

統計力学の基礎

関西学院大学・理工学部・情報科学科 西谷滋人^{*1)}

平成 16 年 6 月 7 日

^{*1)} e-mail: nishitani@ksc.kwansei.ac.jp, <http://ist.ksc.kwansei.ac.jp/nishitani>

目 次

| | |
|--------------------------------|----|
| 1. 統計力学の基礎 | 4 |
| 1.1 エントロピーとギブスの正準集団 | 4 |
| 1.1.1 理想気体の状態数 | 4 |
| 1.1.2 ボルツマンのエントロピー | 6 |
| 1.1.3 ギブスの正準集団 | 7 |
| 1.1.4 正準分配関数と熱力学との対応 | 9 |
| 1.1.5 固体の比熱 | 11 |
| 1.2 相平衡／相転移 | 13 |
| 1.2.1 相平衡と化学ポテンシャル | 13 |
| 1.2.2 ギブスの相律 | 15 |
| 1.2.3 相 転 移 | 16 |
| 1.2.4 熱力学量の経験則 | 17 |
| 1.2.5 準安定平衡 | 18 |
| 1.2.6 一元系の相図 | 18 |
| 1.3 2元系の相図 | 21 |
| 1.3.1 溶体モデル | 21 |
| 1.3.2 現実の溶体の過剰自由エネルギーと活量 | 24 |
| 1.3.3 組成自由エネルギー図 | 25 |
| 1.3.4 2元系状態図の作成 | 28 |
| 2. Appendix | 31 |
| 2.1 高次元超球の超体積 | 31 |

目 次 3

| | |
|-------------------------------|----|
| 2.2 $\ln W$ のより自然な導入 | 31 |
| 2.3 状態和とトレース | 32 |
| 2.4 Lagrange multiplier | 33 |
| 2.5 大正準集団 | 35 |

1

統計力学の基礎

1.1 エントロピーとギブスの正準集団

統計力学と熱力学との結びつきを示すのが本節の目的である。統計力学を使えば、原子一個一個のミクロな相互作用から、 10^{23} 個オーダーの原子集団のマクロな熱力学量が計算される。統計力学の基本原理は「等エネルギー面上のすべての可能な微視的状态が同じ確率で実現される (等重率の原理)」と、「一つの系の長時間平均は位相的母集団に対する平均 (位相平均) に等しい」という**エルゴード仮説 (ergodic hypothesis)** である。これから次の二つの重要な結果が導かれる。一つ目は系のエントロピー S が、系の取りうる**場合の数 (状態数) W** と**ボルツマン (Boltzmann) 定数 k_B** をもちいて、

$$S = k_B \ln W \quad (1.1)$$

というよく知られた**ボルツマンの関係**をとること。もう一つは、**ギブス (Gibbs) の正準集団**が $\exp(-E_i/k_B T)$ という分布をとることである。

この二つの重要な主題からはじめて、ミクロな統計力学とマクロな熱力学とを結びつける。数式がやたらと多いが、使っている数学は単なる微分積分の初等公式だけである。まずはボルツマンのエントロピーが熱力学エントロピーと同じものであることを、一般的な系に接触させた理想気体の状態数から導く。

1.1.1 理想気体の状態数

まず、理想気体の状態数 W を求める。系は均一な N 個の質量 m の粒子が体積 V の箱にあり、全エネルギーは運動エネルギー p_i の和

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} \quad (1.2)$$

であるとする。 N 個の同種粒子からなる粒子系が、ある瞬間にどのような状態にあるのかは、 N 粒子の運動量ベクトルと位置ベクトルをすべて指定することによって定まる。 各々のベクトルは 3 成分からなるので、合計 $6N$ 個の成分を持つ。 N 粒子系の状態はこの $6N$ 次元の空間の一点として表されることになり、この $6N$ 次元の空間を**位相空間**あるいは Γ 空間とよぶ。理想気体では状態は連続的なので 1 個、2 個... と数えることはできないが、位相空間を離散的なメッシュに区切って考える。位置座標の幅を Δq 、運動量座標を Δp とすると、ハイゼンベルグの不確定性原理から

$$\Delta q \Delta p > h \quad (1.3)$$

が成立する。ここで h はプランク定数で、メッシュの最小単位としてこの値が期待できる。

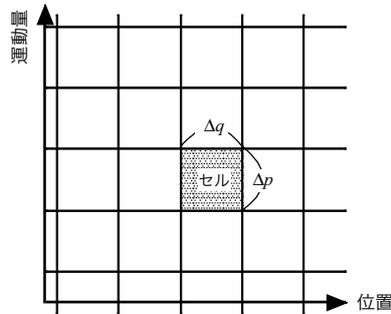


図 1.1 位相空間の微小なメッシュによる分割.

位相空間の体積は座標空間の体積と運動量空間の体積との積で書ける。状態数は

$$W = \frac{1}{N!} \left(\frac{1}{h^3} \right)^N \int dq^N \int dp^N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \int dp^N \quad (1.4)$$

となる。係数 $N!$ は座標空間の異なる N 点にある粒子の置換を数えたもので、

すべての粒子が同じ区別できない粒子なら積分にはすべての異なる配置が $N!$ 重に現れる.

エネルギー E をとる運動量空間の体積は, エネルギーが E 以下の状態の数を $N(E)$ とすると

$$N(E + \Delta E) - N(E) \simeq \frac{dN(E)}{dE} \Delta E \quad (1.5)$$

という関係から, $N(E)$ のエネルギー微分で求められる. 半径 R の N 次元超球の超体積 V_N を求める公式は

$$V_N = \frac{2(\pi R^2)^{N/2}}{N\Gamma(N/2)} \quad (1.6)$$

である. ここで Γ はガンマ関数 $\Gamma(n) = (n-1)!$ である. $R = \sqrt{2mE}$, $N \rightarrow 3N$ とおくと,

$$V_{3N} = \frac{2(2\pi mE)^{3N/2}}{3N\Gamma(3N/2)} \quad (1.7)$$

が得られ, このエネルギー微分を (1.4) 式に代入すると状態数は

$$W = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} E^{\frac{3N}{2}-1} \quad (1.8)$$

で求まる.

1.1.2 ボルツマンのエントロピー

理想気体の状態数が求まったら, その理想気体の系 (II) をもっと一般的な系 (I) と緩く接触させる. 全エネルギーが一定の場合 ($E_T = E_I + E_{II}$) を考えよう. 今, 全系がエネルギー E_T をもつ場合の状態数を $W(E_T)$, 系 I がエネルギー E_I をもつ場合の状態数 $W_I(E_I)$, そして系 II がエネルギー E_{II} をもつ場合の状態数を $W_{II}(E_T - E_I)$ とする. エネルギーが E_I , E_{II} に分かれている確率 $P(E_I)$ は, 等重率の原理により状態数に比例して

$$P(E_I) = \frac{W_I(E_I)W_{II}(E_T - E_I)}{W(E_T)} \quad (1.9)$$

となる. 全系のもっともらしいエネルギーの分配は, 対象系のエネルギー E_I に対して $P(E_I)$ が極大になればよい. したがって,

$$\frac{dP(E_I)}{dE_I} = \frac{dW_I(E_I)}{dE_I} \frac{W_{II}(E_T - E_I)}{W(E_T)} + \frac{dW_{II}(E_T - E_I)}{dE_I} \frac{W_I(E_I)}{W(E_T)} = 0. \quad (1.10)$$

エネルギーが一定という条件 ($dE_I = -dE_{II}$) を参考にして整理すると,

$$\frac{1}{W_I(E_I)} \frac{dW_I(E_I)}{dE_I} = \frac{1}{W_{II}(E_{II})} \frac{dW_{II}(E_{II})}{dE_{II}} \quad (1.11)$$

あるいは

$$\frac{d \ln W_I(E_I)}{dE_I} = \frac{d \ln W_{II}(E_{II})}{dE_{II}} \quad (1.12)$$

