7

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態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，

$$S = k_\mathrm{B} \ln W \tag{7.1}$$

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 $\exp(-E_i/k_\mathrm{B}T)$ 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．先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．

7.1　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

$$E = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m} \tag{7.2}$$

であると考える．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

$$\Delta q \ \Delta p > h \tag{7.3}$$

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．

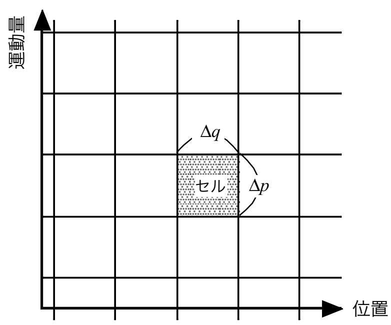

図 7.1　位相空間の微小なメッシュによる分割．

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

$$W = \frac{1}{N!}\left(\frac{1}{h^3}\right)^N \int \mathrm{d}q^N \int \mathrm{d}p^N = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{h^3}\right)^N \int \mathrm{d}p^N \tag{7.4}$$

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

$$N(E+\Delta E) - N(E) \simeq \frac{\mathrm{d}N(E)}{\mathrm{d}E}\Delta E \tag{7.5}$$

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

$$V_N = \frac{2(\pi R^2)^{N/2}}{N\Gamma(N/2)} \tag{7.6}$$

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

$$V_{3N} = \frac{2(2\pi mE)^{3N/2}}{3N\Gamma(3N/2)} \tag{7.7}$$

が得られ，このエネルギー微分を (7.4) 式に代入すると状態数は

$$W = \frac{1}{N!}\left(\frac{V}{h^3}\right)^N \frac{(2\pi m)^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)} E^{\frac{3N}{2}-1} \tag{7.8}$$

で求まる．

7.2 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 ($E_{\mathrm{T}} = E_{\mathrm{I}} + E_{\mathrm{II}}$) 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 $W(E_{\mathrm{T}})$，系 I がエネル

ギー E_{I} をもつ場合の状態数 $W_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})$，そして系 II がエネルギー E_{II} をもつ場合の状態数を $W_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{T}}-E_{\mathrm{I}})$ とする．エネルギーが E_{I}，E_{II} に分かれている確率 $P(E_{\mathrm{I}})$ は，等重率の原理により状態数に比例して

$$P(E_{\mathrm{I}})=\frac{W_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})W_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{T}}-E_{\mathrm{I}})}{W(E_{\mathrm{T}})} \tag{7.9}$$

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 $P(E_{\mathrm{I}})$ が極大になればよい．したがって，

$$\frac{\mathrm{d}P(E_{\mathrm{I}})}{\mathrm{d}E_{\mathrm{I}}}=\frac{\mathrm{d}W_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})}{\mathrm{d}E_{\mathrm{I}}}\frac{W_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{T}}-E_{\mathrm{I}})}{W(E_{\mathrm{T}})}+\frac{\mathrm{d}W_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{T}}-E_{\mathrm{I}})}{\mathrm{d}E_{\mathrm{I}}}\frac{W_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})}{W(E_{\mathrm{T}})}=0. \tag{7.10}$$

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

$$\frac{1}{W_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})}\frac{\mathrm{d}W_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})}{\mathrm{d}E_{\mathrm{I}}}=\frac{1}{W_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}})}\frac{\mathrm{d}W_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}})}{\mathrm{d}E_{\mathrm{II}}} \tag{7.11}$$

あるいは

$$\frac{\mathrm{d}\ln W_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})}{\mathrm{d}E_{\mathrm{I}}}=\frac{\mathrm{d}\ln W_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}})}{\mathrm{d}E_{\mathrm{II}}} \tag{7.12}$$

である．先程求めた理想気体の状態の数を代入すると

$$\frac{\mathrm{d}\ln W_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}})}{\mathrm{d}E_{\mathrm{II}}}=\frac{3N_{\mathrm{I}}}{2E_{\mathrm{I}}}=\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T} \tag{7.13}$$

