left[\left(6J \frac{\langle m \rangle}{\mu} + h \mu \right) / k_B T \right] \quad (11.14)$$

@@@@@@@@

11.4 ボーズ・アインシュタイン凝縮

11.4.1 モデルとその性質

11.4.2 自由粒子近似

第12章 ♠ 量子統計力学の一般論

12.1 ♠ 密度演算子を用いた表現

12.2 ♠♠ エントロピーの自然な変数が交換しない場合

@@@@@@@@

E, X_1, \dots, X_t について、ミクロ物理学における厳密な保存量（つまり、系のハミルトニアン H と交換する量）であるべし、と書かれた教科書は少なくない。それを用いて平衡状態の分布関数を（十分に論理的とはいえない論理で）「導いて」いる教科書も多い。しかし、それでは、 H と交換しないような秩序変数が現れる相（たとえば多くの反強磁性体）で、困ってしまう。そのような相の秩序変数（反強磁性体では staggered magnetization）を、平衡状態の指定に必須であるにもかかわらず、 E, X_1, \dots, X_t に含めることができなくなってしまうからだ。従って、実は、 E, X_1, \dots, X_t は（自分が着目する時間スケール以上の）マクロな時間スケール¹ にわたって保存されさえすればよく、ミクロ物理学における厳密な保存量である必然性はないのだ。さらに言えば、超伝導体における秩序変数に見られるように、実は、決まった形の時間発展をしてもよい。「崩れ」なければよいのだ。それを認めないと、DC ジョセフソン効果が説明できなくなってしまう。その場合は、 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ は時間発展しないわけではないが、秩序変数の時間発展にともなって全体的に移動していただけなので、個々の軌道の示す複雑な時間発展とは比べものにならないくらい単純なものに過ぎない。詳しくは、@参照。

@@@@@@

相分離があると、各相の位置を測定したら、ミクロカノニカル的一部分を取り出した状態に「収縮」する。

@@@@@@@@

¹♠♠ そのスケールは、系のサイズとともに増大する。

第13章 熱容量と感受率

量子統計力学では、熱容量や感受率を計算することが多い。この章では、その計算や解析に便利な公式を解説しよう。

13.1 力学変数の温度微分

ハミルトニアン \hat{H} を用いたカノニカル密度演算子 $e^{-\beta\hat{H}}/Z$ による、力学変数 \hat{A} の期待値（平衡値）を、

$$A \equiv \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}} \equiv \text{Tr} [Z^{-1} e^{-\beta\hat{H}} \hat{A}] \quad (13.1)$$

と書き、力学変数からその平衡値を差し引いた演算子を

$$\Delta\hat{A} \equiv \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}} \quad (13.2)$$

と記すことにする。

平衡値 A の温度微分を計算するには、

$$\frac{\partial}{\partial T} = -\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \quad \text{つまり} \quad \boxed{T \frac{\partial}{\partial T} = -\beta \frac{\partial}{\partial \beta}} \quad (13.3)$$

であるから、 β についての微分を計算すればよい。それは、下の問題に示したように、

$$\boxed{-\frac{\partial A}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}} = \langle \hat{H}\hat{A} \rangle_{\hat{H}} - \langle \hat{H} \rangle_{\hat{H}} \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}} = \langle \Delta\hat{H}\Delta\hat{A} \rangle_{\hat{H}}} \quad (13.4)$$

と計算できる。つまり、力学変数の逆温度に対する変化率は、右辺のような相関に等しい。これを温度に対する変化率に翻訳すると、

$$\boxed{T \frac{\partial A}{\partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}} = \frac{1}{T} \langle \Delta\hat{H}\Delta\hat{A} \rangle_{\hat{H}}} \quad (13.5)$$

つまり、形式的に、

$$T \frac{\partial}{\partial T} \langle \bullet \rangle_{\hat{H}} = \frac{1}{T} \langle \Delta\hat{H}\Delta\bullet \rangle_{\hat{H}} \quad (13.6)$$

が成り立つ。

たとえば、定積（かつ N 一定の）熱容量は

$$C_{V,N} \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (13.7)$$

$$= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial T} \langle \hat{H} \rangle_{\hat{H}} = \frac{1}{T^2} \langle (\Delta\hat{H})^2 \rangle_{\hat{H}} \quad (13.8)$$

というように、エネルギーのゆらぎ（に逆温度の自乗をかけたもの）に等しい。

13.2 熱容量

$C_{V,N}$ については、定義は (13.7) だが、これが単純に、力学変数であるエネルギーの微係数に等しいことが示せるので、(13.8) のように簡単に計算できた。しかし、「熱力学の基礎」で述べたように、定圧（かつ N 一定の）熱容量 $C_{P,N}$ については、

$$C_{P,N} \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} \neq \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P,N} \quad (13.9)$$

なので、そう簡単にはいかない。そこで、その代わりになるような便利な公式を紹介する。それは、Gibbs の自由エネルギー $G(T, P, N)$ と

$$G(T, P, N) = -T \ln Y(T, P, N) \quad (13.10)$$

で結びつく (T - P 分布の) 分配関数

$$Y(T, P, N) \equiv \int_V \text{Tr} e^{-\beta(\hat{H}+PV)} \quad (13.11)$$

から直接 $C_{P,N}$ を求める公式である。

定義から明らかに

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Y(T, P, N) = -\langle \hat{H} + PV \rangle = -(E + PV) = -(G + TS) \quad (13.12)$$

であるから、

$$-\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Y(T, P, N) = \frac{\partial}{\partial T} (G + TS) = T \frac{\partial}{\partial T} S \quad (13.13)$$

ゆえに、

$$C_{P,N} = -\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Y(T, P, N) = \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln Y(T, P, N) \quad (13.14)$$

同様に、定積かつ化学ポテンシャル μ 一定の熱容量

$$C_{V,\mu} \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,\mu} \quad (13.15)$$

を、大分配関数 $\Xi(T, V, \mu)$ から直接求めてみると、

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(T, V, \mu) = -\langle \hat{H} - \mu \hat{N} \rangle = -(U - \mu N) = -(J + TS) \quad (13.16)$$

より

$$-\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(T, V, \mu) = \frac{\partial}{\partial T} (J + TS) = T \frac{\partial}{\partial T} S \quad (13.17)$$

ゆえに、

$$C_{V,\mu} = -\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi(T, V, \mu) = \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln \Xi(T, V, \mu) \quad (13.18)$$

以上のことは、任意のアンサンブルについて成り立つので、

$$\begin{aligned} & \text{[使ったアンサンブルの } T \text{ 以外の独立変数を固定した } C \text{]} \\ & = \frac{\partial}{\partial T} \langle \text{[そのアンサンブルの密度演算子の指数関数に乗せる演算子]} \rangle \end{aligned} \quad (13.19)$$

$$\begin{aligned} & = -\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln[\text{そのアンサンブルの分配関数}] \\ & = \beta^2 \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \ln[\text{そのアンサンブルの分配関数}]. \end{aligned} \quad (13.20)$$

という一般的な公式が得られた。統計力学で最初に計算する量は分配関数なので、分配関数から熱容量が直接求まるこの公式は便利である。

なお、定積比熱についても、この公式から

$$C_{V,N} = \frac{\partial}{\partial T} \langle \hat{H} \rangle_{\hat{H}} = -\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z(T, V, N) \quad (13.21)$$

であるが、これはもちろん (13.8) と一致する。

13.3 ♠ カノニカル相関

物理量の、(逆) 温度以外のパラメーターに対する変化率は、次節に示すように、「カノニカル相関」というもので表せる。カノニカル相関は、量子統計力学でよく現れる量であり、(本書の範囲外である) 非平衡統計力学でも活躍する。そこでまず本節で、カノニカル相関についてやや詳しく説明する。

自己共役（物理用語ではエルミート）とは限らない2つの（線形）演算子 \hat{X}, \hat{Y} のカノニカル相関 (canonical correlation) を、次のように定義する：

$$\langle \hat{X}; \hat{Y} \rangle_{\hat{H}} \equiv \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle e^{\lambda \hat{H}} \hat{X}^\dagger e^{-\lambda \hat{H}} \hat{Y} \rangle_{\hat{H}} d\lambda \quad (13.22)$$

これは、ハイゼンベルグ表示の演算子

$$\hat{X}(t) = e^{-t\hat{H}/i\hbar} \hat{X} e^{t\hat{H}/i\hbar} \quad (13.23)$$

に $t = -i\hbar\lambda$ を代入した演算子を用いて、

$$\langle \hat{X}; \hat{Y} \rangle_{\hat{H}} = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \langle \hat{X}^\dagger(-i\hbar\lambda) \hat{Y} \rangle_{\hat{H}} = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \langle \hat{X}^\dagger \hat{Y}(i\hbar\lambda) \rangle_{\hat{H}} \quad (13.24)$$

とも書ける。

このカノニカル相関の意味を明らかにするために、まず、数学的性質を見よう。ただし、演算子 \hat{X}, \hat{Y} は、有界なものだけに制限しておく¹。定義から、カノニカル相関の値は複素数であるが、それは、（有界な線形演算子たちの集合である複素線形空間に定義された）演算子同士の内積と見なすことができる。実際、内積の3つの公理

$$\langle \hat{X}; \hat{X} \rangle_{\hat{H}} \geq 0 \quad (13.25)$$

$$\langle \hat{X}; \hat{Y} \rangle_{\hat{H}}^* = \langle \hat{Y}; \hat{X} \rangle_{\hat{H}} \quad (13.26)$$

$$\langle \hat{X}; \eta \hat{Y} + \xi \hat{Z} \rangle_{\hat{H}} = \eta \langle \hat{X}; \hat{Y} \rangle_{\hat{H}} + \xi \langle \hat{X}; \hat{Z} \rangle_{\hat{H}} \quad (\eta, \xi \in \mathbb{C}) \quad (13.27)$$