である。先程求めた理想気体の状態の数を代入すると

$$\frac{d \ln W_{II}(E_{II})}{dE_{II}} = \frac{3N_I}{2E_I} = \frac{1}{k_B T} \quad (1.13)$$

となる (N が大きいので, $3N/2 - 1 \simeq 3N/2$ としている)。ここで理想気体温度 $E/N = 3/2 k_B T$ を用いた。

マクロな熱力学で得られている温度の定義

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad (1.14)$$

と見比べると、統計力学で数えた W と熱力学から求まるエントロピー S との間には

$$d \ln W = d \left(\frac{S}{k_B} \right) \quad (1.15)$$

が成り立つ。ボルツマンのエントロピーが縮退していない基底状態で 0 になるという別の観測事実から

$$S = k_B \ln W \quad (1.16)$$

が得られる。こうしてボルツマンのエントロピーが熱力学エントロピーと同じものであるという事実が確かめられる。

1.1.3 ギブスの正準集団

ギブスの**正準集団 canonical ensemble**(カノニカルは標準的という意味)は、どれも同じ組成、温度、体積をもつが、集団の他のメンバーとエネルギーをやり取りしながら、可能な微視状態で揺らぐことが許されている。ギブスの

正準集団の分布が $\exp(-E_i/k_B T)$ となる直観的な論拠はギブスが示した通りである。すなわち、同一の分布を持つ独立な部分系から複合系を作るとき、微視的状態の出現確率 $P(E)$ において、エネルギーが加算的となる、つまり

$$P(E_I + E_{II}) \propto P(E_I)P(E_{II}) \quad (1.17)$$

が成立するのは唯一指数形式だけだからである。もうすこし論理的に、先程と同様に理想気体を熱源とする系と接触させるという方法で導いておこう。

熱源の系 (II) と対象とする系 (I) が接触して、熱平衡状態にあるとする。全系のエネルギーは $E_T = E_I + E_{II}$ で与えられる。注目する系 (I) が微視的状態 i に見いだされる確率を P_i とする。熱浴 (II) がエネルギー E_{II} にある微視的状態の数を $W_{II}(E_{II})$ としよう。すると対象系が $E_I = E_i$ である特定の状態 i のとき、複合系全体は孤立系に対する等重率の原理が成り立っているため、 P_i は

$$P_i = \frac{W_i(E_i)W_{II}(E_T - E_i)}{W(E_T)}. \quad (1.18)$$

これは (1.9) 式と違って W_i はエネルギー E_I をもつ複数の状態ではなく一つの i という状態を仮定している。結局 P_i は

$$P_i \propto W_{II}(E_T - E_i) \quad (1.19)$$

となる。両辺の対数をとると、

$$\ln P_i = \ln W_{II}(E_T - E_i) + \text{const} \quad (1.20)$$

ここで const はある定数項である。ところで熱浴 (II) は系 (I) より十分大きいとしたので、エネルギーについても $E_T \gg E_i$ である。そこで $\ln W_{II}(E_T - E_i)$ をテイラー展開し、最初の 2 項を残すと

$$\ln W_{II}(E_T - E_i) \simeq \ln W_{II}(E_T) - \frac{d \ln W_{II}(E)}{dE} E_i \quad (1.21)$$

を得る。右辺の第 1 項は注目している系の状態 i によらない定数であるから、理想気体の場合の温度微分 (1.13) 式をもちいて

$$P_i \propto \exp \left[- \frac{d \ln W_{II}(E)}{dE} E_i \right] = \exp \left(- \frac{E_i}{k_B T} \right) \quad (1.22)$$

であり、微視的なエネルギー状態にわたる確率分布は指数関数的であるというギブスの主張と一致する。

規格化定数 Z を用いると、確率は、

$$P_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (1.23)$$

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (1.24)$$

となる。この和は**正準分配関数 (partition function) あるいは状態和**と呼ばれる。

1.1.4 正準分配関数と熱力学との対応

統計的に得られた微視的な状態の数と熱力学的な値との関係はどうなっているであろうか。ここでは状態和が活躍する。これは状態和の対数に対する微分が確率付きの集団平均の形をしているからである。実際に $\ln Z$ の温度微分を取ると

$$\frac{d \ln Z}{dT} = \frac{\frac{1}{k_B T^2} \sum E_i e^{-E_i/k_B T}}{\sum e^{-E_i/k_B T}} = \frac{1}{k_B T^2} \langle E \rangle \quad (1.25)$$

となる。これから平均エネルギーが容易に求まる。

さらにヘルムホルツの自由エネルギーとの関係が以下のようにして導かれる。マクロな熱力学から定義されるヘルムホルツの自由エネルギーは

$$F = E - TS \quad (1.26)$$

である。 F/T の全微分式は

$$\begin{aligned} d\left(\frac{F}{T}\right) &= d\left(\frac{E}{T}\right) - dS \\ &= -\frac{E}{T^2} dT + \frac{1}{T} dE - dS \end{aligned} \quad (1.27)$$

である。これに

$$dE = TdS - pdV \quad (1.28)$$

を代入すれば

$$d\left(\frac{F}{T}\right) = -\frac{E}{T^2}dT - \frac{p}{T}dV \quad (1.29)$$

と求められる。これより関係式

$$E = -T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T}\right) \right|_V \quad (1.30)$$

が導かれる。この熱力学から導かれた式と、統計力学から得られた (1.25) 式とを比較すると

$$F = -k_B T \ln Z \quad (1.31)$$

あるいは

$$Z = e^{-F/k_B T} \quad (1.32)$$

が得られる。

さらに系のゆらぎについて見ておこう。エネルギーのゆらぎの期待値は

$$\begin{aligned} \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \\ &= \frac{1}{Z} \sum E_i^2 e^{-E_i/k_B T} - \left(\frac{1}{Z} \sum E_i e^{-E_i/k_B T} \right)^2 \end{aligned} \quad (1.33)$$

である。平均エネルギー \bar{E} の温度微分を計算してみると

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{E}}{dT} &= \frac{d}{dT} \frac{\sum E_i e^{-E_i/k_B T}}{Z} \\ &= \frac{1}{k_B T^2} \left\{ \frac{1}{Z} \sum E_i^2 e^{-E_i/k_B T} - \left(\frac{1}{Z} \sum E_i e^{-E_i/k_B T} \right)^2 \right\} \end{aligned} \quad (1.34)$$

を得るが、比較すれば分かる通り、

$$\frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{1}{k_B T^2} \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle \quad (1.35)$$

という関係が成立している。平均エネルギーの温度微分は定積比熱に等しい。(1.35) 式から分かる通り比熱は必ず正の値を取る。

1.1.5 固体の比熱

固体の熱的振る舞いを表す最も単純なモデルである**アインシュタイン (Einstein) モデル**を取り上げて、熱力学関数の温度依存性を見る。現実の原子は周りの原子から受ける力によって平衡位置にあり、有限温度ではそのまわりで揺らいでいる。これを見直して、図 1.2 のように原子を平衡位置にばねで固定してしまうというのがアインシュタインモデルである。

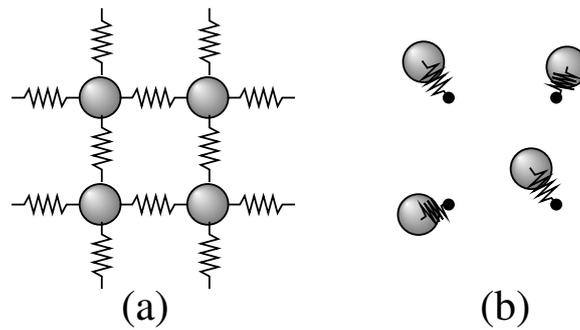


図 1.2 (a) ばねモデルと (b) アインシュタインモデル。

一つの調和振動子のエネルギーは、量子力学から

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (1.36)$$

で与えられる。ここで \hbar は h をプランク定数とすると $\hbar = h/2\pi$ 、 ω は角振動数で質量を m 、ばね定数を K とすると $\omega = \sqrt{K/m}$ で求まる。 N 個の原子が 3次元に振動する固体の場合には自由度は $3N$ となり、それぞれのとるエネルギー準位の集合と考えられて、系全体のエネルギーは