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 $E/N=3/2\ k_{\mathrm{B}}T$ を用いた．

マクロな熱力学で得られている温度の定義

$$\frac{\partial S}{\partial E}=\frac{1}{T} \tag{7.14}$$

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

$$\mathrm{d}\ln W=\mathrm{d}\left(\frac{S}{k_{\mathrm{B}}}\right) \tag{7.15}$$

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

$$S=k_{\mathrm{B}}\ln W \tag{7.16}$$

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．

7.3 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 $\exp(-E_i/k_{\mathrm{B}}T)$ 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

$$P(E_{\mathrm{I}} + E_{\mathrm{II}}) \propto P(E_{\mathrm{I}})P(E_{\mathrm{II}}) \tag{7.17}$$

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 $E_{\mathrm{T}} = E_{\mathrm{I}} + E_{\mathrm{II}}$ 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 $W_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}})$ としよう．すると対象系が $E_{\mathrm{I}} = E_i$ 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ので，P_i は

$$P_i = \frac{W_i(E_i)W_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{T}} - E_i)}{W(E_{\mathrm{T}})}. \tag{7.18}$$

これは (7.9) 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

$$P_i \propto W_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{T}} - E_i) \tag{7.19}$$

となる．両辺の対数をとると，

$$\ln P_i = \ln W_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{T}} - E_i) + \mathrm{const} \tag{7.20}$$

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 $E_{\mathrm{T}} >> E_i$ である．そこで $\ln W_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{T}} - E_i)$

をテイラー展開し，最初の 2 項を残すと

$$\ln W_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{T}} - E_i) \simeq \ln W_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{T}}) - \frac{\mathrm{d} \ln W_{\mathrm{II}}(E)}{\mathrm{d}E} E_i \tag{7.21}$$

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 (7.13) 式をもちいて

$$P_i \propto \exp\left[-\frac{\mathrm{d} \ln W_{\mathrm{II}}(E)}{\mathrm{d}E} E_i\right] = \exp\left(-\frac{E_i}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{7.22}$$

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，

$$P_i = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_i}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{7.23}$$

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{7.24}$$

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．

7.4 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

$$\frac{\mathrm{d} \ln Z}{\mathrm{d}T} = \frac{\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T^2} \sum E_i e^{-E_i/k_{\mathrm{B}}T}}{\sum e^{-E_i/k_{\mathrm{B}}T}} = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T^2} \langle E \rangle \tag{7.25}$$

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

$$F = E - TS \tag{7.26}$$

である．F/T の全微分式は

$$\mathrm{d}\left(\frac{F}{T}\right) = \mathrm{d}\left(\frac{E}{T}\right) - \mathrm{d}S$$
$$= -\frac{E}{T^2}\mathrm{d}T + \frac{1}{T}\mathrm{d}E - \mathrm{d}S \tag{7.27}$$

である．これに

$$\mathrm{d}E = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \tag{7.28}$$

を代入すれば

$$\mathrm{d}\left(\frac{F}{T}\right) = -\frac{E}{T^2}\mathrm{d}T - \frac{p}{T}\mathrm{d}V \tag{7.29}$$

と求められる．これより関係式

$$E = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\left.\left(\frac{F}{T}\right)\right|_V \tag{7.30}$$

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 (7.25) 式とを比較すると

$$F = -k_{\mathrm{B}}T\ln Z \tag{7.31}$$

あるいは

$$Z = \mathrm{e}^{-F/k_{\mathrm{B}}T} \tag{7.32}$$

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

$$\left\langle (E - \langle E\rangle)^2\right\rangle = \left\langle E^2\right\rangle - \langle E\rangle^2$$
$$= \frac{1}{Z}\sum E_i^2 e^{-E_i/k_{\mathrm{B}}T} - \left(\frac{1}{Z}\sum E_i e^{-E_i/k_{\mathrm{B}}T}\right)^2 \tag{7.33}$$