を満たすことが容易に示せる（下の問題）。ゆえに、Schwarz 不等式

$$\left| \langle \hat{X}; \hat{Y} \rangle_{\hat{H}} \right|^2 \leq \langle \hat{X}; \hat{X} \rangle_{\hat{H}} \langle \hat{Y}; \hat{Y} \rangle_{\hat{H}} \quad (13.28)$$

が従う。また、(13.22) で積分変数を $\lambda' \equiv \lambda - \beta$ に置き換えれば直ちに示せるように、

$$\langle \hat{X}; \hat{Y} \rangle_{\hat{H}} = \langle \hat{Y}^\dagger; \hat{X}^\dagger \rangle_{\hat{H}} \quad (13.29)$$

次に、カノニカル相関の物理的意味を見るために、 \hat{X}, \hat{Y} が、自己共役演算子 $\hat{A} = \hat{A}^\dagger, \hat{B} = \hat{B}^\dagger$ である場合を考えよう。するとまず、(13.26), (13.29) より、自己共役演算子のカノニカル相関は実対称

$$\langle \hat{A}; \hat{B} \rangle_{\hat{H}} = \langle \hat{B}; \hat{A} \rangle_{\hat{H}} \in \mathbb{R}. \quad (13.30)$$

だとわかる。また、恒等演算子 $\hat{1}$ と自己共役演算子のカノニカル相関は、平衡期待値になる：

$$\langle \hat{A}; \hat{1} \rangle_{\hat{H}} = \langle \hat{1}; \hat{A} \rangle_{\hat{H}} = \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}} \quad (13.31)$$

さらに、

$$\boxed{[\hat{A}, \hat{H}] = 0 \text{ または } [\hat{B}, \hat{H}] = 0 \text{ ならば、} \langle \hat{A}; \hat{B} \rangle_{\hat{H}} = \langle \hat{A}\hat{B} \rangle_{\hat{H}} = \langle \hat{B}\hat{A} \rangle_{\hat{H}}} \quad (13.32)$$

であるから、 \hat{H} と（どちらかが）交換する力学変数のカノニカル相関は、単なる相関（積の平衡期待値）に等しい。とくに古典極限では、あらゆる力学変数は \hat{H} と交換するようになるので、どんな力学変数のカノニカル相関も単なる相関に等しくなる：

$$\boxed{\langle \hat{A}; \hat{B} \rangle_{\hat{H}} \xrightarrow{\text{古典極限}} \langle AB \rangle_{\hat{H}}} \quad (13.33)$$

以上のことから、カノニカル相関とは、単なる相関（積の平衡期待値）に、若干の量子補正を施したものと分かる。

特に、力学変数の平衡値を差し引いた

$$\Delta \hat{A} \equiv \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}} \quad (13.34)$$

のカノニカル相関 $\langle \Delta \hat{A}; \Delta \hat{B} \rangle_{\hat{H}}$ は、古典極限で、平衡状態における（平衡値を差し引いた真の意味の）相関 $\langle \Delta A \Delta B \rangle_{\hat{H}}$ に等しい。たとえば、同じ力学変数同士のカノニカル相関は、古典極限で

$$\langle \Delta \hat{A}; \Delta \hat{A} \rangle_{\hat{H}} \xrightarrow{\text{古典極限}} \langle (\Delta A)^2 \rangle_{\hat{H}} \quad (13.35)$$

のように平衡状態におけるゆらぎになるので、 $\langle \Delta \hat{A}; \Delta \hat{A} \rangle_{\hat{H}}$ は、ゆらぎに若干の量子補正を施したものと分かる。

なお、線形非平衡統計力学では、異なる時刻のカノニカル相関 $\langle \hat{A}; \hat{B}(t) \rangle_{\hat{H}}$ が登場するが、それについての解説は、（いつか書く予定の）線形非平衡統計力学の教科書に記すことにする。

¹以下の証明では対角和の巡回不変性を用いるが、「量子論の基礎」で述べたように、有界でない演算子では対角和の巡回不変性は必ずしも成り立たないから、誤った結果が出ることもある。たとえば、 $\hat{X} = \hat{p}, \hat{Y} = \hat{q}, \hat{H} = \hat{p}^2$ の場合に、以下に現れる公式 (13.32) を機械的に適用すると、 $\langle \hat{p}\hat{q} \rangle_{\hat{H}} = \langle \hat{q}\hat{p} \rangle_{\hat{H}}$ となって、正準交換関係に矛盾してしまう。

13.4 ♠ 等温感受率

ハミルトニアンが、外部磁場などの外部パラメーター x を含む、 $\hat{H}(x)$ である場合を考える。 x を変化させたときの力学変数 A の平衡値の変化率

$$\chi^A(x) \equiv \frac{\partial A}{\partial x} \quad (13.36)$$

を、 A の感受率 (susceptibility) と呼ぶ。比熱と同様に、何を一定にするかという条件次第で、感受率の大きさは変わる。そこで、特に、温度一定の条件で x を変化させたときの感受率

$$\chi_T^A(x) \equiv \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_T \quad (13.37)$$

を、 A の等温感受率 (isothermal susceptibility) と呼ぶ。量子統計力学ではこれは、カノニカル分布における期待値の (T を一定にして微分した) 微係数に等しい：

$$\chi_T^A(x) = \frac{\partial}{\partial x} \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)} \quad (13.38)$$

これを求めるには、 $\langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)}$ を計算して微分すればいいのだが、次のようにして求めることもできる。

いま、 $\hat{H}(x)$ の変化率を

$$\hat{R}(x) \equiv -\frac{d}{dx} \hat{H}(x) \quad (13.39)$$

とおくと、

$$\hat{H}(x+dx) = \hat{H}(x) - \hat{R}(x)dx + o(dx) \quad (13.40)$$

これを用いると、下の問題に示したように、

$$\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial x} \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)} = \langle \hat{R}(x); \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)} - \langle \hat{R}(x) \rangle_{\hat{H}(x)} \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)} \quad (13.41)$$

となる。そこで、

$$\Delta \hat{R}(x) \equiv \hat{R}(x) - \langle \hat{R}(x) \rangle_{\hat{H}(x)} \quad (13.42)$$

などとおき、(13.31) を用いると、

$$\frac{\partial}{\partial x} \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)} = \beta \langle \Delta \hat{R}(x); \Delta \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)} \quad (13.43)$$

という、(13.4) に似た公式が得られる。つまり、形式的に

$$\frac{\partial}{\partial x} \langle \bullet \rangle_{\hat{H}(x)} = \beta \langle \Delta \hat{R}(x); \Delta \bullet \rangle_{\hat{H}(x)} \quad (13.44)$$

こうして、等温感受率がカノニカル相関に等しいことが分かった：

$$\chi_T^A(x) \equiv \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_T = \beta \langle \Delta \hat{R}(x); \Delta \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)} \quad (13.45)$$

感受率は、 x を $x+dx$ に増やしたときの A の変化、すなわち dx に対する A の応答 (response) であった。この公式は、その応答が、 x を増やす前の力学変数の平均値からのずれ $\Delta \hat{R}(x)$, $\Delta \hat{A}$ のカノニカル相関に比例し、その比例係数は (系の詳細に依らずに) 逆温度である、という普遍的な関係式になっている。これを、**揺動応答関係 (fluctuation-response relation)** と呼ぶ。

たとえば、磁場がかかった磁性体は、磁場 h 方向の全磁化の成分を単に \hat{M} と記すと、

$$\hat{H}(h) = \hat{H} - h\hat{M} \quad (13.46)$$

であるから、 $\hat{R} = \hat{M}$ (h に依らない) となり、**等温磁気感受率 (isothermal magnetic susceptibility)²** が、

$$\chi_T^M(h) \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial h} \right)_T \quad (13.47)$$

$$= \frac{\partial}{\partial h} \langle \hat{M} \rangle_{\hat{H}-h\hat{M}} = \beta \langle \Delta \hat{M}; \Delta \hat{M} \rangle_{\hat{H}-h\hat{M}} \quad (13.48)$$

²電磁気学では、全磁化 M ではなく磁化 $m = M/V$ を用いて磁気感受率を定義するので、感受率はこの $1/V$ 倍になる。

と求まる。特に $h = 0$ では、

$$\chi_T^M(h=0) = \beta \langle \Delta \hat{M}; \Delta \hat{M} \rangle_{\hat{H}} \quad (13.49)$$

となる。磁性体のモデルハミルトニアンは、 $[\hat{H}, \hat{M}] = 0$ であるモデルが少なくないが、その場合には、(13.32) を用いて、

$$\chi_T^M(h=0) = \beta \langle (\Delta \hat{M})^2 \rangle_{\hat{H}}. \quad (13.50)$$

と簡単になる。この公式は、磁場 h をかけたときの A の変化、すなわち h に対する A の応答が、磁場をかけていないときの磁化 \hat{M} のゆらぎに比例し、その比例係数が系の詳細に依らずに逆温度だけで決まる、と言っている。これは、揺動応答関係の意味を明確に物語る例になっている。計算の仕方という観点から言うと、磁気感受率を求めるには、磁場有りのハミルトニアンで M の平衡値を求めて微分してもいいし、磁場無しハミルトニアンで M のゆらぎを求めてもよい、ということだ。

13.5 ♣ 熱容量や等温感受率の一般公式

(13.4) と (13.43) を、まとめて次のように書くことができる：

$$\boxed{-\frac{\partial}{\partial x} \langle \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)} = \left\langle \Delta \left\{ \frac{d}{dx} \beta \hat{H}(x) \right\}; \Delta \hat{A} \right\rangle_{\hat{H}(x)}} \quad (13.51)$$

たとえば、この一般公式で、 $x = \beta, \hat{H}(x) = \hat{H}$ ととり、(13.32) を利用すれば、(13.4) を得る。

この公式をみると、量子統計力学の基本的な量は、 \hat{H} というよりは $\beta \hat{H}$ であることがよく分かる。その由来は、熱力学の基本量がエントロピーであることから来ている。当然ながら量子統計力学の基本量もエントロピーになるが、一方で熱力学のオイラーの関係式

$$S = BE + \sum_k \Pi_k X_k \quad (13.52)$$

は、エネルギー E をエントロピーに翻訳するときには BE にすべし、と言っている。そして、 $k_B = 1$ という自然な単位系を用いれば $B = \beta$ であるから、 $\beta \hat{H}$ が基本的な量であることが納得できる。