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (1.37)$$

で求まる。

振動子間の相互作用はないとしているので、系全体のエネルギーは各振動子のエネルギーの単純な和になっており、分配関数も状態和を各振動子ごとに独

立に取れるので, 系全体の状態和は

$$Z = \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\frac{E_{n_i}}{k_B T}} = \left[\sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-(n_i+1/2)\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right]^{3N} \quad (1.38)$$

となる. ここで等比級数の無限和の公式

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \quad (1.39)$$

を使えば,

$$Z = \left(\frac{e^{-\hbar\omega/2k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \right)^{3N} \quad (1.40)$$

と計算できる. これからヘルムホルツ自由エネルギーは (1.31) 式に代入して

$$F = -k_B T \ln Z = -3k_B T N \ln \left(\frac{e^{-\hbar\omega/2k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \right) \quad (1.41)$$

で求まる. エネルギー, 比熱なども (1.25), (1.35) 式を通じて

$$E = k_B T^2 \frac{d \ln Z}{dT} = 3N \frac{\hbar\omega}{2} \frac{1 + e^{-\hbar\omega/k_B T}}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \quad (1.42)$$

$$C = \frac{dE}{dT} = 3N k_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{-\hbar\omega/k_B T}}{(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T})^2} \quad (1.43)$$

となる. これらの関数の温度依存性を図 1.3 に示した.

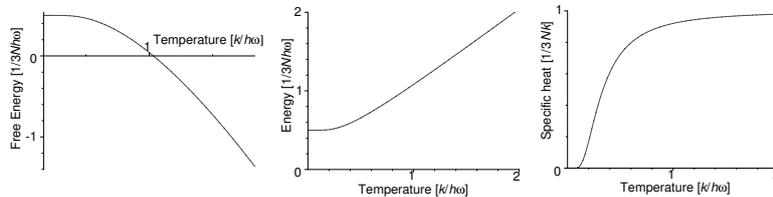


図 1.3 アインシュタイン模型に基づく各熱力学関数の温度依存性.

このモデルで高温極限をとると 1 モルあたりの比熱は, アボガドロ数を N_A とすると

$$C_V \simeq 3N_A k_B = 3R \quad (1.44)$$

となり、古典極限でよく知られた**デュロン・プティ (Dulong-Petit) の法則**を導く。一方、低温極限では比熱は \exp で 0 へ収束しており、 T^3 で収束する実験事実と異なる。これはアインシュタイン模型では無視されていた振動数の分布を取り入れたデバイ (Debye) モデルによって正しく理論的に導かれている。

1.2 相平衡/相転移

材料を扱ううえで最も重要な情報「ある温度・圧力・組成でどのような相が得られるか」を相図 (状態図) は示してくれる。例えば、固体の水も温度を上げると融けて水になるように、物質が一つの状態を保ちうるのは、温度、圧力のある領域に限られる。ここでは相内の粒子数が変化する集団を考え、化学ポテンシャルを導入する。さらに、平衡条件からギブスの相律を導く。これらを基に一元系において、はじめは単純な温度のみが変化する系を、次に温度と圧力が変化する系を調べ、相図がどれほど有益な情報を与えてくれるかを見る。

1.2.1 相平衡と化学ポテンシャル

正準集団ではエネルギーの揺らぎは許しているが、粒子の数が変化する揺らぎは取り入れられていない。より一般的な粒子の揺らぎも許す系 (開いた系と呼ばれる) を考える。ここでキーとなる熱平衡状態での化学ポテンシャルを導き、その振る舞いを調べる。

全系のヘルムホルツの自由エネルギー F は

$$F = F_I(N_I, T, V_I) + F_{II}(N_{II}, T, V_{II}) \quad (1.45)$$

となる。この系が平衡状態にある時、粒子に対して F は最小値をとるので、

$$\begin{aligned} \delta F = \delta N_I \left[\left(\frac{\partial F_I(N_I)}{\partial N_I} \right)_{T,V} + \left(\frac{\partial F_{II}(N - N_I)}{\partial N_I} \right)_{T,V} \right] &= 0 \\ \delta N_I \left[\left(\frac{\partial F_I}{\partial N_I} \right)_{T,V} - \left(\frac{\partial F_{II}}{\partial N_{II}} \right)_{T,V} \right] &= 0 \quad (1.46) \end{aligned}$$

となる。ここで化学ポテンシャルを

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu \quad (1.47)$$

と定義すると、先の粒子の平衡条件は各系での化学ポテンシャルが等しいことに対応する。

実験で制御しやすい温度と圧力が一定に保たれた場合には、ギブスの自由エネルギーが使われる。ギブスの自由エネルギー G はヘルムホルツの自由エネルギー F と

$$G(N, T, p) = F(N, T, V) + pV \quad (1.48)$$

の関係がある。 T, p を一定として N の偏微分を取ると

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p} + p \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p} \quad (1.49)$$

ここで $p = -(\partial F/\partial V)_{N,T}$ より後ろの二項は消えて、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} = \mu \quad (1.50)$$

となる。化学ポテンシャル μ はギブスの自由エネルギーの粒子微分でもある。

さらに、化学ポテンシャルはギブスの自由エネルギーとの間のもう一つ重要な、

$$G = \mu N \quad (1.51)$$

つまり化学ポテンシャルは1粒子あたりのギブスの自由エネルギーに等しいという関係がある。ギブスの自由エネルギーは示量変数だから、示強変数 T, p を一定に保って N を2倍にすれば、 G も2倍になる。つまり、

$$G(\alpha N, T, p) = \alpha G(N, T, p) \quad (1.52)$$

が成立する。左辺を α で偏微分して1とおくと、

$$\frac{\partial G(\alpha N, T, p)}{\partial \alpha} = \frac{\partial G(\alpha N, T, p)}{\partial \alpha N} \Bigg|_{\alpha=1} \frac{\partial \alpha N}{\partial \alpha} = \frac{\partial G(N, T, p)}{\partial N} N \quad (1.53)$$

となり、これは μN に等しい。右辺の微分は G であるので (1.51) 式が導かれる。

より一般的に多数の元素を含む系を多元系とよぶ。この場合の系全体の自由エネルギーは、原子種を i で区別すると、

$$G = \sum_i \mu_i N_i \quad (1.54)$$

で与えられる。自由エネルギーはもともと示量変数であるが、モルあたりの示強変数に変えて議論することが通常おこなわれる。多元系でのモルあたりの自由エネルギーは粒子数 N_i に替わって、組成 x_i が使われて、

$$G = \sum_i \mu_i x_i \quad (1.55)$$

となる。以降の議論では、記号として G を区別していないが、モル自由エネルギーを念頭に置いている。

1.2.2 ギブスの相律

温度 T 、圧力 p で平衡状態にある系の独立な成分の数が n 、共存する相の数が m の時、

$$f = 2 - m + n \quad (1.56)$$

を自由度とよび、独立に選ぶ変数を表している。この式は以下の通り導かれる。

各相で濃度は mn 個の変数と考えるられる。ただし全濃度の和は 1 になるので m 個の拘束条件がつく。独立な変数の数は温度と圧力を加えて

$$2 + mn - m \quad (1.57)$$

ところが先程求めたように化学ポテンシャルはどれも一致する必要がある。 i 成分の j 相での化学ポテンシャルを $\mu_i^{(j)}$ として、平衡条件は

$$\begin{aligned} \mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(m)} = \mu_1 \\ \mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(m)} = \mu_2 \\ &\dots\dots \\ \mu_n^{(1)} &= \mu_n^{(2)} = \dots = \mu_n^{(m)} = \mu_n \end{aligned}$$

$$(1.58)$$

という $n(m-1)$ の拘束条件となる。以上より自由に変えうる変数の数 f は

$$f = 2 + mn - m - n(m-1) = 2 - m + n \quad (1.59)$$

となる。 $f = 0$ の場合を不変系という。さらに実験は大気圧下で主におこなわれるので、自由度を $1 - m + n$ と考えて考察する場合もある。

1.2.3 相 転 移

相図の背後には必ず自由エネルギーが存在する。一元系の相平衡を自由エネルギーから調べてみよう。二つの相を考える。低温で安定な I 相と準安定な II 相 ($E_0^I < E_0^{II}$) で、異なったばね定数 ($K^I > K^{II}$) を持っているとする。先程求めたアインシュタインモデルで自由エネルギーの温度依存性を示すと図 1.4 のようになる。これは I 相を固相、II 相を液相と考えても良い。液相や固相などの凝縮相では圧力の変化はそれほど自由エネルギーに影響しないので無視しても良い。