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

$$\frac{\mathrm{d}\bar{E}}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\frac{\sum E_i e^{-E_i/k_{\mathrm{B}}T}}{Z}$$
$$= \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T^2}\left\{\frac{1}{Z}\sum E_i^2 e^{-E_i/k_{\mathrm{B}}T} - \left(\frac{1}{Z}\sum E_i e^{-E_i/k_{\mathrm{B}}T}\right)^2\right\} \tag{7.34}$$

を得るが，比較すれば分かる通り，

$$\frac{\mathrm{d}\bar{E}}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{k_{\mathrm{B}}T^2}\left\langle (E - \langle E \rangle)^2 \right\rangle \tag{7.35}$$

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．(7.35) 式から分かる通り比熱は必ず正の値を取る．

7.5 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 7.2 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．

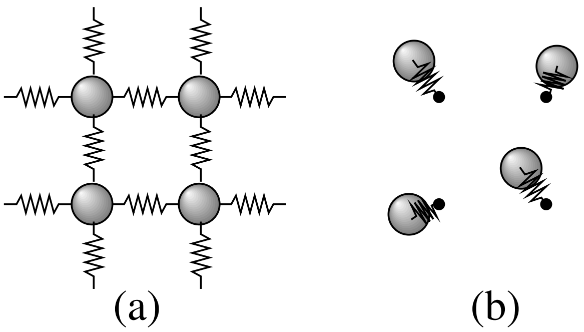

図 7.2 (a) ばねモデルと (b) アインシュタインモデル．

一つの調和振動子のエネルギーは，量子力学から

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \tag{7.36}$$

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

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega \tag{7.37}$$

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

$$Z = \sum_{n_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{n_{3N}=0}^{\infty} e^{-\frac{E_{n_i}}{k_\mathrm{B}T}} = \left[\sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-(n_i+1/2)\frac{\hbar\omega}{k_\mathrm{B}T}} \right]^{3N} \tag{7.38}$$

となる．ここで等比級数の無限和の公式

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x} \tag{7.39}$$

を使えば，

$$Z = \left(\frac{\mathrm{e}^{-\hbar\omega/2k_\mathrm{B}T}}{1-\mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_\mathrm{B}T}} \right)^{3N} \tag{7.40}$$

と計算できる．これからヘルムホルツ自由エネルギーは (7.31) 式に代入して

$$F = -k_\mathrm{B}T \ln Z = -3k_\mathrm{B}TN \ln \left(\frac{\mathrm{e}^{-\hbar\omega/2k_\mathrm{B}T}}{1-\mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_\mathrm{B}T}} \right) \tag{7.41}$$

で求まる．エネルギー，比熱なども (7.25)，(7.35) 式を通じて

$$E = k_\mathrm{B}T^2 \frac{\mathrm{d}\ln Z}{\mathrm{d}T} = 3N\frac{\hbar\omega}{2}\frac{1+\mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_\mathrm{B}T}}{1-\mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_\mathrm{B}T}} \tag{7.42}$$

$$C = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T} = 3Nk_\mathrm{B} \left(\frac{\hbar\omega}{k_\mathrm{B}T} \right)^2 \frac{\mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_\mathrm{B}T}}{\left(1-\mathrm{e}^{-\hbar\omega/k_\mathrm{B}T}\right)^2} \tag{7.43}$$

となる．これらの関数の温度依存性を図 7.3 に示した．

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

$$C_V \simeq 3N_\mathrm{A}k_\mathrm{B} = 3R \tag{7.44}$$

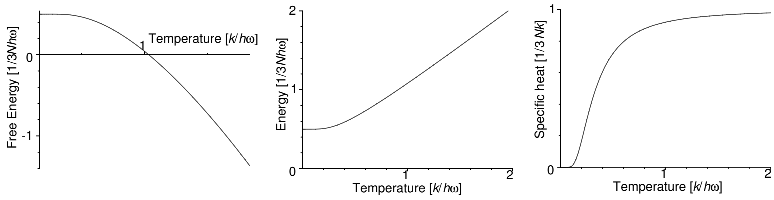

図 7.3　アインシュタイン模型に基づく各熱力学関数の温度依存性.