13.6 ♣ 断熱感受率

断熱してゆっくり x を変化させたとき（準静的断熱過程なので S が一定に保たれる）の感受率

$$\chi_S^A(x) \equiv \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_S \quad (13.53)$$

を、 A の断熱感受率 (adiabatic susceptibility) と呼ぶ。量子統計力学でこれを直接的に求めるためには、まず、準静的断熱過程を量子統計力学でどう表現するかを議論する必要がある。その議論は@@@で行うことにして、ここでは、熱力学を用いて、 $\chi_S^A(x)$ を、もっと計算しやすい量で表してから量子統計力学を適用しよう。

$\chi_S^A(x)$ では S を固定しているので、独立変数を (S, x, \dots) に選んで、 A をこれらの関数として表してから x で偏微分することになる。この偏微分は、独立変数を (T, x, \dots) に選び直して、 S の代わりに T を採用してやれば、 T を一定にすると T で微分するというような、計算しやすい量で表せる。それには、ヤコビアンを使って変数変換するのが楽だ：

$$\begin{aligned} \chi_S^A(x) &= \frac{\partial(A, S)}{\partial(x, S)} \\ &= \frac{\partial(A, S)}{\partial(x, T)} \bigg/ \frac{\partial(x, S)}{\partial(x, T)} \\ &= \left[\left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_x \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T \right] \bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \\ &= \chi_T^A(x) - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_x \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \end{aligned} \quad (13.54)$$

これに、Maxwell relation のひとつ³

$$\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_x \quad (13.55)$$

と、定 x 熱容量

$$C_x \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \quad (13.56)$$

を代入すれば、

$$\chi_S^A(x) = \chi_T^A(x) - \frac{T}{C_x} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_x \left(\frac{\partial R}{\partial T}\right)_x \quad (13.57)$$

特に、磁気感受率の場合は、上述のように $x = h, A = R = M$ なので⁴、

$$\chi_S^M(h) = \chi_T^M(h) - \frac{T}{C_h} \left[\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_h\right]^2 \quad (13.58)$$

「熱力学の基礎」で述べたように、熱容量は熱力学的安定性から常に正であるから、上式は、

$$\chi_S^M(h) \leq \chi_T^M(h) \quad (13.59)$$

も意味している⁵。 $T > 0$ で両者が等しくなるのは、

$$\chi_S^M(h) = \chi_T^M(h) \text{ if and only if } C_h = \infty \text{ or } \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_h = 0 \quad (13.60)$$

という場合に限られるのだ。

さて、(13.57) の右辺に、(13.5), (13.45) を代入すれば、次の公式を得る：

$$\chi_S^A(x) = \beta \langle \Delta \hat{R}(x); \Delta \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)} - \frac{\beta^3}{C_x} \langle \Delta \hat{H}(x) \Delta \hat{A} \rangle_{\hat{H}(x)} \langle \Delta \hat{H}(x) \Delta \hat{R} \rangle_{\hat{H}(x)} \quad (13.61)$$

右辺の C_x は、公式 (13.20) で求まる。特に、磁気感受率の場合は、

$$\chi_S^M(h) = \beta \langle (\Delta \hat{M})^2 \rangle_{\hat{H}-h\hat{M}} - \frac{\beta^3}{C_h} \left[\langle \Delta \hat{H} \Delta \hat{M} - h(\Delta \hat{M})^2 \rangle_{\hat{H}-h\hat{M}} \right]^2 \quad (13.62)$$

$$\chi_S^M(h=0) = \beta \langle (\Delta \hat{M})^2 \rangle_{\hat{H}} - \frac{\beta^3}{C_h} \left[\langle \Delta \hat{H} \Delta \hat{M} \rangle_{\hat{H}} \right]^2 \quad (13.63)$$

のように簡単になる。

³ (T, x, \dots) を自然な変数とするような完全な熱力学関数 $U - TS - xR$ が、(相転移点を除いた領域で) 2 階連続的の微分可能であることから直ちに導ける。

⁴正確には、磁場も磁化もベクトル量なので、磁気感受率はテンソルであり、ここで議論しているのは、その対角要素である。

⁵この不等式は、「熱力学の基礎」定理 14.5 から直ちに言える。

第14章 ♠ ゆらぎの熱統計力学入門

14.1 ♠ 3種類のゆらぎ

@@@@@@@@@@@@@@@@

統計力学では、少なくとも3種類のゆらぎが議論されます：

(i) マクロには同じ平衡状態にある系を多数個用意する。ひとつのマクロ変数（たとえば P ）の値を、それぞれの系について測る。（個々の系に対して2回以上は測らない）

(ii) マクロには同じ平衡状態にある系をひとつだけ用意する。ひとつのマクロ変数（たとえば P ）の値を、このひとつの系について、ときどき測る。その測定値全体の統計分布を見る。（同じ系に対して何度も測るが、 n 回目の測定と $n+1$ 回目の測定の間は相関は見ない）

(iii) マクロには同じ平衡状態にある系をひとつだけ用意する。ひとつのマクロ変数（たとえば P ）の値を、このひとつの系について、連続測定する。その測定値から、時間相関関数を求め、spectrum intensity を求める（ひとつの系に対して測り続け、測定値の時間相関を見る）。久保公式で計算するのは、このような時間相関です。

このうち、等重率の原理だけから計算できるのは、(i) だけです。

(ii) を計算するには、等重率では足りず、何らかの意味のエルゴード性の仮定も必要です。

(iii) を計算するには、等重率とエルゴード性では足りず、系のダイナミックスの情報が必要です。これは、平衡統計力学の守備範囲の外にある。

統計力学の主要部分としては、(i) までしか扱わないので、エルゴード性は不要。

ただし、(ii) のような測定もよく行われ。そういう測定も統計力学の守備範囲に含めるのであれば、(何らかの) エルゴード性を要請する必要がある。

@@@@@@@@@@@@@@@@

14.2 節の議論により、部分系のゆらぎは平衡値に還元できるので、統計力学で計算できる。それがゆらぎの理論の本質である。

@@@@@@@@@@@@@@@@

ゆらぎというのは標準偏差のこと。もっと高次のゆらぎ（キュミュラント）についても $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ で計算できるとする文献もある。しかし、任意の系について、ミクロな自由度と同程度の次数のキュミュラントまで正しく与えるとは考えがたい。そこまで高い次数までのキュミュラント全体には、ミクロな物理学の詳細が反映されてしまうからである。従って、ある次数から先は破綻するはずであるが、その境界の次数がいくらなのか、筆者は知らない。

14.2 ♠ 部分系の統計力学についての注意

すでにお気づきの読者も居ると思うが、9.4 節の議論と同様にして、次のことが示せる：

平衡状態にあるマクロ系の、部分系を考える。この部分系は、一粒子のようなミクロ系に限らず、もっと自由度が大きい系でもよいとする。このとき、

$$\text{平衡状態にある全系のサイズ} \gg \text{部分系のサイズ} \tag{14.1}$$

でありさえすれば、部分系の任意の物理量の分布は、全系の平衡状態に対応するミクロ状態として、何を採用しようが圧倒的確率で正しく求まる。従って、全系の平衡状態としてどのミクロ状態を採用するかは、計算しやすさなどの判断基準で勝手に選んでよく、たとえばミクロカノニカル分布を用いて求めれば良い。

では、部分系の状態はどうなるか？それは、部分系のサイズや物理的状況に依る。もしも部分系がマクロ系とみなせるほど自由度が巨大な系であるような極端な場合には、その表面を介した周りの系との相互作用は $o(\text{部分系の体積})$ であって相対的に無視できるから、後述の**極大カノニカル分布** (maximal canonical distribution) と同一視できる¹。

¹ ♠ そのような巨大自由度を持つ系まで「ミクロ系」とみなしても統計力学が正しい（その結果、9.4 節と同様な議論が適用できる）と仮定すると、完全に同一視できる。つまり、その部分系のありとあらゆる物理量について、極大カノニカル分布は正しい結果を与えることになる。しかし、この仮定は実験的に検証するのも反証するのも困難なので、実質的には同一視できる、と考えておいた方がいいだろう。

一方、もしも部分系がマクロ系とは言えないほど小さなサイズの系だったならば、その表面を介した周りの系との相互作用が相対的に無視できないから、物理的状況に依って部分系の状態は大きく異なる。素朴には、部分系にカノニカル分布やグランドカノニカル分布を適用したものと一致すると期待したくなる。しかし、それは一般には正しくない。そもそも、カノニカル分布やグランドカノニカル分布のハミルトニアンとして、何を用いてよいかさえわからない。部分系とその周りの系との相互作用にも、部分系の自由度は含まれているので、「部分系のハミルトニアン」を何にすればよいかさえ判らない。

だから、物理的状況に依らずに常に正しい結果を得る手続きは、その部分系を含む大きな「全系」に統計力学を適用して（このとき、上記のように、統計力学的アンサンブルを用いてもよいし、1個のマイクロ状態でもいい）、この部分系の縮約密度行列

$$\hat{\rho}_{\text{subsystem}} = \text{Tr}' \hat{\rho}_{\text{total system}} \quad (14.2)$$

を求めるしかない。ここで、 Tr' は、全系の自由度のうち、この部分系の自由度を除いたもの（を表すヒルベルト空間）にわたる対角和である。

さて、このようにして求めた部分系の状態が、たまたま、部分系にカノニカル分布やグランドカノニカル分布を適用したものと一致する場合もある。たとえば、部分系とその周りの系との相互作用の結合定数が非常に小さな値を持っている場合などだ。しかし、たとえば1種類の物質から成る大きな系の部分系を考えた場合には、部分系とその周りの系との相互作用の結合定数は、部分系内部の相互作用の結合定数と同じ値になるから、この仮定は成り立たない。