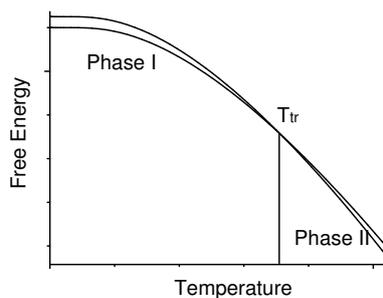


図 1.4 固相 (I) と液相 (II) をモデル化したばね定数の違うアインシュタイン結晶の自由エネルギーの温度依存性.

熱平衡状態はギブスの自由エネルギーが最小であるから、低温では I 相が安定であり、高温では II 相が安定である。この相の変化を**相転移 (phase transition)**、転移する温度を転移点とよぶ。転移点 T_{tr} では二相が共存し、自由エ

エネルギーは一致して

$$G_{\text{I}}(T_{\text{tr}}) = G_{\text{II}}(T_{\text{tr}}) \quad (1.60)$$

が成立する.

体積が転移点近傍のそれぞれの相でほぼ一定とすると, 自由エネルギーの温度微分はエントロピーとみなせる. 図ではあらわにはエントロピーが不連続に変化していることがうかがえる. エントロピー変化にともなうエンタルピーの変化を見積もるには, 転移点では自由エネルギー変化 ΔG がゼロであることに注意して,

$$\Delta G = \Delta H - T_{\text{tr}}\Delta S = 0 \quad (1.61)$$

から,

$$H_{\text{II}} - H_{\text{I}} = T_{\text{tr}}(S_{\text{II}} - S_{\text{I}}) \quad (1.62)$$

で求まる. $S_{\text{II}} - S_{\text{I}} > 0$ であるので, I相からII相への転移で熱は吸収される. 逆に温度を下げた場合には, II相からI相へのエントロピーの低下とともに熱が放出される. この熱を潜熱 (latent heat) と呼ぶ.

潜熱のある無しによって相転移は, 1次相転移 (first-order transition) と2次相転移 (second-order transition) に区分される. 1次転移ではエネルギーなどの自由エネルギーの1階微分の物理量が転移点で不連続に飛ぶ. これに対して2次転移ではエネルギーは連続で, 比熱などの自由エネルギーの2階微分に当たる物理量が飛びもしくは発散を示す.

1.2.4 熱力学量の経験則

自由エネルギーを実験的に求める際には比熱が重要な役割を果たす. 実験室で実現しやすい定圧の条件下では, 定圧モル比熱 C_p を用いると便利である. 系のエンタルピー H は

$$H(T) = H_0 + \int_{T_0}^T C_p(T) dT \quad (1.63)$$

で求まる. ここで H_0 は T_0 でのエンタルピー値である. 通常 T_0 には絶対零度が取られる. またエントロピー S は

$$S(T) = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT \quad (1.64)$$

で与えられる。

融解のエントロピー変化は $\Delta S_f \simeq 2n \text{ cal/K/mol} \simeq 8.4n \text{ J/K/mol}$ で与えられるという **リチャーズの法則 Richards' rule** がある。ここで n は 1 分子を構成する原子数で、例えば NaCl では $n = 2$ である。この経験則はあまりあっていないが、目安としては使え、金属では若干大きな値 (9~11J/K/n-mol) でほぼ一定、イオン性の化合物ではそれよりやや大きく ($\simeq 14 \text{ J/K/n-mol}$)、半導体ではさらに大きな値 ($\simeq 30 \text{ J/K/n-mol}$) を取る。不一致の原因は固相と液相の原子配列・電子構造の変化が結合性によって大きく異なるためである。

1.2.5 準安定平衡

図 1.5 は 2 つの固相を含む場合の自由エネルギー曲線の模式図である。2 つの相の自由エネルギーが交差していると仮定する。さて高温の液体から温度を下げていくと通常は、I 相の自由エネルギーと交わる温度で凝固が始る。ところが液体を急速に冷却したり、核生成を抑えて凝固させると平衡の凝固点より低い温度においても液体状態を保つことが可能である。このような状態を **過冷却液体 (undercooled or supercooled liquid)** という。さらに温度を下げると低温相の自由エネルギーと交差し、ここで低温相と液相とが平衡を保つことが可能である。このように最も安定な状態ではないが、自由エネルギーが一致するという平衡条件を満たすことを **準安定平衡 (metastable equilibrium)** とよぶ。これはめったに起こらない珍しい現象ではなく、金属材料でなじみの深い Fe-Fe₃C 系では通常の冷却速度で実現される。

1.2.6 一元系の相図

温度と圧力の変化に伴う H₂O の相図は図 1.6 のようになる。ここで化学種は H₂O の 2 種であるが、その間には化学反応式 $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ が存在するので、その独立な成分の数は 1 となる。成分のこのような数え方は、酸化物を含んだ系では頻繁に出会う。

一元系でのギブスの相律は

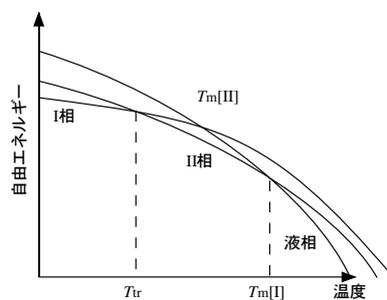


図 1.5 準安定平衡を含んだ系の模式図. T_{tr} は I \rightarrow II の同素変態, $T_m[I]$ は I 相の準安定凝固点, $T_m[II]$ は II 相の平衡凝固点をそれぞれ表す.

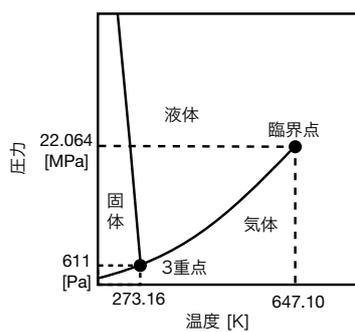


図 1.6 H_2O の圧力-温度線図 ($p - T$ diagram).

$$f = 3 - m \quad (1.65)$$

となる。全体が均一な1相のときは、 $m = 1$ より $f = 2$ となり、温度と圧力の2変数を独立に変えることができる。領域の境界は曲線となる。この曲線上では2相の共存が可能であり、**2相共存曲線**という。2相が共存する温度-圧力では、 $f = 3 - 2 = 1$ となり自由度が1で、温度を決めれば圧力が決まるという関係が成立する。逆に言えば、圧力を決めてしまうと、液相と固相が共存する温度が決まってしまうことを意味する。3相が共存する $m = 3$ の時には $f = 0$ となり図のように**3重点 (triple point)**となる。

2相共存曲線には3重点で終わるものと、途中で途切れるものがある。液体と気体を比べれば、理想気体の状態方程式からも分かる通り、その差は密度だけである。共存曲線に添って高温、高圧にすると、その差は次第になくなりついには区別がつかなくなる。ここで共存曲線は途切れることになる。この点を**臨界点 (critical point)**といい、それよりも高温、高圧の状態を**超臨界状態**という。

