第 1 章　統計物理学的状態

v.0.1 © (2015/12/08) Minoru Suzuki

1.1　はじめに

熱力学で扱われる熱という概念を初めて正しく指摘した人はルートヴィヒ・ボルツマン (Ludwig Boltzmann) である．それまでは熱素と呼ばれる仮想的な概念を用いて熱的なふるまいが説明されていた．しかし，これには実体が全くなかったのである．一方，ジュールの実験で熱が力学的なエネルギーと等価であることが知られ，実証にはまだ時間を要したものの，ドルトン以来の原子という概念が少しずつ科学者に受け入れられつつあった 19 世紀後半にあって，熱を原子という概念を用いて力学的に説明したいと考えることは不思議ではない．むしろ，そう考えることが今では自然である．ボルツマンがこのような考えを最初に提唱した「原子論」は，しかしながら，当時多くの科学者から攻撃的な批判を受けることとなった．特に，決定論である力学による原子の扱いに立脚していながら，確率という概念を用いることに対してはマッハを中心に多くの学者に激しく批判され，統計物理学 (statistical physics) の創始者ボルツマンとしてみればはなはだつらい門出となった [1, 2]．

ボルツマンの仕事はイギリスで活躍したマックスウェル (J. C. Maxwell) の理論とも合致し，徐々に受け入れられてギッブス (J. W. Gibbs) により統計物理学の基礎として完成されるのであるが，それはボルツマンの非業の死の後であった．しかしながら，ボルツマンの創始した統計物理学は，その後大きく発展して，量子力学と並び現代物理学の 2 本の柱となり，現在でも多くの研究者が取り組む発展しつつある学問となっている．

このような統計物理学誕生期の簡単な歴史を知ることだけでも，統計物理学が対象とする分野や手法が少し見えてくるように思われる．統計物理学は，原子などの粒子の力学的性質，場合によっては量子力学的性質をもとに，それを大量に含む巨視的な系の物理的性質を導き出す学問である．手法としては，特徴的なことに，大量の粒子に関する計算や集計をする代わりに，確率という概念を導入して分布関数を用いが，そこから，統計という名前がついている．この分布関数を導き出すところが統計物理学の基礎の重要な部分である．この章はそのための概念的な準備の部分である．

この章では，微視的状態，等重率の原理，およびアンサンブルという重要な概念が初めて出てくる．確率という概念を確実に定義し理解するためには，微視的状態という概念を明解に定義しておく必要がある．微視的状態を定義するためには，個々の粒子のエネルギーや運動状態を識別することが必要である．このような物理量は，古典的な場合には連続量として扱われ，量子力学的には離散的な量として扱われる．両方の扱いとも可能でお互い矛盾しないのであるが，説明における取り上げ方には教科書や専門書によってまちまちである．本書では，統計物理学における確率という概念の出発点における定義を明確にするために，量子力学的な離散的値を用いることにする．(ただし，量子力学を理解しておかなければならないというわけではない．)

等重率の原理は統計物理学が前提とするほぼ唯一の仮説である．仮説とはいうものの，等重率の原理を基礎として成り立っている理論に現実の実験結果と合致しない結果は見られない．この点に根拠を置いて，統計物理学は各種の分布関数を導いている．それぞれの分布関数はそれが成り立つ統計物理学的な集合が異なる．まえがきでも触れたことであるが，統計物理学では熱的，統計物理学的な平衡を表す物理定数を導入することによって，より一般的な分布関数を導くことにより，統計物理学自体の一般化と普遍化を達成してきた．本書ではその部分を全体の主要な骨格として叙述している．このような骨格を理解できれば，統計物理学の基礎のみならず，他の学問においても骨格を把握するのに自在となって，理解と応用に極めて有用である．

統計物理学が対象とする状態は上記のような定義が明確であるような多数個の粒子からなる系であって，これを統計力学的状態という．本書で述べるような，分布関数の拡張に必要となる平衡状態を表す物理量もこのような統計物理学的状態を定義することになり，拡張された統計物理学的状態と考えることができる．

1.2　統計物理学の対象

統計物理学が対象とするのは，巨視的な数の粒子を含む系である．系 (system) とは一定の特徴を持った粒子の集合体を言う．粒子数はアボガドロ数 6.02×10^{23} のオーダーと考えれば良い．したがって，この数は通常の計数作業でできる範囲を大幅に逸脱している．例えば，現在のパーソナルコンピュータ (PC) を使っても，計数するだけでも優に 300 万年を超える（章末問題 1）．つまり，このような巨視的な系では粒子の計数ですら実質的に不可能というである．では，どうすればよいのだろうか．