つまり、たまたま部分系にカノニカル分布やグランドカノニカル分布を適用したものが正しくなるような特殊なケースもあるが、一般には、それは正しくない。

しばしば、小さな系にまで統計力学を適用することがなされるが、ここに記したような注意が十分になされているとはとても言えないのが残念である。

14.3 ♠ アインシュタインのゆらぎの式

アインシュタインは、これから、部分系のマクロ変数の確率分布に対する表式を得て、ゆらぎの統計力学を創始した。

14.4 ♠ アンサンブルの等価性とゆらぎ

どのアンサンブルを採用しようが、着目系の中の小さな部分系（その体積 \ll 着目系の体積）のゆらぎを計算した場合には、熱力学極限（系の体積 $\rightarrow \infty$ ）で、どのアンサンブルでも同じ結果になる。つまり、アンサンブルの等価性が成り立つ。しかも、その部分系の物理量でありさえすれば、どの物理量についても、圧倒的確率で正しい結果を与える。これは、9.4節と同様の議論により、小さな部分系の任意の物理量の期待値が、着目系全体のマクロ物理量の平衡値に帰着できるからだ。

一方、着目系全体のゆらぎを計算する場合には、注意を要する。まず、当然ながら、マイクロカノニカル集団における U のような、アンサンブルの独立変数について、そのゆらぎを計算するようなばかげたことをしてはいけない。独立変数は、ゆらぎも含めてその値をこちらが勝手に与えることができる変数であるから、そのゆらぎは求めるべきものではなく勝手に与える量である。この自明な例外により、アンサンブルの等価性は、ゆらぎについては成り立たない。では、そういうばかげた例外を除外して、アンサンブルの独立変数ではない物理量に絞ればどうなるか？まず、物理量をマクロ物理量に限定しないとイケないことは、すぐにわかる。そもそも統計力学は、マクロ物理量でない量（たとえば N サイト系の N 次相関関数）を正しく与えることは（ N サイト系が上記のような小さな部分系である場合を除くと）保証していないからだ。そこでさらに、アンサンブルの独立変数ではないマクロ変数、に絞ればどうなるか？その場合は、（たとえばマイクロカノニカル集団の U の幅を狭くしすぎないなどの）適当な条件のもとで、着目系全体でのゆらぎについてもアンサンブルの等価性は成り立つだろうと考えられている。「だろう」では心配であれば、上記のような小さな部分系のゆらぎに絞って、統計力学を適用しておけば安心である。

14.5 ♠♠ 統計力学は高次相関まで正しいか？

@@@@

@@@

第15章 ♠ やや進んだ注意

@@@ この章は、まだまったく未完成で、項目メモに過ぎません。@@@

15.1 ♠ 時間発展に関する要請

本書を通じて分かるように、平衡統計力学は、要請 A, B (と熱力学) だけあれば、基本的には十分である。しかしながら、伝統的に、時間発展に関する要請をすることが少なくない。またそれは、@章で述べるように、ある種のゆらぎを統計力学で扱おうとするときには、必要になる。そこで、本書では使わないが、その要請も簡単に紹介しておく。

@@@@@@

本書の立場では、孤立系を放っておくと平衡状態に達することは熱力学の公理として認めるのだから、明らかに、

—— 時間発展に関する定理 ——

孤立した単純系において、 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ の中の任意のマイクロ状態を初期状態として時間発展させることを考える。任意の $\epsilon > 0$ について、ある時間 $\tau(\epsilon)$ が存在し、任意の $t > \tau(\epsilon)$ において、任意のマクロ変数 A の値は、 $\langle A \rangle_{\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)}$ とマクロに見て等しい。この $\tau(\epsilon)$ は、系の体積 V を増すにつれて、せいぜい V の多項式に比例して増大する程度である。

最後の時間スケールに関する記述は、実証科学である物理学としては是非とも必要な事である。なぜなら、たとえば $\tau(\epsilon)$ が V の指数関数で増大してしまうようだと、気体のようなごく普通の系でも、マクロな体積では $\tau(\epsilon)$ が宇宙年齢以上の長大な時間スケールになってしまい、経験と矛盾してしまう上に実証不可能な記述になってしまうからだ。

@@@@@@@@@@@@@@@@

要請 A_0 を認めれば、次のことが成り立ちそうである：孤立系について、ミクロカノニカル集団のひとつのマイクロ状態を初期状態として時間発展させるとする。系のマイクロ状態は、相空間を経巡ることになる。もしも初期状態をランダムに選んだのであれば、それはほとんど確実に平衡状態であるのだから、その後もずっと平衡状態であり続けるであろう。では、初期状態を、例外的な状態である非平衡状態に、わざと選んだらどうなるか？系が非可積分系であれば、相空間の軌道が狭い範囲に制限されることはないのだから、系のマイクロ状態は、ミクロカノニカル集団の様々な状態を次々に移り変わってゆくことだろう。ところが、ミクロカノニカル集団の大部分の状態は、同じ平衡状態に対応するのだから、長い時間が経った後に、通過した状態たちをみると、そのほとんどは平衡状態に対応する状態であろう。

相空間の広い範囲を経巡ることになる。

最初からほとんど確実に、たとえそうでなくても十分長い時間が経った後には、ほとんどの時間は、マクロには同じ平衡状態に留まるようになる。そうだとすると、たとえば次のことが成り立つことになる：

—— 時間発展に関する仮説 I ——

孤立した単純系において、 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ の中の任意のマイクロ状態を初期状態として時間発展させると、任意のマクロ変数 A について、

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau A(t) dt = \langle A \rangle_{\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)} \quad (15.1)$$

ここで、右辺の $\langle \cdot \rangle_{\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)}$ は、ミクロカノニカル分布による平均値である。つまり、マクロ変数の長時間平均はミクロカノニカル分布による平均値に等しい、と言っているのだ。

この仮説を、大胆にも、マクロ変数に限らない任意の物理量にまで拡張したのが、いわゆるエルゴード仮説である：

孤立した単純系において、 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ の中の任意のマイクロ状態を初期状態として時間発展させると、(マクロ変数とは限らない) 任意の物理量 a について、

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau a(t) dt = \langle a \rangle_{\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)} \quad (15.2)$$

つまり、任意の物理量の長時間平均はミクロカノニカル分布による平均値に等しい、という仮説である。

この仮説が正しければ、熱力学の要請 I が結論できると思うかもしれない。しかし、それは違う。たとえば、時間が十分に経った後で、漸近的に、次のように振る舞う系があたししよう： J, K を適当な定数として、時間間隔 JV の間だけ平衡状態、時間間隔 $K\sqrt{V}$ の間だけ非平衡状態、を周期的に繰り返す。この場合、明らかに熱力学の要請 I と矛盾するが、それでも、エルゴード仮説は満たされてしまう。このように、たとえエルゴード仮説が証明できても、熱力学の要請 I が証明できるわけではないのだ。

そもそも、任意の物理量について要求するところが、

@@@@@@@@

エルゴード仮説とは、簡単に言えば、熱力学の要請 I をミクロな物理学から導出しようとしてうまくできないので、仮説に留まっているものです。

しかし、要請 I を熱力学の仮説にしようが、統計力学の仮説にしようが、物理学の仮説の数は変わりません。そして、熱力学の方は、非常に明確な形で、正しい仮説の内容が分かっています。一方、統計力学では、「エルゴード仮説」の内容は、人によって千差万別であり、しかも、よく見かけるような内容では、本質を外している。そこで、本講義では、要請 I は熱力学の仮説にしてあります。その方が美しく、かつ、明快だからです。

@@@@@@@@

そもそも、時間発展云々よりも、要請 A_0 にあるように、マイクロ状態たちがほとんど全て無個性だ (E, X_1, \dots, X_t の値が同じマイクロ状態たちがほとんど全てマクロには同じ性質を持っている) ということが本質である。これが示されれば、エルゴード性も従う。しかも、ふつう、エルゴード性を調べるときは、ミクロなレベルでまで厳密に孤立しているような系を想定する。しかし、そんな系は、(宇宙全体を除くと) 物理的にほとんどあり得ない。だから、(溜とは違って着目する時間スケールではマクロには影響がないくらいの) ほんの小さな摂動が加わっている系を考察すべきではないのか？ そんな小さな摂動でも、カオス的な軌道を持つ多体系では、個々の軌道を大きく変える。だから、厳密な孤立系を対象にした通常のエルゴード性の議論の物理的な意義については、疑問を抱かざるを得ない。

@@@@@@@@

@@@@で述べたように、「ゆらぎ」にはいろいろある。ときには、@@@@を扱いたいときがある。そういう問題を扱う場合のために、本書では、時間発展について次の要請を置くことにする：

要請 C : 時間発展に関する仮説 III

孤立した単純系において、平衡状態に対応するような任意のマイクロ状態を初期状態として、任意のマクロ変数 A の値を、時間間隔 τ ごとに測る。そうして得た時系列データ $A(0), A(\tau), A(2\tau), \dots, A(M\tau)$ の分布は、 τ と M を十分大きくすれば、 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ における A の値の確率分布とほとんど確実に一致する。

この要請のイメージを図@に掲げる。ここで、「ほとんど確実に」とあるので、例外的な初期状態の存在を排除してはいない。ただ、そういう例外の割合は、系の体積を大きくするにつれて、どんどん小さくなる（従って、考えなくてよい）というわけだ。

上述の要請 C において、初期状態は、「平衡状態に対応するような任意のマイクロ状態」とした。この限定を外して、初期状態が任意のマイクロ状態でいいとする場合もある。即ち、C の代わりに、次のようにする：

要請 C' : 時間発展に関する仮説 III'

孤立した単純系において、任意のマイクロ状態を初期状態として、任意のマクロ変数 A の値を、時間間隔 τ ごとに測る。そうして得た時系列データ $A(0), A(\tau), A(2\tau), \dots, A(M\tau)$ の分布は、 τ と M を十分大きくすれば、 $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t)$ における A の値の確率分布とほとんど確実に一致する。