A,Bの2相が平衡している2相共存曲線の変化量はクラウジウスクラペイロン (Clausius-Clapeyron) の式

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (1.66)$$

で求められる。この式は、温度・圧力が微小変化した場合のギブスの自由エネルギー変化

$$dG = -SdT + Vdp \quad (1.67)$$

と、2相平衡でのギブスの自由エネルギーが等しい条件、

$$-S_A dT + V_A dp = -S_B dT + V_B dp \quad (1.68)$$

より求まる。 dp/dT は $p-T$ 相図の曲線の傾きである。融解ではエントロピー変化は正であり、一般の金属の融解では体積が上昇するので、 $p-T$ 相図での傾きは正であり、圧力上昇にともなって融点は上昇する。水の場合は、体積変化は負であるので、圧力上昇にともなって融点は低下する。

1.3 2元系の相図

次に A-B という 2 種類の元素で構成される 2 元系の場合の状態図の求め方を見ていく。統計的な記述や計算値だけからでは理解しづらい熱力学的物理量 (特に自由エネルギー) が、状態図を通して視覚的に理解できる。

1.3.1 溶体モデル

純物質状態では温度・圧力が定まれば、自由エネルギーはある値をとる。2 元系で混合した状態では自由エネルギーは組成に依存した曲線となる。この状態を**溶体 (solution)**、特に固体の溶体を**固溶体 (solid solution)**と呼ぶ。溶体の自由エネルギーのモデルとして、もっとも簡単な単純平均の偏析極限からはじめて、混合のエントロピーを取り入れた理想溶体近似、混合のエントロピーを取り入れた正則溶体近似について順に見ていこう。

単相 A, B の自由エネルギーを G_A^0, G_B^0 としよう。A, B 原子が混合して 1 モルの溶体を作るとする。A, B 原子の組成を x_A, x_B とすると、自由エネルギーがこの二点を結んだ直線るとき、すなわち

$$G^0 = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 \quad (1.69)$$

は、2 相が完全に分離した状態とみなせる。このような状態は**偏析極限 (segregation limit)**と呼ばれる。自由エネルギー変化はここからのズレで測られる。

次に A, B 原子があらかじめ決まった格子位置にランダムに配置された場合のエントロピー変化を求めよう。これは状態数を数える前章での取り扱いのおおりで、 N 個のサイトに、A, B 原子 N_A, N_B 個を配置する場合の数は、

$$W = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (1.70)$$

で与えられる。スターリング (Stirling) の公式 ($\ln N! \sim N \ln N - N$) を使って、

$$\ln W = (N \ln N - N) - (N_A \ln N_A - N_A) - (N_B \ln N_B - N_B)$$

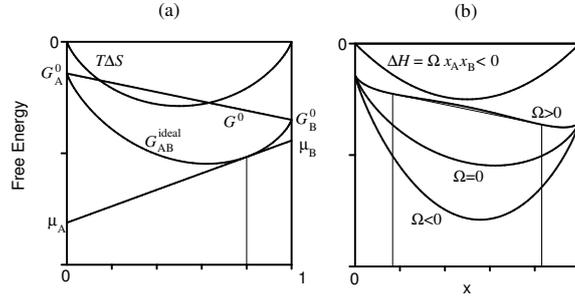


図 1.7 (a) 理想溶体, (b) 正則溶体近似モデルの組成-自由エネルギー図.

$$= (N_A + N_B) \ln N - N_A \ln N_A - N_B \ln N_B \quad (1.71)$$

となる. ここで $N = N_A + N_B$ とした. $x_A = N_A/N, x_B = N_B/N$ であるので, ボルツマンのエントロピーの関係を使って,

$$\Delta S = k_B \ln W = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.72)$$

が得られる. ここで N は 1 モルの格子数であるのでアボガドロ数に等しく, $R = k_B N$ で定義される気体定数を用いている. この項だけを取り入れた混合の自由エネルギーは

$$\Delta G = G_{AB} - G^0 = -T\Delta S = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.73)$$

となり, このような溶体を**理想溶体 (ideal solution)** という.

つぎに溶体の混合によるエンタルピー変化 ΔH を求めよう. 液体や固体などの凝集相では圧力項 (pV) はエネルギー項 (E) に比べて小さいので, $H = pV + E \sim E$ と考えてよい. 相互作用エネルギーが, もっとも単純な最近接原子対で決まると考える. すなわち A-A, B-B, A-B のそれぞれのボンドの種類で決定されるとする. 混合後のエネルギーは, $i-j$ のボンドの数を N_{ij} , ボンドのエネルギーを e_{ij} とすると

$$E_{AB} = N_{AA}e_{AA} + N_{BB}e_{BB} + N_{AB}e_{AB} \quad (1.74)$$

で表される. z を格子点に隣接する格子点の数, **配位数 (coordination number)**, とすると, A 原子のまわりに B 原子が配位する確率は zx_B である. A

原子は全体で Nx_A であるから, N_{AB} は Nzx_Ax_B となる. A-A および B-B ボンドの数はそれぞれ $N_{AA} = 1/2Nzx_A^2$, $N_{BB} = 1/2Nzx_B^2$ で与えられる. ここで $1/2$ は, おおのこのボンドを2度数えているからである. これらを上式に代入すると,

$$\begin{aligned} E_{AB} &= \frac{1}{2}Nzx_A^2e_{AA} + \frac{1}{2}Nzx_B^2e_{BB} + Nzx_Ax_Be_{AB} \\ &= \frac{1}{2}Nzx_A(1-x_B)e_{AA} + \frac{1}{2}Nzx_B(1-x_A)e_{BB} + Nzx_Ax_Be_{AB} \\ &= \frac{1}{2}Nzx_Ae_{AA} + \frac{1}{2}Nzx_Be_{BB} + Nzx_Ax_B \left(e_{AB} - \frac{e_{AA} + e_{BB}}{2} \right) \end{aligned} \quad (1.75)$$

となる. 最初の2項は偏析極限のエネルギーと等しいので, 混合によるエンタルピー変化は

$$\Delta H = Nz \left(e_{AB} - \frac{e_{AA} + e_{BB}}{2} \right) x_Ax_B = \Omega x_Ax_B \quad (1.76)$$

で求まる. この Ω を **相互作用パラメータ (interaction parameter)** という. 先程求めた, 理想溶体の混合のエンタルピー変化を合わせて, 混合の自由エネルギーは

$$G_m = x_A G_A^0 + x_B G_B^0 + \Omega x_Ax_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (1.77)$$

で与えられる. このような最近接原子対の結合エネルギーのみを考えたモデルを **正則溶体 (regular solution)** 近似という.

相互作用パラメータは混合が起こりやすいか, 起こりにくいかを決定する重要なパラメータである. $\Omega < 0$ では A-B ボンドの結合エネルギーは A-A ボンドと B-B ボンドの平均の結合エネルギーより低く, エネルギー的に安定である. したがって, A-B ボンドは引き寄せあつて, できるだけ多く作ろうとする. 一方, $\Omega > 0$ では逆の状況となり, A-B ボンドは反発しあつて, できるだけ分離する傾向がある. $\Omega = 0$ では混合のエンタルピー変化はゼロであり, 理想溶体近似となる.

より厳密なモデルとしては, ここで用いたエントロピー・エンタルピーを点近似・最近接相互作用でそれぞれ求める代わりに, 4, 8面体などのクラスターで求めるクラスター変分法が知られている.