この問題の結論を示す前に次のような問題を考えてみよう．まず，最初に粒子数が N の系があって，全ての粒子のエネルギーが $\mathscr{E}$ であるとする[1]．その時，全体のエネルギー E はどのように表されるか．結果は次のとおりである．

$$E = \sum_{i=1}^{N} \mathscr{E} = N\mathscr{E} \tag{1.1}$$

この問題とその解は極めて明解である．

それでは次のような問題を考えてみよう．同一種類からなる粒子の系があって，その粒子は 2 種類のエネルギー $\mathscr{E}_1$ および $\mathscr{E}_2$ を持つことが可能である．$\mathscr{E}_1$ を有する確率が p，$\mathscr{E}_2$ を有する確率が $1-p$ であるとき，系全体のエネルギーの期待値 E はどのようにあらわされるか．この問題の解も以下のように簡単に表すことができる[2]．

$$\begin{aligned}
E &= \sum_{i=1}^{N} \binom{N}{i} \{i\mathscr{E}_1 + (N-i)\mathscr{E}_2\} p^i (1-p)^{N-i} \\
&= N\mathscr{E}_2 \sum_{i=1}^{N} \binom{N}{i} p^i (1-p)^{N-i} + (\mathscr{E}_1 - \mathscr{E}_2) \sum_{i=1}^{N} \binom{N}{i} i p^i (1-p)^{N-i} \\
&= N\mathscr{E}_2 \sum_{i=1}^{N} \binom{N}{i} p^i (1-p)^{N-i} + (\mathscr{E}_1 - \mathscr{E}_2) N \sum_{i=1}^{N} \binom{N-1}{i-1} p^{i-1} (1-p)^{N-i} \\
&= N\mathscr{E}_2 + (\mathscr{E}_2 - \mathscr{E}_2) Np = N\{p\mathscr{E}_1 + (1-p)\mathscr{E}_2\}
\end{aligned} \tag{1.2}$$

この 2 つの問題は簡単に計算することができる．全体の数 N が巨視的な数であっても同じように簡単に計算できる．それでは巨視的な系の粒子を計数するときとの違いは何かといえば，前者の問題では，全ての粒子が同じエネルギーを持つということがわかっている点であり，後者では，粒子の持つエネルギーによってそれぞれの粒子の現れる確率が異なるという点である．つまり，粒子のもつエネルギーの値の分布を知れば巨視的な系の粒子数であっても全エネルギーなど巨視的な物理量を計算できるということである．この分布を知り理解するということが統計物理学の対象とするところである．それに対して，エネルギーの $\mathscr{E}_1$ や $\mathscr{E}_2$ を知ることは力学や量子力学により計算されることになる．したがって，統計物理学では，力学や量子力学で得られた粒子の運動状態を知り，それをもとに巨視的な系の物理的性質を求める学問であるといえる．

---

[1] 1 個の粒子のエネルギーを示すときには $\mathscr{E}$ を用いる．後で出てくるように，全体のエネルギーを示すときには E を用いる．

[2] ここでは次の関係を用いている．

$$i\binom{N}{i} = i\frac{N!}{(N-i)!i!} = N\frac{(N-1)!}{(N-i)!(i-1)!} = \binom{N-1}{i-1}$$

1.3　微視的状態

統計物理学で扱われる確率は以下に述べる微視的状態を基礎として定義される．つまりある微視的状態が出現する確率という意味での確率が定義される．そこで，この微視的状態はどのようなものであるのかを明解に定義しておく必要がある．いま，N 個の粒子からなる系があるとしよう．この系の中に含まれる粒子は離散的なエネルギーを取り得るとし，さらにそのエネルギーに関係する種々の運動状態を取るとしよう．運動状態という意味では，運動する方向，速度が異なれば異なる運動状態と考える．このような運動状態が決まればエネルギーも決まる．全ての粒子はこのような運動状態のどれかの状態にあるはずである．そのような状態にある全ての粒子を見た場合をまず考える．これを 1 つの微視的状態 (microstate) ということができる．少し時間が経ってから，もう一度全ての粒子を見た時に，いずれかの粒子が前の微視的状態とは異なる運動状態にあれば，それは前の微視的状態とは異なる別の微視的状態と考える．このようにして微視的状態は識別され，微視的状態の数も定義される．