これは、初期状態がなんでもいいことになるので、C よりも、もっと強い要請になる。実際、これを認めれば、熱力学の基本的な要請のひとつである「孤立系を十分長い時間放置すれば平衡状態に移行する」(「熱力学の基礎」要請 I-(i)) が直ちに導ける。

ただし、これにて「統計力学から熱力学が導けた」と早とちりしてはいけない。熱力学の仮定（要請）の一部を統計力学に引っ越してきただけで、相変わらず仮定（要請）のままなのだ。本書では、こういうトリックに読者がごまかされることのないように、熱力学の基本的な要請はそのままにしておいて、純粋に統計力学として必要な要請だけを導入することにする。従って、C' のような強い要請は採用しない。

15.2 ♣ より強い要請

2.1.2 節で述べたように、系の内部にあって、部分系の相加変数の値の変化に制限を与えるもの（たとえば仕切り壁）を、内部束縛 (internal constraint) と呼ぶ。要請 A, B は、内部束縛のない単純系に関する要請だったが、内部束縛のある一般の系にまで拡張したものを要請しておくこと、しばしば便利である。それを説明する。

15.2.1 ♣ 内部束縛がある系に対する等重率の原理

@@@@ 要改訂 @@@@@@

定義：広義のマイクロカノニカル集団

内部束縛 C_1, \dots, C_b が課された複合系について、 C_1, \dots, C_b を満たし、 E, X_1, \dots, X_t の値が（相対的に無視できるゆらぎの範囲内で）等しいようなマイクロ状態を全て集める。このとき、同じマイクロ状態を二重に数えたりはしない。この集合を $\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t; C_1, \dots, C_b)$ と記し、**広義のマイクロカノニカル集団**と（本書では）呼ぶことにする。そこに含まれるマイクロ状態の数を $W(E, X_1, \dots, X_t; C_1, \dots, C_b)$ と記すことにする。

定義：広義のマイクロカノニカル分布

$\text{ens}(E, X_1, \dots, X_t; C_1, \dots, C_b)$ に属する全てのマイクロ状態に等しい確率を与えた確率分布を、**広義のマイクロカノニカル分布**と（本書では）呼ぶことにする。

要請 A'：広義の等重率の原理

複合系を、エントロピーの自然な変数の値と内部束縛 C_1, \dots, C_b だけを制御・測定して（つまり、マイクロ変数の値はいっさい制御も測定もしないで）平衡状態に用意すると、その状態はほとんど確実に、広義のマイクロカノニカル分布になる。

この要請は、要請 A を内包し、要請 A よりも強い。一般に、強い要請をおくほど強い結論が出せて便利である。その反面、強い要請には例外が出るリスクが伴う。

@@@ 断熱可動壁がある場合は、注意が必要である。 @@@

15.2.2 ♣ 局所平衡エントロピーに対するボルツマンの関係式

平衡状態を求めるために必要な熱力学の要請 II-(v)（エントロピー最大の原理）に現れる、

$$\hat{S}(\{E^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)}\}_i) \equiv \sum_i S^{(i)}(E^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)}) \quad (15.3)$$

は、各部分系が $\{E^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ なる変数で指定された平衡状態にあり、しかし複合系全体としては（必ずしも）平衡状態にはない、という**局所平衡状態**にエントロピーを拡張した、**局所平衡エントロピー**と解釈できる（「熱力学の基礎」3.5.6 節）。

この定義式の右辺の $S^{(i)}$ は、部分系 i が平衡状態にあるときのエントロピーであるから、ボルツマンの関係式で統計力学によって計算できる：

$$S^{(i)}(E^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)}) = k_B \ln W^{(i)}(E^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)}) + o(V^{(i)}) \quad (15.4)$$

一方、 $\{E^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ の値を指定したときの複合系のマイクロ状態の総数を $W(\{E^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)}\}_i)$ と記すと、

$$W(\{E^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)}\}_i) = \prod_i W^{(i)}(E^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)}) \quad (15.5)$$

が十分な精度で成り立つ（両辺の対数の差が $\sum_i o(V^{(i)})$ である）と期待できる．これを認めて，式 (15.4) とともに式 (15.3) に代入すると，

$$\hat{S}(\{E^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)}\}_i) = k_B \ln W(\{E^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)}\}_i) + \sum_i o(V^{(i)}) \quad (15.6)$$

という，ボルツマンの関係式とよく似た，局所平衡状態のエントロピーについての公式が得られる．

要請 B のかわりに，これを要請 B' とでも名付けて統計力学の基本原理に採用することもできる：

—— 要請 B' : 拡張されたボルツマンの関係式 ——

複合系を成す各部分系が $\{E^{(i)}, X_1^{(i)}, \dots, X_{t_i}^{(i)}\}_i$ なる変数で指定された平衡状態にある（複合系全体としては必ずしも平衡状態にはない）とき，式 (15.3) で定義される \hat{S} は，式 (15.6) を満たす．

この要請を採用する場合は，要請 B よりも強い要請なので，たとえば式 (15.5) が導けることになる．しかし本書では，必要最低限の要請ですませる方針をとり，要請 B の方を採用する．従って，式 (15.6) は，式 (15.5) の仮定のもとに要請 B から導かれたひとつの公式，という扱いになる．それが気に入らない読者は，要請 B を要請 B' に置き換えて考えて，本書を読み進めればよい．

なお，一部の本では， S と \hat{S} を特に区別せずに，引数も明示せず（つまり，どんな変数を指定した S, W なのかも明確にせず），両者を単に $S = k_B \ln W$ と書いているものも少なくない．読者は混乱しないように注意して欲しい．

15.2.3 ♣ 内部束縛がある系に対するボルツマンの関係式

15.3 ♣ 統計力学に現れる便利な表式は真の表式とは別物

15.3.1 ♣ 統計力学に現れる密度演算子は真のマイクロ状態とは別物

しばしば，孤立系の平衡状態とマイクロカノニカル分布を完全に同一視しているのを見かけるが，それは誤りである．マイクロカノニカル分布は（ほとんど確実に）孤立系の平衡状態を与えるが，その逆（＝孤立系の平衡状態はマイクロカノニカル分布である）は必ずしも言えないからだ：

$$\text{マイクロカノニカル分布} \begin{matrix} \Rightarrow \\ \neq \end{matrix} \text{孤立系の平衡状態} \quad (15.7)$$

例えば，1成分気体を完全な容器の中に入れ， E, V, N だけを制御・測定して平衡状態を用意すれば，それは（要請 A より）マイクロカノニカル分布であるが，その状態に対して，マイクロな粒子の位置が（多少の誤差があってもいいから）写るような写真を撮れば，その直後の状態は，平衡状態には違いないが，もはや位相空間の中の $((E, V, N) = \text{与えられた一組の値, という超曲面の上の})$ 一様分布ではなくなっている．これは，粒子分布の写真を撮ることにより， E, V, N だけを制御・測定したときよりも強く状態が制限されたのであり，要請 A とは矛盾しない．

@@@

同様に，熱浴に浸かった系の平衡状態に対応するマイクロ状態は，カノニカル分布とは限らない．

@@@

このように，統計力学に登場する様々な分布は，「マイクロ状態がそれだと思って計算しても，マクロ変数については正しい結果が出ますよ」ということが保証されているだけであり，それを真のマイクロ状態だと思ってしまったら，たちどころに矛盾にぶつかる．

15.3.2 ♣ フォン・ノイマンエントロピーは熱力学エントロピーとは別物

次のような思考実験を考える．

初め，着目系が孤立していたとする．初期状態を精密に（たとえば純粋状態あるいはそれに近い状態に）制御して，そのフォン・ノイマンエントロピー S_{vN} が $o(V)$ になるようにしておいたとする．しばらく放っておくと，平衡状態になるが，孤立系なので， S_{vN} は最初と変わらず， $o(V)$ のままである．もちろん，熱力学エントロピー S は（ボルツマンエントロピー S_{SM} も）これとは全く値が異なり， $O(V)$ である．ただし，初期状態を，本当はそうではないと知りながら，マイクロカノニカルだと思いこむと， $S_{vN} = S$ にすることもできる．つまり， $S_{vN} = S$ にするためには，一般にはそういうインチキをするしかない．

以上のことから、 $S_{vN} \neq S$ は明らかであるが、もう少し考察を進めよう。この系を、同じ温度を持つ熱浴に浸け、壁を透熱壁に代える（被っていた断熱材をはがす）。すると、着目系と熱浴の間に相関が生じ、着目系の S_{vN} は大幅に増加する。しかし、着目系は浸ける前と全く同じ平衡状態にあるから、熱力学エントロピー S は（ボルツマンエントロピー S_{SM} も）浸ける前と全く同じ値を持つ。このとき、系のマイクロ状態がカノニカル分布の密度演算子で与えられると思えば、 S_{vN} は S に一致する。

しばしば、熱浴との相関が S をもたらすかのように論じている文献を見かけるが、この例でわかるように、それは全くの誤解である。熱浴との相関ができようができませんが、 S の値は変わらないのだ。

以上のことから分かるように、ひとつの平衡状態に対応するマイクロ状態は無数にあるが、その中からうまいのを選び出した場合に限り S_{vN} は S に一致する。そういうヤラセをしない限り、 S_{vN} は S とは一致しない。

では、最初にうまいのを選び出しておけば、後はそれで安泰か？それも違う。例えば、断熱自由膨張で、初期状態をマイクロカノニカルに選べば、初期状態の S_{vN} を S に一致させることはできるが、終状態では大きく異なってしまふ（ S_{vN} は変わらず S は大きく増加する）。

このように、 S_{vN} を S と同一視するのは、はなはだ危険である。

15.4 ♠♠「状態」とはなにか？

物理の議論では、「状態」という言葉を、様々な意味に使っている。

読者にとってなじみ深いのは、おそらく、古典力学とか量子力学という、特定の物理理論に登場する「状態」だろう。たとえば、

T1. 古典力学で定義された状態。つまり、相空間の中の1点またはその集合

T2. 量子力学で定義された状態。つまり、ヒルベルト空間の中のベクトル（正確には射線）、または密度演算子

などである。注意して欲しいのは、目の前にあるひとつの物理系の同じ状態でも、どの理論を使うかによって、まったく違うもので表現される事である。実際、**T1** と **T2** では全く異なる。