1.3.2 現実の溶体の過剰自由エネルギーと活量

実在の溶体の混合の自由エネルギーと理想溶体のそれとの差を**過剰自由エネルギー (excess free energy)** と呼ぶ。正則溶体でのそれは

$$\Delta G_m^{\text{EX}} = \Delta G_m - \Delta G_m^{\text{ideal}} = \Omega x_A x_B \quad (1.78)$$

である。この場合には、過剰自由エネルギーは常に濃度に対して左右対称である。現実には Ω が濃度に依存するとして $\Omega = \Omega_0 + \Omega_1 x_B$ などにフィッティングさせる。これを準正則溶体 (sub-regular solution) 近似という。

1 モルあたりの液体の自由エネルギーと化学ポテンシャルの関係は

$$G^{\text{L}} = x_A \mu_A^{\text{L}} + x_B \mu_B^{\text{L}} \quad (1.79)$$

である。例えば、 $x = 0.4$ での A,B 成分の化学ポテンシャル $\mu_A^{\text{L}}, \mu_B^{\text{L}}$ は、その点で引いた接線の $x = 0$ と $x = 1$ での切片に対応している。

理想溶体の A 元素の部分モル化学ポテンシャルは、

$$\mu_A = G_A^0 + RT \ln x_A \quad (1.80)$$

で与えられる。

現実の化学ポテンシャルは理想溶体からのずれを考えて

$$\begin{aligned} \mu_A &= G_A^0 + RT \ln a_A \\ &= G_A^0 + RT \ln \gamma_A x_A \end{aligned} \quad (1.81)$$

と書ける。 a_A, γ_A をそれぞれ**活量 (activity)**、および**活量係数 (activity coefficient)** とよぶ。理想溶体では活量係数は 1 である。過剰自由エネルギーは活量係数をもちいて、

$$\Delta G_m^{\text{EX}} = RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B) \quad (1.82)$$

と書き表される。

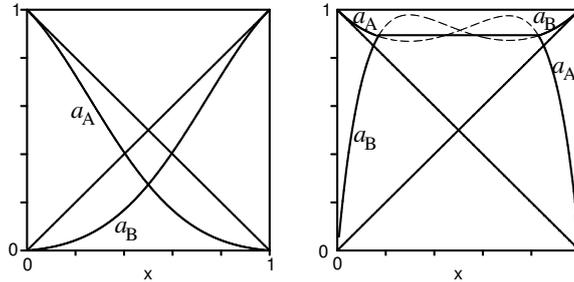


図 1.8 活量の組成依存性. 図 1.7(b) の正則溶体モデルに対応して, (a) $\Omega < 0$, (b) $\Omega > 0$. (b) 中の破線は非平衡領域での活量.

1.3.3 組成自由エネルギー図

前節までで、2元系の固相、あるいは液相の溶体の自由エネルギーが一定温度でどのような組成依存性をとるかを見た。ここでは、液相と固相の2相が存在する領域で温度によって組成自由エネルギー図がどのように変化し、2元系の状態図ができ上がるかを見ていこう。単純化のために、固相も全組成で単一相となる全率固溶体を仮定する。このような相から構成される状態図を全率固溶型とよぶ。

まず純成分 A の自由エネルギー変化を考える。図 1.4 あたりで議論したように融点 T_{fA} におけるエンタルピー変化は

$$\Delta H_{fA} = T_{fA} \Delta S_{fA} \quad (1.83)$$

と見積もられる。 T_{fA} 以下の温度では固相が安定であるが、その温度域まで液相の自由エネルギーを外挿すると、固相・液相の化学ポテンシャルの差は

$$\mu_A^{0L} - \mu_A^{0S} = \Delta H_{fA} - T \Delta S_{fA} \quad (1.84)$$

となる。今、固液2相の自由エネルギーの差の変化のみに興味があるので、固相の自由エネルギーを基準に考える。つまり、 $\mu_A^{0S}(T) = 0$ とする。すると、

$$\mu_A^{0L}(T) = \Delta H_{fA} - T \Delta S_{fA} \quad (1.85)$$

となる。純成分 B についても同様に

$$\mu_B^{0L}(T) = \Delta H_{fB} - T\Delta S_{fB} \quad (1.86)$$

が得られる。

ここで以下の計算を進めるうえで必要となる熱力学量をいくつか仮定する。純成分 A,B の融点を $T_{fA} = 1500K, T_{fB} = 1000K$ と仮定する。リチャーズの法則が成り立っているとすると、融解の潜熱は $\Delta H_{fA} = 12.47KJ/mol, \Delta H_{fB} = 8.31KJ/mol$ である。また 2 相は正則溶体近似の相互作用パラメータを $\Omega_L = \Omega_S = 0KJ/mol$, つまり理想溶体を仮定したモデルとする。

A-B2 元系において理想溶体の混合の自由エネルギー変化は (1.73) 式で与えられる。これを ΔG_m^S と表記すると、固溶体 1 モルのギブスの自由エネルギーは

$$G^S = x_A^S \mu_A^{0S} + x_B^S \mu_B^{0S} + \Delta G_m^S \quad (1.87)$$

で与えられる。同様に液相のそれも

$$G^L = x_A^L \mu_A^{0L} + x_B^L \mu_B^{0L} + \Delta G_m^L \quad (1.88)$$

となる。

$\mu_A^{0S}(T) = \mu_B^{0S}(T) = 0$ ととって各温度での固・液相の組成自由エネルギー曲線を求めると図 1.9 のようになる。(a) $T = 1500K$ では純組成 A で融点となり、液相と固相の自由エネルギーが一致している。他の組成域で液相の自由エネルギーが固相のそれよりも低く、液相が安定である。

温度が下がり (b) $T = 1300K$ では液相と固相の自由エネルギーは交差している。(c) はその部分を拡大した図。各成分の化学ポテンシャルが各相で等しいという平衡条件

$$\begin{aligned} \mu_A^S &= \mu_A^L \\ \mu_B^S &= \mu_B^L \end{aligned} \quad (1.89)$$

は、組成自由エネルギー図に当てはめた場合、2 相の間の共通接線で与えられる。したがって、共通接線の接点 p, q に挟まれた組成 a では、その組成の液相、固相の自由エネルギーは最安定ではない。自由エネルギーが最低の組み合わせは組成 p の固相と組成 q の液相とが共存した状態であり、固相と液相に分かれ

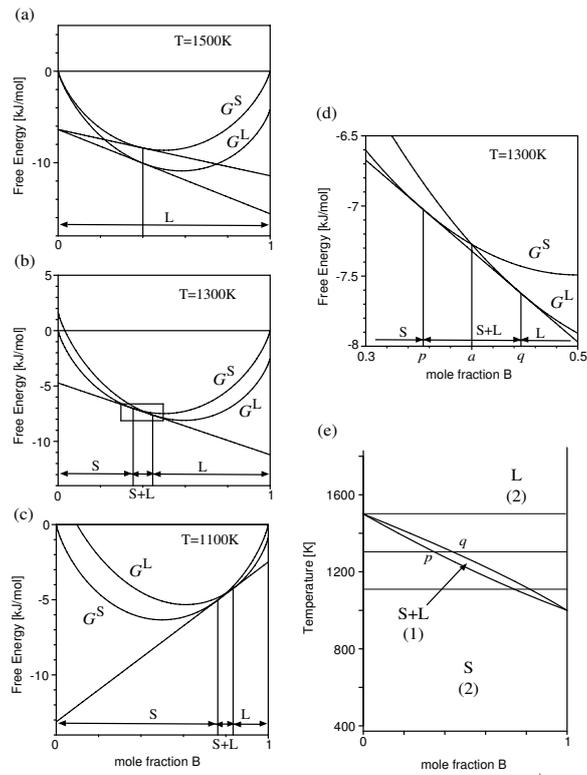


図 1.9 (a),(b),(c) 全率固溶型の組成自由エネルギー図. (d) は (b) の拡大図. (e) はこれらから求めた全率固溶型状態図. 記号は本文を参照.

る. 組成 p よりも低組成側では固相単相が安定であり, 組成 q よりも高組成側では液相単相が安定である.

温度がさらに下がると (c) のように, 接点は B 成分側に移動していき, 温度 $T = 1000\text{K}$ 以下では固相が全組成域で安定となる.