ここで 1 つの例を用いて具体的に考えてみよう．3 個の同一種類の粒子からなる系を考える．この粒子は離散的な 4 種類のエネルギー $\mathscr{E}_1 \sim \mathscr{E}_4$ のいずれかのエネルギーを取り得る．同一エネルギーにおける運動の状態は 1 種類しかないとしよう．たとえば，1 次元の調和振動子などが該当する．そうすると，粒子の運動状態はエネルギーの値だけで決まる．このような系の微視的状態のいくつかを図 1.1 に図示した．微視的状態 1 から微視的状態 3 は明らかに異なる微視的状態であることは自明であろう．たとえば，微視的状態 1 と微視的状態 2 では粒子 2 のエネルギー値が異なるからである．微視的状態の理解はここまでは通常問題ない．

微視的状態 4 から微視的状態 6 が微視的状態 1 から微視的状態 3 と同じか異なるか判断するのは少し注意が必要である．第 5 章でも述べるが，基本的に同種の粒子は識別できない．いま，図 1.1 の 3 個の粒子は同種であって識別できないとしよう．そうすると，微視的状態 1 と微視的状態 4 は同じ微視的状態と考えなければならない．つまり，$\mathscr{E}_1$ の状態に粒子が 1 個，$\mathscr{E}_2$ の状態に粒子が 2 個あるということで両者は等しい．同じように，微視的状態 5 も微視的状態 1 と同じであり，微視的状態 3 と微視的状態 6 も同じ微視的状態である．同種粒子で識別できないと考えなければならない場合としては，気体のように粒子が一定の空間を自由に運動しており，どの点でも同じように存在していると考えられるような場合があげられる．粒子が識別できないと考えられる場合，図 1.1 の例では微視的状態の総数は ${}_6\mathrm{C}_3$ である[3]．

ただし，固体の原子のように，結晶格子に固定されていて格子点を平衡点として振動しているような場合，原子の種類は同じであるが，固定されているために異なる原子として識別できる．したがって，そのような場合は図 1.1 の微視的状態は全て異なると考えなければならない．このとき，微視的状態の総数は 4^3 である．

統計物理学において導出される分布関数はわずかであるが，その対象は千差万別である．実際に種々の物理量を計算するときにはその系の微視的状態を確実に把握して置く必要があるのであるが，微視的状態は個々の系に特有なものであるから，計算は一般にその系に即してなされて方法は一律ではない．

上の例では，微視的状態は粒子のエネルギーで識別されているが，より一般的には運動の状態で識別される．運動の状態は第 4 章の古典力学との対応の節で述べるように，全ての粒子の位置と運動量を座標とする位相空間で識別される．ここでは量子力学による運動状態を用いて識別しているために，主たる量子数をもつエネルギーを識別の基準にしているが，基本的には粒子の座標と運動量を用いて微視的状態を識別するのがより一般的である．

---

[3] これは区別できない N 個の球を M 人に配る（区別できない N 個の粒子を区別できる M 個のエネルギー準位に配る）方法の数と同じである．これは次のように考えればよい．N 個の赤い球を 1 列に並べて $M-1$ 個の仕切りを入れることを考えれば，仕切りの入れ方の数が配分方法の数である．仕切りの代わりに白い球を考えれば，$N+M-1$ 個の球から $M-1$ 個を白い球として選ぶ組み合わせの数である．すなわち，その数は ${}_{N+M-1}\mathrm{C}_{M-1}$ である．