物理学は自然科学であるから、理論は実験との対応が付いてこそ意味がある。つまり、

E. 実験的・操作的に定義された状態

との対応付けが必須である。「実験的・操作的に定義」とは、例えば、 $\text{@@@@@@@@@@@@@@@@@@}$

15.5 ♠ エントロピーの自然な変数が未知である場合

15.5.1 ♠ 実用的な方法

15.5.2 ♠♠ 原理原則にのっとりた方法

15.6 必要最小限の要請は何か？

P, M, \dots のような、力学量であるマクロ変数は、要請 A でも要請 B でも計算できる。一方、 S, T, μ, \dots のような、力学量ではないマクロ変数は、要請 A では計算できず、要請 B を使う必要がある。となれば、要請 B だけあれば十分で、要請 A（あるいは A_0 ）はなくてもいいではないか？実は、その通りである。

熱力学は、平衡状態におけるマクロ変数の平均値を与える理論であった。その平均値からのずれが相対的に無視できるので、平均値さえわかれば十分なのだ。そして、平衡状態におけるマクロ変数の平均値は基本関係式さえわかれば全て求まり、基本関係式は要請 B だけあれば、ミクロな物理学から計算できる。たとえば、量子系の状態密度を計算するのは純粋に量子力学の問題であり、要請 A（等重率）も要請 A_0 も不要である¹。そうして求めた状態密度から要請 B により基本関係式が求まるので、あとは熱力学に丸投げすれば、全て求まる。要請 A は（要請 A_0 も）どこにも使わない。なぜそんな余分な要請を、統計力学の原理に加えたのか？

等重率が採用された歴史上の経緯は歴史書に譲るとして、現代的な視点でその活躍の場を探ると、それは、ゆらぎの理論である。本来の熱力学では、マクロ変数の平均値からのずれであるゆらぎは、相対的に無視できるので扱ってこなかった。しかし、相対的に無視できるとは言っても、測ろうと思えば測れる大きさを、ゆらぎは持っている。そ

¹だからこそ、統計力学をまったく習っていない学生に、量子論の試験で状態密度を計算させても、ちゃんと計算できるわけだ。

れを理論的に扱う場合には、要請 B の $S = \ln W$ だけでは不足で、それをひっくり返した関係式 $W = e^S$ をゆらぎと結びつける必要がある。そのときに、要請 A (または要請 A_0) が要るのである。つまり、熱力学の本来の適用対象をわずかに超えて、マクロ変数のゆらぎまで扱おうとするときに、統計力学側に要請 A (または要請 A_0) が要るのだ。

ただし、@章で説明するように、「ゆらぎ」にもいろいろあり、要請 A と B を合わせて計算できるのは、そのうちの@だけであるから、あまり大したことはない。それを考えると、やはり統計力学の本質は要請 B のボルツマンの公式であり、ボルツマンの墓碑にそれだけが刻まれているのが納得できる²。

@@@@@@

本書を通じて分かるように、平衡統計力学は、要請 A, B (と熱力学) だけあれば、基本的には十分である。しかしながら、伝統的に、時間発展に関する要請である、いわゆるエルゴード仮説を要請することが少なくない。そこで、@節でそれについて若干の解説を加える。

@@@@@@@@

また、要請 A_0 と要請 A を見比べて気づいた人もいると思うが、孤立系の平衡状態をミクロ物理学で表現する仕方は、ミクロカノニカル分布に限るわけではない。つまり、ミクロカノニカル分布は (ほとんど確実に) 孤立系の平衡状態を与えるが、その逆 (= 孤立系の平衡状態はミクロカノニカル分布である) は必ずしも言えない。これについては、そもそも物理学における「状態」とは何か、という問題を@節で整理してから、@節で解説する。

また、要請 A, B よりも強い要請を置くこともある。それについては、@節で解説する。

@@@@@@

既に他の教科書で統計力学を学んだ読者の中には、要請 A_0 をみて、見慣れない要請だと違和感を覚えた人もいるかもしれない。そういう人も、等重率の原理 (要請 A) ならば違和感は無いと思う。しかし、考えてみて欲しい。等重率の原理は、マクロ変数に関するマクロな測定の結果が、ミクロカノニカル分布における平均値と一致すると言っているわけだが、決して、「平均値だけは一致する」というようなケチなことを言っているのではない。ゆらぎ (標準偏差) だってしばしば測定するので、少なくとも標準偏差も一致すると主張していることになる。熱力学では、平衡状態におけるマクロ変数の標準偏差は相対的に無視できるほど小さいことを仮定しているのだから、熱力学と一致するということは、ミクロカノニカル分布におけるマクロ変数の標準偏差は、相対的に無視できるほど小さいことになる。もしも要請 A_0 が満たされていないとしたら、そんなことはあり得ない。従って、要請 A を認めることは、実は、要請 A_0 も認めることになるのである。

@@@

15.7 ♠ 長距離外場などによりハミルトニアンの示量的部分が変化する系

@@@@ この節は、まだまったく未完成で、項目メモに過ぎません。@@@

系のハミルトニアン H は、系によって様々な関数形を取り得る。また、 H は、粒子の質量 m とか相互作用の結合定数 g_1, g_2, \dots などの、様々なパラメータを持っている。関数形が同じでも、パラメータの値が異なれば異なる系である。つまり、 H の関数形とパラメータの値が、系 (物質) の個性である。

また、熱力学・統計力学は短距離相互作用を仮定しているのだから、系のハミルトニアン H は相加的である。つまり、 $\mathcal{H}(\mathbf{r})$ を、点 \mathbf{r} の近傍の $O(1)$ の (V に依らない) 体積内の自由度のみを含む「局所的な」ハミルトニアンとしたとき、 H は良い精度で

$$H = \int \mathcal{H}(\mathbf{r}) d^3r \quad (15.8)$$

と表せると仮定している³。この $\mathcal{H}(\mathbf{r})$ の関数形とパラメータの値が、系 (物質) の個性になる。

熱力学・統計力学では、 $\mathcal{H}(\mathbf{r})$ の関数形とパラメータの値を固定しておいて、系のエネルギーを増減したり、圧力を加えたり、物質質量を増減したりしたときの変化を論じている。

電場や磁場のような長距離外場を印加された系の扱いは、特別な注意を要する。なぜなら、場の理論によると、系を構成する要素 (電子など) が長距離外場の作用を受けるということは、その構成要素は、外場と同じ種類の長距離場を生成することができることも意味するからだ。ひとつの構成要素が生成した長距離場は、離れた場所にある別の構成要素に作用する。その結果、構成要素の間には、長距離相互作用が働くことになる。しかし、熱力学・統計力学

²墓碑を選んだ人が、ここで述べたようなことを勘案して決めたのかどうかは筆者は知らない。誰かご存じの方がいらしたら教えてください。

³もちろん、場の理論の出発点のハミルトニアンならば常にこの形を持っているのだが、ここで考えているのは、着目するエネルギースケールにおける、実効的ハミルトニアンである。たとえば、量子電気力学のハミルトニアンは、クーロンゲージを採ると、物質場が長距離のクーロン相互作用をすることになり、そのままでは式 (15.8) の形にならない。

は短距離相互作用を仮定しているので、そのような系は適用範囲の外に出てしまう。つまり、長距離外場の影響が無視できないような系は、熱力学・統計力学の本来の適用範囲内にはないのだ。

仮に、何らかの理由で、構成要素の間の長距離相互作用は無視できたとしても、長距離外場の影響が無視できないということ自体が、やはり熱力学・統計力学の本来の設定の外にはみ出してしまふ。というのは、短距離の外場であれば、それが直接的に作用するのは、系の表面の部分だけであるので、外場の影響は、系の表面から系全体に伝搬して行って系全体に行き渡る、という形に限定される。このときに重要なのは、系のハミルトニアン関数形やそのパラメータの値は、外場が作用する表面の部分以外では、いっさい変わらないということだ。つまり、ハミルトニアンが外場によって変化するのは、表面部分の $o(V)$ の項に過ぎず、バルクな $O(V)$ の示量的な部分はいっさい変化しない。従って、エネルギー（系がとる状態におけるハミルトニアン（期待）値）が $O(V)$ だけ変化するのは、系の状態が（上記のように表面で受ける影響が系全体に伝搬するという形で）変化することによってのみ起こる。

それを印可することによるハミルトニアン関数形やそのパラメータの値の変化は、系の表面の部分にしか生じないので、 $o(V)$ に過ぎない。

一方、熱力学・統計力学では、熱力学関数の $O(V)$ の部分を見る。このために、系の熱力学的性質は、系を閉じ込めるのに使う箱の材料のミクロな詳細には依らなくなり、堅いとか断物とかという、マクロな性質にのみ依存するようになる。つまり、短距離の外場は、系のバルクな部分では、ハミルトニアン関数形やそのパラメータの値をいっさい変えずに、系の表面部分にのみ作用する。

やがて形全体に及ぶが、

これが、熱力学・統計力学の強大な普遍性を支える一因であった。ところが、長距離外場を印加すると、ハミルトニアンの変化は、系全体に及ぶので、 $O(V)$ になってしまう。これは、系を構成する物質をそっくり別の物質に入れ替えるのと等価である。

さらに、

似たような

とはいえ、なんらかの近似や拡張のもとで、そのような系も熱力学・統計力学で良い精度で扱えることも少なくない。その代わり、本来の適用範囲の外にある系なので、多少は、原理原則に外れたり、精度が落ちることは覚悟しなければならない。

は、長距離力なので、厳密には反則であること。

・ $-hM$ のような項が不可されるのも、ハミルトニアンの結合定数が外場によって変化したのと同様なので、もともとハミルトニアンにあった項とみなし、 h も結合定数のひとつと見るしかない。

・ すると、 $S = \ln W$ は、結合定数や h をパラメーターとして含み、それらについては、下に凸になってしまう。

参考文献

熱力学

統計力学を理解するためには、熱力学の理解が必須である。しかし、2章に述べたように、熱力学の基本原理（公理）を、一次相転移が起こっても破綻しないように UVN 表示で、十分に一般的かつ正確に述べた教科書はほとんどない。筆者が知る限りは、拙著

- [1] 清水 明「熱力学の基礎」(東大出版会, 2007)

だけである。ただし、単に UVN 表示の熱力学の概要だけ知りたいということであれば、

- [2] H.B. Callen, *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, 2nd edition (Wiley, 1985).