共通接線の接点, すなわち固液共存領域を温度に対してプロットすると図 1.9.(e) のようになる. 固相と固液共存領域との境界を**固相線 (solidus)**, 液体とのそれを**液相線 (liquidus)**と呼ぶ.

圧力一定の状態でのギブスの相律 $f = m - n + 1$ を使って, 系の自由度を見ておこう. 液相線と固相線に囲まれた領域では相の数 $m = 2$, 成分数 $n = 2$ であるので, 自由度 $f = 1$ となり例えば温度を決めると固相, 液相の組成は限定される. 一方, それ以外の領域では自由度 $f = 2$ であるので, 温度, 組成の両方を自由に取ることができる.

自由度が 1 の領域での各相の量 f_S, f_L と組成との関係は, 1.9.(d) に示したように,

$$f_S : f_L = \frac{q - a}{q - p} : \frac{a - p}{q - p} \quad (1.90)$$

となる. この関係を**てこの原理 (lever rule)**という.

1.3.4 2元系状態図の作成

前節の全率固溶型の状態図で取り上げた理想溶体をもう少し発展させて, 正則溶体近似で固相の相互作用パラメータが有限の場合 ($\Omega_S = 16.6\text{kJ/mol}$) を仮定する. これは固相が 2 相分離の傾向がある系に相当する. この場合の固相, 液相の組成自由エネルギー図の各温度での様子は図 1.10 のようになる. 2 相が共存する領域ではそれぞれの共存条件にしたがって, 接線が引かれている. 最低自由エネルギーにそって領域分けをおこない, 状態図を書くと図 1.10 のようになる. ここで数字はその領域での自由度を表している.

753K での組成自由エネルギー曲線は固相線の 2 点と液相線の 1 点が共通接線で結ばれている. この温度では 3 相が共存しており, その間の組成では $f = 0$ となり自由度は 0 である. これは, この 2 元系特有の不変点であり, その温度も組成も決まっている. このような液相から, 二つの固相が出る状態図を共晶

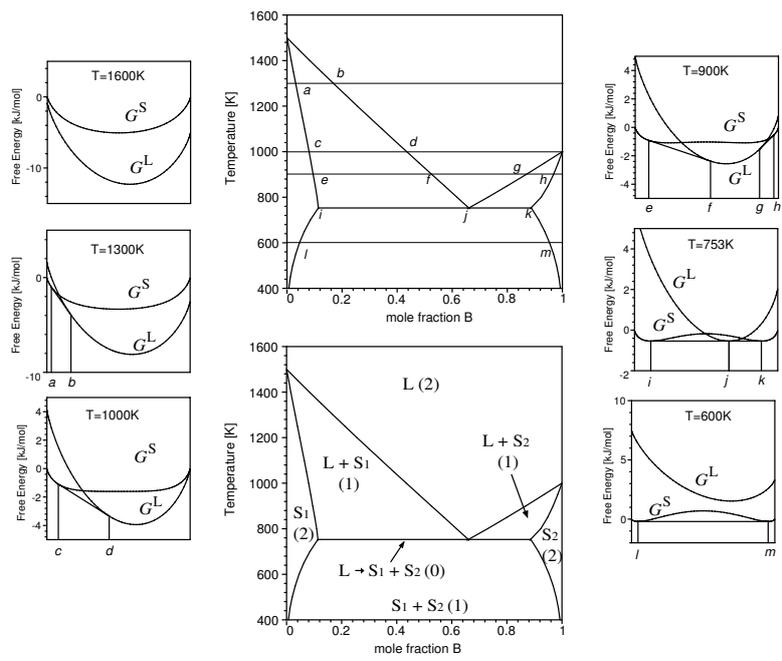


図 1.10 共晶型の組成自由エネルギー図と状態図. 図中の記号は本文を参照

型の状態図と呼び、この温度を**共晶温度 (eutectic temperature)**、液相の組成を**共晶組成 (eutectic composition)**という。またこの場合の固相の組成はそれぞれの相の**最大固溶限 (maximum solubility limit)**を示す。

液相、固相それぞれの相互作用パラメータを変えた場合の状態図の変化を図 1.11 に示した。このように相互作用パラメータの変化によって多様な状態図が描かれる。

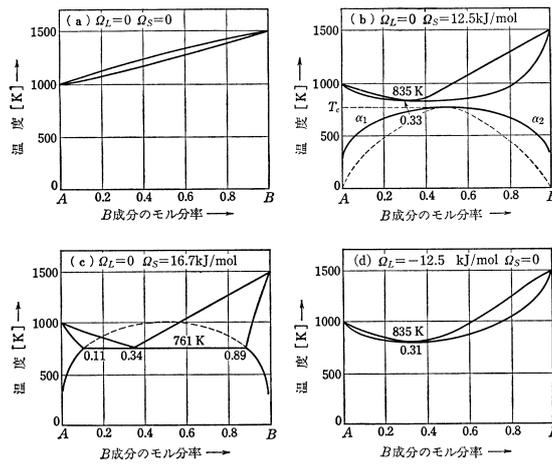


図 1.11 種々の型の状態図.

2

Appendix

2.1 高次元超球の超体積

ガウス関数 $\exp(-r^2)$ の N 次元における全空間にわたる積分,

$$\int \cdots \int e^{-r^2} dr^N = \left[\int e^{-x^2} dx \right] = \pi^{N/2} \quad (2.1)$$

を考えよう. 同じ積分を直交座標でなく極座標で考える. 半径 R の N 次元超球の超体積を, $C_N R^N$ としよう. すると半径 R の $N-1$ 次元超球の表面積は $NC_N R^{N-1}$ であるから, この積分は

$$\pi^{N/2} = \int \cdots \int e^{-r^2} dr^N = \int NC_N r^{N-1} e^{-r^2} dr = \frac{NC_N}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right) \quad (2.2)$$

となる. ここで Γ はガンマ関数 $\Gamma(n+1) = n!$ である. この結果を C_N に使
うと,

$$C_N = \frac{2\pi^{N/2}}{N\Gamma(N/2)} \quad (2.3)$$

となり, N 次元超球の超体積は次式のようにになる.

$$V_N = C_N R^N = \frac{2(\pi R^2)^{N/2}}{N\Gamma(N/2)} \quad (2.4)$$

2.2 $\ln W$ のより自然な導入

場合の数 W を微分するとき, なぜ $\ln W$ にして計算する必要があるのか作
為的に感じてしまった. より自然な導出が^{§2, 宮下 p.69} にあったので紹介しておく.

要は

$$\frac{d \ln W(E)}{dE} = \frac{\frac{d}{dE} W(E)}{W(E)} \quad (2.5)$$

という、規格化定数を微分の内部に取り入れる常とう手段の、対数微分を使っている事である。

全系がエネルギー E を持つ場合のすべての状態数を $W(E)$ とすると、エネルギーが E_1, E_2 に分かれている確率 $P(E_1)$ は等重率の原理により状態数に比例して、

$$P(E_1) = \frac{W_1(E_1)W_2(E_2)}{W(E)} \quad (2.6)$$

となる。ここで確率は本文中のように比例するのではなく、等号で書かれていることに注意。最大の確率で実現される E_1 の値はこの確率が最大のものである。つまり、その E_1 の値で $P(E_1)$ は停留値をとることにより

$$\frac{d}{dE_1} P(E_1) = \frac{\frac{d}{dE_1} W_1(E_1)W_2(E_2)}{W(E)} + \frac{W_1(E_1)\frac{d}{dE_1} W_2(E_2)}{W(E)} = 0 \quad (2.7)$$

この関係を $E = E_1 + E_2, dE_2 = -dE_1$ を使って整理すると

$$\frac{\frac{d}{dE_1} W_1(E_1)}{\frac{W(E)}{W_2(E_2)}} = \frac{\frac{d}{dE_2} W_2(E_2)}{\frac{W(E)}{W_1(E_1)}} \quad (2.8)$$