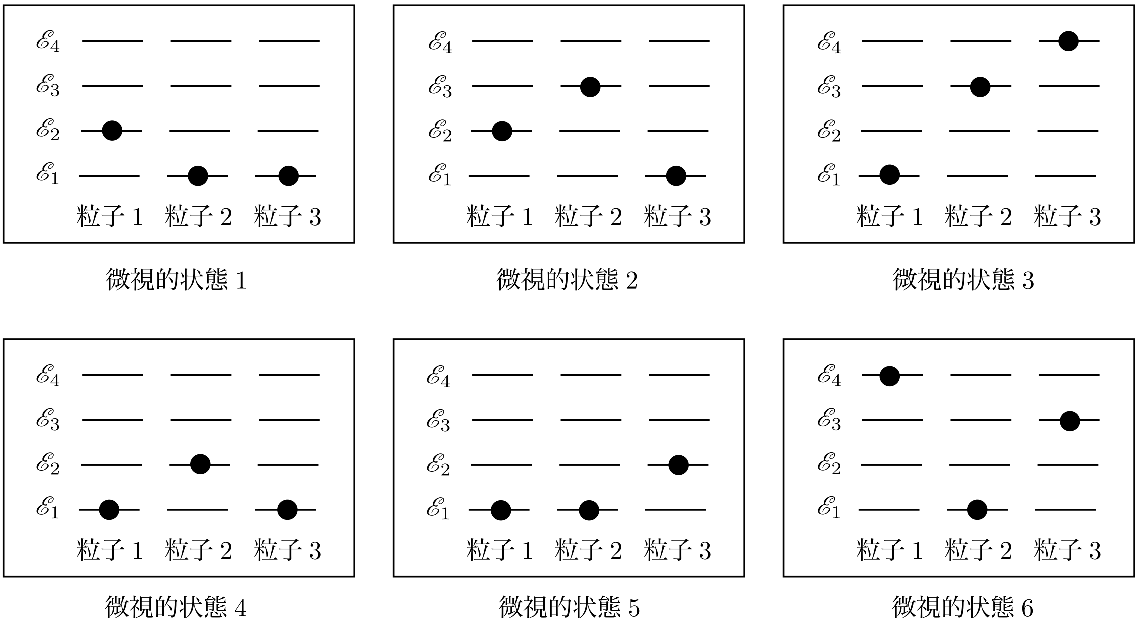

図 1.1: 離散的なエネルギー $\mathscr{E}_1 \sim \mathscr{E}_4$ を取り得る粒子 1～ 粒子 3 からなる系で考えられる微視的状態

1.4 等重率の原理

微視的状態が出現するのかどうか，出現するのならどの程度の頻度で出現するのか，という問題の解を先験的に知ることはできない．これまで，経験的に知られていることは，ある確率でそうした微視的状態が出現するということである．そうした経験的な知見と矛盾しない一つの原理が考えられ，等重率の原理 (the principle of equal weight) と呼ばれる．等重率の原理とは，「系のエネルギーが同じ微視的状態の出現確率は等しい」ということである．これは先験的に得られる法則ではなく，単に仮定である．等重率の原理は統計物理学におけるほぼ唯一の仮定である．ただし，これは仮定ではあるが，否定のしようがないほぼ正しい仮説であって，一般には証明されていないものの，特定の条件の下にある系においては理論的に証明することも可能である．等重率の原理はそうした十分信頼できる仮定である．これからの議論はすべてこの仮定の上に成り立っている．

等重率の原理は，エネルギーが等しければ全ての出現確率が等しいということであって，単純すぎるかもしれないが，これは一つの分布関数 (確率分布関数) である．もっとも簡単で基本的な分布関数である．具体的にこの分布関数を応用できるような系は実際には存在しない．しかし，これを十分確かなものと認めることにより，この分布関数を平衡に関する新しい物理概念を導入することで，より一般的な分布関数に発展させていくことが可能なのである．そういう意味で，この等重率の原理はもっとも基本的で重要な仮説である．

1.5 確率，時間平均とアンサンブル平均

等重率の原理のもとでは微視的状態の出現確率はすべて等しい．そのとき，その確率とは一体どのように定義されるのだろうか．統計物理学では以下に述べる 2 通りの確率が定義されている．

いま対象とする系の 1 つの物理量 A を時間を追って観察しているとする．そうすると一般には多くの微視的状態が刻々入れ替わり立ち代り現れ，その微視的状態における A が観察されることになる．このような変化を時間 t の関数として $A(t)$ と表す．そのとき，$A(t)$ の平均 $\overline{A}$ を次のように計算する考え方がある．

$$\overline{A} = \frac{1}{T}\int_0^T A(t)\mathrm{d}t \tag{1.3}$$

長時間観察することによって，つまり T を十分大きく取ることによって，$\overline{A}$ が一定の値に収束すればこれを平均と考えてもよいであろう．このような平均を時間平均 (time average) という．

収束するまでの時間を無限大にとる必要はない．系は巨視的な量の粒子を含んでいるために，極めて短い時間に衝突現象を繰り返し，平衡状態に近ければより速く，平衡状態から離れていたとしても十分速く平衡状態に近づいて時間平均は収束すると考えて良い．

いま，時刻 r_i から時刻 s_i まで系が微視的状態 i にあったとしよう．そのとき，

$$p_i A_i = \frac{1}{T}\int_{r_i}^{s_i} A(t)\mathrm{d}t = \frac{1}{T}\int_{r_i}^{s_i} A_i \mathrm{d}t \tag{1.4}$$