も使える。教科書でなく論文集でよければ、格段に選択肢は広がり、たとえば、

- [3] The Scientific Papers of J. W. Gibbs Vol. I (Longmans, Green, and Co., 1906). 現時点では Ox Bow Press から出版されている。

- [4] E. H. Lieb and J. Yngvason, *Physics Reports* **310** (1999) 1.

一方、 UVN 表示ではない（従って、一次相転移が起こる場合には考え直す必要がある）が、比較的よさそうな和書を挙げると、例えば、

- [5] 田崎晴明「熱力学 — 現代的な視点から」(培風館)

- [6] 原島鮮「熱力学・統計力学」(培風館) の前半

統計力学

統計力学の本でお勧めできるのは、たとえば、

- [7] 久保他「大学演習 熱学・統計力学」(裳華房)

- [8] 田崎晴明「統計力学 I, II」(培風館)

- [9] 吉岡大二郎「マクロな体系の論理」(岩波書店, 2002)

熱力学と統計力学と融合したような形で理論を展開する教科書も多いのだが、このやり方では、ほぼ間違いなく熱力学の理解が不完全になる。その中で、

- [10] ランダウ・リフシッツ「統計物理学」(岩波書店)

は例外的にすばらしいが、とても難しいし、熱力学の価値を分かりにくくした負の側面も持つので、熱力学をきちんと身につけてから読んだ方がいいと思う。

量子論

統計力学は、古典力学で理解するよりも、量子論で理解する方が分かりやすい面がある。相空間を必要以上に重要視するような旧来の統計力学を、半ば公式として習得するのが目的であれば、量子論の教科書は、正準量子化が書いてある本ならどれでもいいだろう。しかし、統計力学の基礎をきちんと理解しようとするならば、量子論の教科書も、基礎（正準量子化の注意点とか、正準量子化に頼らない量子論の本質など）をきちんと解説した、高い視点から書かれた本を読むべきである。易しい本でそのような書き方をしているものはなかったので書き下ろしたのが、拙著

- [11] 清水明「新版 量子論の基礎」(サイエンス社)

である。本書の理解には、この本で必要十分であろう。

数学

統計力学で用いる数学については、たとえば、

[12] 高木貞治「解析概論」(岩波書店)の前半

[13] 山本昌宏「基礎と応用 微分積分」(サイエンス社)

[14] 金子 晃「基礎と応用 応用微分積分 I, II」(サイエンス社)

をお勧めする。[12] はいわずと知れた名著だが、[13] [14] は微分・積分の「ココロ」が書いてあって、理工系の学生なら是非持っていたい教科書である。

なお、筆者が具体的な文献名を挙げたからといって、それは、決してこれらの文献に不満や誤りがないということではない。もともと、自分が書いた文献以外に、責任を持てるはずがないし、どの本にも(この本にも)少なからぬ不満点がある。しかし、たとえ完璧な本があったとしても、結局は自分で計算をやり直すなどして自分の頭で整理し直して消化しないと身に付かないことを注意しておく。それは、どんなに素晴らしいサッカーの本を読んでも、実際にボールを蹴って練習しなければサッカーができないのと同じ事である。

付録A Legendre変換

ルジャンドル変換を簡単に紹介する。詳しくは、「熱力学の基礎」第11章を参照されたい。

開区間 I で下に凸な関数 $f(x)$ が与えられたとする。すると、左右の微係数 $f'(x \pm 0)$ は常に存在する。両者が一致する点では微分可能、一致しない点では微分不可能である。

$f'(x \pm 0)$ の下限値を p_{inf} 、上限値を p_{sup} と記す。両者に挟まれた

$$p_{\text{inf}} < p < p_{\text{sup}} \quad (\text{A.1})$$

の範囲の任意の p について、新しい関数 $h(p)$ を

$$h(p) \equiv f(x) - xp \text{ at } x \text{ such that } f'(x-0) \leq p \leq f'(x+0) \quad (\text{A.2})$$

にて定義する。これは、与えられた p の値に対して、不等式 $f'(x-0) \leq p \leq f'(x+0)$ を満たすような x の値を（複数個あったらそのどれでもいいから） $f(x) - xp$ の x に代入し、得られた値を $h(p)$ の値とせよ、という意味である。このように定義された関数 $h(p)$ を、 $f(x)$ のルジャンドル変換 (Legendre transform) と呼び、 $f(x)$ から $h(p)$ を構築することを、 $f(x)$ をルジャンドル変換すると言う。ルジャンドル変換すると、凸性はひっくり返り、 $h(p)$ は上に凸になる。

表記を簡便にするために、本書では、上式を

$$h(p) = [f(x) - xp](p) \quad (\text{A.3})$$

と略記する。また、 $f(x)$ が下に凸なことを考慮すると、この式が次式と等価であることも示せる：

$$h(p) = \inf_x [f(x) - xp]. \quad (\text{A.4})$$

$f(x)$ が上に凸な場合は、式 (A.2) の不等号は逆向きに、式 (A.4) の \inf は \sup に変える。それでも、略記 (A.3) は変わらない。

逆に、凸関数 $h(p)$ が与えられたとき、上式とは若干符号を変えたルジャンドル変換

$$f(x) = [h(p) + px](x) \quad (\text{A.5})$$

を行うと、元の関数 $f(x)$ が得られる。この変換を逆ルジャンドル変換 (inverse Legendre transform) と呼ぶ。

多変数関数の凸関数 $f(x_1, x_2, x_3, \dots)$ のルジャンドル変換は、1変数ずつルジャンドル変換したものである¹。たとえば、変数 x_1 についてルジャンドル変換するには、 x_2, x_3, \dots を様々な値に固定しては、

$$h_1(p_1, x_2, x_3, \dots) = [f(x_1, x_2, x_3, \dots) - x_1 p_1](p_1, x_2, x_3, \dots) \quad (\text{A.6})$$

を実行すればよい。 f が下に凸であれば、 h_1 は、 p_1 については上に凸、 x_2, x_3, \dots については下に凸になる。

h_1 をさらに x_2 についてルジャンドル変換すれば、 f を x_1, x_2 についてルジャンドル変換したものを得る：

$$h_{12}(p_1, p_2, x_3, \dots) = [h_1(p_1, x_2, x_3, \dots) - x_2 p_2](p_1, p_2, x_3, \dots). \quad (\text{A.7})$$

これは、ルジャンドル変換する順序を、 x_2 が先で x_1 が後に変えた関数 h_{21} と同じ関数になる。従って、ルジャンドル変換する順序を明示する必要はなく、単純に

$$h_{12}(p_1, p_2, x_3, \dots) = [f(x_1, x_2, x_3, \dots) - x_1 p_1 - x_2 p_2](p_1, p_2, x_3, \dots) \quad (\text{A.8})$$

と書いても良い。 f が下に凸であれば、 h_{12} は、 p_1, p_2 については上に凸、 x_3, \dots については下に凸になる。

¹数学の 0.999... とは違って、ここでの ... は、無限に続くことを意味しない。単に、最後の変数を書くのが面倒だから書いてないだけだ。(多くの) 物理学者は lazy なのである。「多くの」を付けておかないと叱られる)

付録B 問題解答

問題 4.1 長さ L の 1 次元系を考える。境界条件を変更しても $L \rightarrow \infty$ での結果には影響しないことが示せる。そこでここでは、周期境界条件, $\psi(x+L) = \psi(x)$ for all x , で考える。すると、自由粒子のエネルギー固有状態は、 n を整数として、 $\exp(ik_n x)/\sqrt{L}$, $k_n = 2\pi n/L$ である。従って、波数間隔 $\Delta k = k_{n+1} - k_n = 2\pi/L$ 毎に、1 個の状態がある。ゆえに、ド・ブローイの関係式 $p = \hbar k$ より、運動量間隔 $\Delta p = 2\pi\hbar/L$ 毎に 1 個の状態がある。また、それぞれの状態は、位置測定したときの確率密度 $|\exp(ik_n x)/\sqrt{L}|^2 = 1/L = \text{一定}$ (x によらない) だから、空間方向には L だけ広がっている。従って、相空間の中の、 $\Delta p \times L = 2\pi\hbar/L \times L = 2\pi\hbar$ なる体積毎に、1 個ずつ状態がある。

問題 4.3 E/ϵ 個の白玉を $(V/\gamma - 1)$ 個の黒玉で V/γ 組に仕切る仕方の数を考えればよい。

問題 5.1 E/ϵ 個の白玉を V/γ 個の黒玉で $(V/\gamma + 1)$ 組に仕切る仕方の数を考えればよい。その際、系の外にある $(V/\gamma + 1)$ 組目に白玉が入ると、系 (1 から V/γ 番目までの組) のエネルギーは E より小さくなる、と考えればよい。

問題 6.2 饅頭で言えば、 n 次元饅頭を作ろうとしたとき、皮の材料の必要量とあんこの必要量の比が、 n が大きいほど大きくなるのだ。統計力学では、 n が巨大なので、皮だけで物事が決まるようになっている。つまり、状態数 W を総状態数 Ω で置き換えて良い。一方、饅頭が好きな人にとっては、皮とあんこの絶妙なバランスが重要であり、それには 3 次元がちょうど良かったのだ。これより次元が高くても低くても美味しくない。たとえば 2 次元では、あんこの比率が高すぎて、やはり美味しくないだろう。だから、ロールケーキのような 2 次元的な食べ物では、皮の部分が分厚いのだ。饅頭は、空間が 3 次元であることを最大限に生かした食べ物だと言える。