となる。 $W(E)$ はそれこそやたらと多くの場合の数を含んでいるが、 W_1, W_2 の場合の数もその中に含まれているので、

$$W(E) = W_{\text{exclude } W_1, W_2} W_1(E_1)W_2(E_2) \quad (2.9)$$

となり、先の式は

$$\frac{\frac{d}{dE_1} W_1(E_1)}{W_1(E_1)} = \frac{\frac{d}{dE_2} W_2(E_2)}{W_2(E_2)} \quad (2.10)$$

と導かれる。これより対数微分が自然な表現であることが分かる。

2.3 状態和とトレース

状態に対する和というのが出てきたが、量子力学的な系では離散的なエネルギー準位を考えるので、和の意味には問題がない。 $|i\rangle$ をエネルギー固有値

E_i のエネルギー固有状態とする。ここで \hat{H} を量子力学的なハミルトニアン演算子とし、量子力学的な演算子 $\exp(-\hat{H}/k_B T)$ の状態 $|i\rangle$ に関する期待値 $\langle i | \exp(-\hat{H}/k_B T) | i \rangle$ を取ってみる。エネルギー固有状態 $|i\rangle$ はこの演算子の固有状態でもあるから、

$$\sum_i \langle i | \exp(-\hat{H}/k_B T) | i \rangle = \sum_i \langle i | \exp(-E_i/k_B T) | i \rangle = Z \quad (2.11)$$

である。すなわち分配関数の定義式の右辺は、演算子 $\exp(-\hat{H}/k_B T)$ に対応した行列の対角成分に関する和とみなすことが出来る。行列の対角成分に関する和はトレース (trace) と呼ばれるもので、状態和をとる操作もしばしばトレースと呼ばれ、(2.11) 式は

$$Z = \text{Tre}^{-\hat{H}/k_B T} = \text{Tre}^{-E/k_B T} \quad (2.12)$$

などと記される。トレースは基底の変換に対して不変量であるため、状態 $|i\rangle$ としてエネルギー固有状態を取る必要はなく、任意の完全系について状態の和を取ればよい。

2.4 Lagrange mutliplier

ギブスの正準集団は、対象系のたくさんの複製、つまり同じ組成、体積だが、それぞれのエネルギーは全エネルギー E_T が一定という拘束の下で揺らげるようなものを考える。もし集団の全粒子数 N_T が十分に多ければ定常状態となる。定常状態で、特定のエネルギー E_i をもつ状態 i の集団のメンバー数を N_i としてそのもってもらいたい場合の数を求めよう。

この問題を扱うには Lagrange の未定係数法がよい。 x_0, x_1, \dots, x_n を独立変数とし、拘束条件

$$g(x_0, x_1, \dots, x_n) = 0 \quad (2.13)$$

の下で $f(x_0, x_1, \dots, x_n)$ の極値を求める問題を考える。Lagrange の未定係数 α を用いると、

$$F = f(x_0, x_1, \dots, x_n) + \alpha g(x_0, x_1, \dots, x_n) \quad (2.14)$$

を極値とする問題におきかえられる。これは

$$\frac{\partial F}{\partial x_0} = \frac{\partial F}{\partial x_1} = \dots = \frac{\partial F}{\partial x_n} = 0 \quad (2.15)$$

を解くことで F の極値を与える x_0, x_1, \dots, x_n が求まる。条件式が 2 個あるときは

$$F = f(x_0, x_1) + \alpha g_1(x_0, x_1, \dots, x_n) + \beta g_2(x_0, x_1, \dots, x_n) \quad (2.16)$$

とすればよい。

正準集合では

$$\begin{aligned} N_T - \sum N_i &= 0 \\ E_T - \sum E_i N_i &= 0 \end{aligned} \quad (2.17)$$

の拘束条件の下で、場合の数

$$W = \frac{N_T!}{N_0! N_1! \dots N_n!} \quad (2.18)$$

を最大にする N_0, N_1, \dots の組を求める。

$\ln W$ に Lagrange の未定係数法を適用して、 N_i を変数として、

$$F = \ln W + \alpha \left(N_T - \sum N_i \right) + \beta \left(E_T - \sum E_i N_i \right) \quad (2.19)$$

を定義する。 N_i の偏微分

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} - \alpha - \beta E_i = 0 \quad (2.20)$$

を満足する N_0, N_1, \dots を求めればよい。ここで N が大きい場合のスターリングの近似式

$$\ln N! \sim N \ln N - N \quad (2.21)$$

を用いると

$$\begin{aligned}
 \ln W &= \ln \left(\frac{N_T!}{N_0!N_1!\dots N_n!} \right) = \ln N_T! - \sum \ln N_i! \\
 &\sim (N_T \ln N_T - N_T) - \sum (N_i \ln N_i - N_i) \\
 &= N_T \ln N_T - \sum N_i \ln N_i
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

となる。これより

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_j} = - \sum \frac{\partial N_i \ln N_i}{\partial N_j} = - \ln N_j - 1 \sim - \ln N_j \tag{2.23}$$

が導かれる。これを (2.20) 式に代入すると

$$- \ln N_i - \alpha - \beta E_i = 0 \tag{2.24}$$

がすべての i で成り立つ必要がある。状態 i の特定のメンバーを見つける確率 P_i を計算すると

$$P_i = \frac{N_i}{N_T} = \exp(-\beta E_i) \tag{2.25}$$

であり、微視的なエネルギー状態にわたる確率分布は指数関数的であるというギブスの主張と一致する。

2.5 大正準集団

さらに化学ポテンシャルのもう一つの重要な定義を導いておこう。ヘルムホルツ F を温度、体積、粒子数の関数とすると、

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN \tag{2.26}$$

となる。この dF に $E = F + TS$ の全微分を入れると

$$dE = -TdS - pdV + \mu dN \tag{2.27}$$

となる。これより化学ポテンシャルとエントロピーの関係

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T} \tag{2.28}$$

が得られる.

それでは粒子数が変動する場合の集団の分配関数を求めよう. これは正準集団を導いたやり方とほぼ同じである. 二つの系 I と II を考え, この間でエネルギー E と粒子 N とがやり取りされる. 注目する系 (II) が微視的状态 i に見いだされる確率を P_i とする. 孤立系に対する等重率の原理が成り立っていることに注意すれば, 結局 P_i はこの $W_I(E_I)$ に比例するので, エネルギー一定, 粒子数一定の条件を使って,

$$P_i \propto W_I(E_i, N_i) = W_{II}(E_T - E_i, N_T - N_i) \quad (2.29)$$

となる. 両辺の対数をとると,

$$\ln P_i = \ln W_{II}(E_T - E_i, N_T - N_i) + \text{const} \quad (2.30)$$

ところで熱浴 (I) は系 (II) より十分大きいとしたので, $E_T \gg E_{II}, N_T \gg N_{II}$ である. そこで $\ln W_{II}$ をテイラー展開すると,

$$\begin{aligned} \ln W_{II}(E_T - E_i, N_T - N_i) &\simeq \ln W_{II}(E_T, N_T) \\ &\quad - \frac{\partial \ln W_{II}(E_T, N_T)}{\partial E} E - \frac{\partial \ln W_{II}(E_T, N_T)}{\partial N} N \end{aligned} \quad (2.31)$$

を得る. 平衡状態ではそれぞれの温度, 化学ポテンシャルが等しいので, ボルツマンのエントロピー, 化学ポテンシャルをもちいて

$$P_i \propto \exp \left[-\frac{E - \mu N}{k_B T} \right] \quad (2.32)$$

を得る. 規格化定数を Ξ とすると, 確率は,

$$P_i = \frac{1}{\Xi} \exp \left(-\frac{E_i - \mu N_i}{k_B T} \right) \quad (2.33)$$

$$\Xi = \sum_i \exp \left(-\frac{E_i - \mu N}{k_B T} \right) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i[N]} \exp \left(-\frac{E_i(N) - \mu N}{k_B T} \right) \quad (2.34)$$

となる. この和は大正準分配関数と呼ばれる.