と書くことにする[4]．A_i は系が微視的状態 i にあるときの物理量 A の値である．そうすると，式 (1.3) は

$$\overline{A} = \sum_i p_i A_i \tag{1.5}$$

$$p_i = \frac{1}{T}\int_{r_i}^{s_i} \mathrm{d}t \tag{1.6}$$

と書くことができる．総和は全ての微視的状態に関して行う．この式から，$\overline{A}$ が時間平均の期待値となり，p_i は時間平均を与える確率となる．

もう 1 つの考え方は，対象とする系と全く同じ系を十分多く仮想的に用意して，それぞれの系に出現している微視的状態とそこで実現している物理量を仮想的に全ての系について観察するという考えである．系の数は微視的状態の数かそれ以上の数を考える．このような沢山の系をアンサンブル (ensemble) または集団という．各系を定義する物理量，具体的には全エネルギー，粒子数，体積などは同じであるが，それぞれの微視的状態は一般に異なると考える．つまり，時間的に考えればそれぞれの初期状態は異なるということである．このとき，微視的状態 i が出現している系の数を n_i，その系の物理量 A の値を A_i，全体の系の数を N とすると，平均は

$$\overline{A} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} n_i A_i \tag{1.7}$$

と与えられる．このようにして得られる平均をアンサンブル平均 (ensemble average) という．

いま，

$$p_i A_i = \frac{1}{N} n_i A_i \tag{1.8}$$

とおくことにする．そうすると，

$$\overline{A} = \sum_i p_i A_i \tag{1.9}$$

$$p_i = \frac{1}{N} n_i \tag{1.10}$$

が成り立つ．この p_i はアンサンブル平均を与える確率となる．

本書で確率という用語が使われたとき，その定義についてその都度説明することはしないが，上記のような考えで用いている．両者の違いは算定の方法の部分であって，同じ結果を与えると考える．両者は直感的な例として，サイコロの目の出る確率を評価する場合を考え，1 つのサイコロを繰り返し振って目の出た回数を計数する場合と，十分多くの同じサイコロを用意して一度に振り，同じ目の出たサイコロの数を計数する場合にたとえられる．

式 (1.3) の時間平均と式 (1.7) のアンサンブル平均は等しいと考えるこれはボルツマンが最初の提唱した仮説であるが，ほとんど正しいと考えられている．この仮説はエルゴード仮説と呼ばれる．部分的には理論的に

[4]系が微視的状態 i にある区間が複数あるばあいには $\mathrm{d}t$ をルベーグ測度 $\mathrm{d}\mu_i$ に置き換える．

も証明されている [?]．この仮説は等重率の原理の場合とは異なり，統計物理学を構成する上での必須の要件ではない．しかし，以下のように等重率の原理とは密接な関係がある．

微視的状態は 1.3 節でも少し触れたように，位相空間における点（微小体積）に対応させることができる．系は時間とともに，微視的状態を次々と移っていくことになるが，これは位相空間の点が位相空間で軌跡を描くことになる．もし系の全エネルギーが一定であれば，この点は位相空間の対応する部分空間の全ての点を一様に通過すると考えるのが等重率の原理である．アンサンブル平均は位相空間の全ての点を平均操作するということであり，時間平均は軌跡にそって平均操作するということに対応する．

第 1 章の問題

問題 1.1　N 個の同一種類の識別できない粒子を含み，各粒子が M 個のエネルギー値（エネルギー準位）があるとき，この系の微視的状態の数を求めよ．また，粒子が識別できるとき，この系の微視的状態の数を求めよ．

問題 1.2　N 個の同一種類の粒子が空間の格子点に存在し，各粒子が $\mathscr{E} = (n + 1/2)\hbar\omega$ $(n = 0, 1, \cdots)$ のエネルギーをもつとき，系の全体のエネルギーが $\mathscr{E} = (M + 1/2)\hbar\omega$ である場合の系の微視的状態の数を求めよ．量子力学において固有各周波数 ω の 1 次元調和振動子のエネルギー準位は $\mathscr{E} = (n + 1/2)\hbar\omega$ である．

問題 1.3　確率 p がエネルギー E の関数であるとき，エネルギーが任意の付加項をもつことができることから $p = \alpha \mathrm{e}^{\beta E}$ の形を有することを示せ．α と β は定数である．

参考文献

[1] E. ブローダ「ボルツマン」市井三郎，恒藤敏彦訳，みすず書房（1979）

[2] C. Cercignani, “Ludwig Boltzmann The Man Who Trusted Atoms”, Oxford University Press, 1998.