となり，古典極限でよく知られた**デューロン・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．

7.6　お　ま　け

7.6.1　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，

$$\int \cdots \int e^{-r^2} dr^N = \left[\int e^{-x^2} dx \right] = \pi^{N/2} \tag{7.45}$$

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

$$\pi^{N/2} = \int \cdots \int e^{-r^2} dr^N = \int NC_N r^{N-1} e^{-r^2} dr = \frac{NC_N}{2} \Gamma\left(\frac{N}{2}\right) \tag{7.46}$$

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，

$$C_N = \frac{2\pi^{N/2}}{N\Gamma(N/2)} \tag{7.47}$$

となり，N 次元超球の超体積は次式のようになる．

$$V_N = C_N R^N = \frac{2(\pi R^2)^{N/2}}{N\Gamma(N/2)} \tag{7.48}$$

7.6.2 $\ln W$ 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[?, 宮下 p.69] にあったので紹介しておく．要は

$$\frac{\mathrm{d}\ln W(E)}{\mathrm{d}E} = \frac{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E}W(E)}{W(E)} \tag{7.49}$$

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，

$$P(E_1) = \frac{W_1(E_1)W_2(E_2)}{W(E)} \tag{7.50}$$

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

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}P(E_1) = \frac{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}W_1(E_1)W_2(E_2)}{W(E)} + \frac{W_1(E_1)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}W_2(E_2)}{W(E)} = 0 \tag{7.51}$$

この関係を $E = E_1 + E_2, \mathrm{d}E_2 = -\mathrm{d}E_1$ を使って整理すると

$$\frac{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}W_1(E_1)}{\frac{W(E)}{W_2(E_2)}} = \frac{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_2}W_2(E_2)}{\frac{W(E)}{W_1(E_1)}} \tag{7.52}$$

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，

$$W(E) = W_{\mathrm{exclude W_1,W_2}} W_1(E_1)W_2(E_2) \tag{7.53}$$

となり，先の式は

$$\frac{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_1}W_1(E_1)}{W_1(E_1)} = \frac{\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}E_2}W_2(E_2)}{W_2(E_2)} \tag{7.54}$$

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．

7.6.3 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 $\exp\left(-\hat{H}/k_{\rm B}T\right)$ の状態 $|i\rangle$ に関する期待値 $\langle i|\exp\left(-\hat{H}/k_{\rm B}T\right)|i\rangle$ 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，

$$\sum_i \langle i|\exp\left(-\hat{H}/k_{\rm B}T\right)|i\rangle = \sum_i \langle i|\exp\left(-E_i/k_{\rm B}T\right)|i\rangle = Z \qquad (7.55)$$

である．すなわち分配関数の定義式の右辺は，演算子 $\exp\left(-\hat{H}/k_{\rm B}T\right)$ 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，(7.55) 式は

$$Z = {\rm Tr}e^{-\hat{H}/k_{\rm B}T} = {\rm Tr}e^{-E/k_{\rm B}T} \qquad (7.56)$$

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．

7.6.4 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 $E_{\rm T}$ 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 $N_{\rm T}$ 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 としてそのもっともらし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．$x_0, x_1, \ldots, x_n$ を独立変数とし，拘束条件

$$g(x_0, x_1, \ldots, x_n) = 0 \qquad (7.57)$$

の下で $f(x_0, x_1, \ldots, x_n)$ 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，

$$F = f(x_0, x_1 \cdots, x_n) + \alpha g(x_0, x_1, \cdots, x_n) \tag{7.58}$$

を極値とする問題におきかえられる．これは

$$\frac{\partial F}{\partial x_0} = \frac{\partial F}{\partial x_1} = \cdots = \frac{\partial F}{\partial x_n} = 0 \tag{7.59}$$