問題 10.2 粒子を 1 個ずつ、できるだけエネルギーが低いような状態に加えていくことを考えてみよ。あるいは、 $N = \sum_{\nu} n_{\nu}$ を一定に保ったまま、式 (10.42) の状態の占有数の分布 (どの n_{ν} が 1 であるか) を変えたら、必ず多粒子系のエネルギー $E = \sum_{\nu} n_{\nu} \epsilon_{\nu}$ が上がることをみよ。

@@@@@ さて、この公式を ($g(\epsilon) = \epsilon D(\epsilon)$ として) 式 (10.79) に適用し、 E の平衡値を単に E と書くと、

$$E = \int_0^{\mu} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon + K[D(\mu) + \mu D'(\mu)]T^2 + O(T^3) \quad (\text{B.1})$$

これに式 (10.45) を用いると、

$$E = \int_0^{\epsilon_F - O(T^2)} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon + K[D(\epsilon_F - O(T^2)) + (\epsilon_F - O(T^2))D'(\epsilon_F - O(T^2))]T^2 + O(T^3) \quad (\text{B.2})$$

これをもう一度テイラー展開すると、細かい係数はともかく、

$$E = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon D(\epsilon) d\epsilon + \text{正定数} \times T^2 + O(T^3) \quad (\text{B.3})$$

だとわかる (T^2 の係数が正であることは、 $E > E_0$ から自明にわかる)。これより直ちに、式 (10.82) を得る。@@@@@

索引

- 圧力 (pressure), 11
- アボガドロ定数, 42
- アンサンブルの等価性 (equivalence of ensembles), 56, 59
- 位相空間, 14
- 一粒子状態 (single-particle state), 13, 72
- 一粒子状態密度, 82
- SVN 表示, 11, 45
- エネルギー固有状態, 72
- エネルギー固有値, 72
- エネルギー縮退, 47
- エネルギー準位, 72
- エネルギー等分配則, 63
- エネルギーの自然な変数 (natural variables of energy), 11
- エネルギー表示 (energy representation), 11, 45
- エネルギー表示の示強変数, 11
- エネルギー保存則, 15
- エルゴード仮説, 33, 97, 102
- 演算子, 72
- エントロピー (entropy), 12
- エントロピー最大の原理, 12
- エントロピーの自然な変数 (natural variables of entropy), 10, 12
- エントロピー表示 (entropy representation), 11, 45
- エントロピー表示の示強変数, 11
- オイラーの関係式, 69
- 応答 (response), 92
- 応力テンソル (stress tensor), 68
- 温度 (temperature), 11

- 外場 (external field), 8
- 開放系 (open system), 8
- ガウス積分, 51
- 化学ポテンシャル (chemical potential), 11
- 確率密度, 27
- 重ね合わせ, 73
- 重ね合わせ係数, 73, 74
- 可積分系 (integrable system), 18
- カノニカル集団 (canonical ensemble), 48
- カノニカル相関 (canonical correlation), 91
- カノニカル分布 (canonical distribution), 48, 49
- 感受率 (susceptibility), 92
- 完全な熱力学関数, 10, 46
- 階段関数 (step function), 79
- ガンマ関数, 41
- 規格化 (normalization), 25, 27
- 基準座標 (normal coordinate), 17
- 気体定数, 42
- 期待値 (expectation value), 4
- 気体分子運動論, 64
- Gibbs エントロピー, 33
- ギブズ (Gibbs) の自由エネルギー, 46
- ギブズの自由エネルギー最小の原理, 46
- 基底, 72
- 基底状態, 79
- 基本関係式 (fundamental relation), 10, 12, 46
- 基本原理, 1
- 逆温度 (inverse temperature), 11, 48
- 逆ルジャンドル変換 (inverse Legendre transform), 46, 106
- 強減少関数, 4
- 強増加関数, 4

- 強単調関数, 4
- 共役 (conjugate), 11
- 極限 (limit), 2
- 局所平衡エントロピー, 99
- 局所平衡状態, 99
- 極大カノニカル分布 (maximal canonical distribution), 61, 95
- 均一 (uniform), 9
- グランドカノニカル集団 (grand canonical ensemble), 57
- グランドカノニカル分布 (grand canonical distribution), 57
- 減少関数, 4
- 高温低密度領域, 40, 43, 78
- 広義のミクロカノニカル集団, 99
- 広義のミクロカノニカル分布, 99
- 古典統計力学 (classical statistical mechanics), 71
- 固有値, 72
- 固有ベクトル, 72
- 孤立系 (isolated system), 8
- 混合状態 (mixed state), 23

- 座標表示の波動関数, 73
- 示強変数 (intensive variable), 8
- 次元 (dimension), 72
- 自己共役演算子, 72
- 自然な変数 (natural variables), 10
- 実空間における軌道, 16
- 実質的に, 9
- Shannon エントロピー, 33
- 周期境界条件, 81
- 自由度 (degrees of freedom), 14
- 自由フェルミ粒子 (free fermions), 77
- 自由ボーズ粒子 (free bosons), 77
- 自由粒子 (free particles), 40, 75
- 縮退温度 (degenerate temperature), 79
- 準古典的な状態, 26
- 純熱力学変数 (genuine thermodynamic variable), 28
- 状態ベクトル, 72
- 状態方程式 (equation of state), 32
- 状態密度 (density of states), 35
- 示量的 (extensive), 8
- 示量変数 (extensive variable), 8
- 示量変数の密度, 8
- 数表示, 74
- スターリンの公式 (Stirling's formula), 32, 41
- スピン統計定理, 75
- 正規直交基底, 72
- 正準変数 (canonical variables), 13
- 遷移 (transition), 7
- 漸近理論 (asymptotic theory), 2
- 線形 (linear), 15
- 線形振動子, 15
- 占有, 73
- 占有数, 73
- 増加関数, 4
- 相加的 (additive), 8
- 相加変数 (additive variable), 8
- 相空間 (phase space), 14
- 相空間における軌道, 14, 16
- 総状態数, 35

大分配関数 (grand partition function), 57
 大偏差原理, 38
 多粒子状態 (many-particle state), 13, 72
 単純系 (simple system), 8
 単振動, 16
 単調関数, 4
 断熱感受率 (adiabatic susceptibility), 93
 長時間平均 (long-time average), 66
 調和振動 (harmonic oscillation), 16
 調和振動子, 15
 直交, 72
TPN 表示, 46
T-P 分布, 60
TVN 表示, 45
 デュロン・プティの法則 (Dulong-Petit law), 70
 等エネルギー面, 15
 等温感受率 (isothermal susceptibility), 92
 等温磁気感受率 (isothermal magnetic susceptibility), 92
 統計集団, 59
 統計熱力学的に正常な, 38
 統計力学的集団, 59
 同次関数, 68
 等重率の原理 (principle of equal weights), 24

 内部束縛 (internal constraint), 8, 99
 長さ, 71
 熱統計力学, 1
 熱平衡状態 (thermal equilibrium state), 7
 熱浴 (heat bath), 46
 熱力学極限 (thermodynamic limit), 22, 30
 熱力学的状態空間 (thermodynamical state space), 10, 14
 熱力学的に同じ状態, 9
 熱力学的に異なる状態, 9

 パウリの排他律, 75
 波動関数, 73, 74
 ハミルトニアン (Hamiltonian), 15, 72
 ハミルトンの運動方程式, 15
 ボーズ分布関数, 80
 非平衡状態 (nonequilibrium state), 7
 表示, 73, 74
 標準偏差 (standard deviation), 4
 ビリアル (virial), 66
 ビリアル定理 (virial theorem), 66, 68
 非力学変数 (nonmechanical variable), 28
 ヒルベルト空間, 71
 フェルミエネルギー (Fermi energy), 79
 フェルミ縮退 (Fermi degeneracy), 80, 84
 フェルミ準位 (Fermi level), 79
 フェルミ統計, 75
 フェルミ分布, 77
 フェルミ分布関数, 77, 78
 フェルミ粒子 (fermion), 75
 フォック基底, 74
 フォック表現, 74
 von Neumann エントロピー, 33
 不確定性関係, 28
 複合系 (composite system), 8
 物質量, 42
 部分系 (subsystem), 8
 分散 (variance), 4
 分子動力学法, 65
 分配関数 (partition function), 48, 49
 分布関数 (distribution function), 27
 平均値 (mean value), 4, 8
 平衡状態 (equilibrium state), 7, 12
 平衡値 (equilibrium value), 1, 7
 ベクトル, 71
 ヘルムホルツ (Helmholtz) の自由エネルギー, 45

 ヘルムホルツの自由エネルギー最小の原理, 46
 ボーズ・アインシュタイン凝縮 (Bose-Einstein condensation),
 80
 ボーズ統計, 75
 ボーズ分布, 77
 ボーズ分布関数, 77
 ボーズ粒子 (boson), 75
 保存量, 7
 ほとんど確実に, 22
 ボルツマン定数, 29
 ボルツマンの関係式, 29
 ボルツマン分布, 78

 マクスウェルの速度分布, 64
 マクロな流れ, 7
 マクロに見て同じ状態, 9
 マクロに見て異なる状態, 9
 マクロに見て無視できる, 9
 マシユ関数 (Massieu function), 55
 カノニカル集団 (canonical ensemble), 49
 ミクロカノニカル集団 (microcanonical ensemble), 22
 ミクロカノニカル分布 (microcanonical distribution), 23
 ミクロ状態 (microstates), 13, 21
 mol (モル), 42

 有界, 5
UVN 表示, 11, 45
 ゆらぎ (fluctuation), 1, 8
 要請, 1
 揺動応答関係 (fluctuation-response relation), 92

 力学的平衡点, 68
 力学変数 (dynamical variable), 28
 離散変数, 25
 理想気体 (ideal gas), 40
 量子統計力学 (quantum statistical mechanics), 71
 ルジャンドル変換 (Legendre transform), 45, 106
 ルジャンドル変換する, 106