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

$$F = f(x_0, x_1) + \alpha g_1(x_0, x_1, \cdots, x_n) + \beta g_2(x_0, x_1, \cdots, x_n) \tag{7.60}$$

とすればよい．

正準集合では

$$\begin{aligned} N_{\mathrm{T}} - \sum N_i = 0 \\ E_{\mathrm{T}} - \sum E_i N_i = 0 \end{aligned} \tag{7.61}$$

の拘束条件の下で，場合の数

$$W = \frac{N_{\mathrm{T}}!}{N_0! N_1! \ldots N_n!} \tag{7.62}$$

を最大にする $N_0, N_1, \ldots$ 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，

$$F = \ln W + \alpha \left(N_{\mathrm{T}} - \sum N_i \right) + \beta \left(E_{\mathrm{T}} - \sum E_i N_i \right) \tag{7.63}$$

を定義する．N_i の偏微分

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_i} - \alpha - \beta E_i = 0 \tag{7.64}$$

を満足する $N_0, N_1, \ldots$ 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

$$\ln N! \sim N \ln N - N \tag{7.65}$$

を用いると

$$
\begin{aligned}
\ln W &= \ln\left(\frac{N_{\mathrm{T}}!}{N_0!N_1!\dots N_n!}\right) = \ln N! - \sum \ln N_i! \\
&\sim (N_{\mathrm{T}}\ln N_{\mathrm{T}} - N_{\mathrm{T}}) - \sum (N_i \ln N_i - N_i) \\
&= N_{\mathrm{T}}\ln N_{\mathrm{T}} - \sum N_i \ln N_i \qquad (7.66)
\end{aligned}
$$

となる．これより

$$
\frac{\partial \ln W}{\partial N_j} = -\sum \frac{\partial N_i \ln N_i}{\partial N_j} = -\ln N_j - 1 \sim -\ln N_j \qquad (7.67)
$$

が導かれる．これを (7.64) 式に代入すると

$$
-\ln N_i - \alpha - \beta E_i = 0 \qquad (7.68)
$$

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

$$
P_i = \frac{N_i}{N_{\mathrm{T}}} = \exp(-\beta E_i) \qquad (7.69)
$$

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．

7.6.5　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，

$$
dF = -SdT - pdV + \mu dN \qquad (7.70)
$$

となる．この dF に $E = F + TS$ の全微分を入れると

$$
dE = -TdS - pdV + \mu dN \qquad (7.71)
$$

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

$$
\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T} \qquad (7.72)
$$

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) が微視的状態 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 $W_{\rm I}(E_{\rm I})$ 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，

$$P_i \propto W_{\rm I}(E_i, N_i) = W_{\rm II}(E_{\rm T} - E_i, N_{\rm T} - N_i) \tag{7.73}$$

となる．両辺の対数をとると，

$$\ln P_i = \ln W_{\rm II}(E_{\rm T} - E_i, N_{\rm T} - N_i) + {\rm const} \tag{7.74}$$

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

$$\begin{aligned}\ln W_{\rm II}(E_{\rm T} - E_i, N_{\rm T} - N_i) \simeq & \ln W_{\rm II}(E_{\rm T}, N_{\rm T}) \\ & - \frac{\partial \ln W_{\rm II}(E_{\rm T}, N_{\rm T})}{\partial E} E - \frac{\partial \ln W_{\rm II}(E_{\rm T}, N_{\rm T})}{\partial N} N\end{aligned} \tag{7.75}$$

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

$$P_i \propto \exp\left[-\frac{E - \mu N}{k_{\rm B}T}\right] \tag{7.76}$$

を得る．規格化定数を Ξ とすると，確率は，

$$P_i = \frac{1}{\Xi} \exp\left(-\frac{E_i - \mu N_i}{k_{\rm B}T}\right) \tag{7.77}$$

$$\Xi = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i - \mu N}{k_{\rm B}T}\right) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{i[N]} \exp\left(-\frac{E_i(N) - \mu N}{k_{\rm B}T}\right) \tag{7.78}$$

となる．この和は大正準分配関数と呼ばれる．