第2章　ミクロカノニカル分布

本章では統計物理学の対象で最も基本的なミクロカノニカル集合について述べる．このミクロカノニカル分布が成り立つ集合の定義には，この後述べるように，平衡の概念を含む物理量が入っていない．この確率分布は分布自身が物理的に興味深いというよりも，この確率分布が平衡を表す物理量の導入によってより一般的な分布関数に拡張されることのほうが本質的で重要である．平衡状態の統計物理学では，このような考えで分布関数が次々に拡張されるが，その最初の基本的な分布関数がここで述べるミクロカノニカル分布である．そのようなミクロカノニカル分布およびミクロカノニカル集合の基本的性質についても述べる．

分布関数を拡張する際には，後の章で述べるように部分系の概念を用いる．ここでは分布系を取り扱う準備として粒子数１個からなる部分系について考える．さらに，部分系の粒子数が多くなるにつれて分布がどのように変化するのか，具体的な統計的対象を用いて説明する．

2.1　ミクロカノニカル集合とミクロカノニカル分布

一定の体積，粒子数，および全エネルギーなどで定義されている系を統計物理学的な対象という．統計物理学的な対象を定義づける物理量も種々あることから，統計物理学的な対象も異なり，それぞれを基本的に特徴づける物理量がある．統計物理学的な対象に対して物理量を評価する時には確率分布関数を用いるが，確率の定義が前提とされることから，その基本は等重率の原理である．この原理の要請するところは一定のエネルギーであるから，系の全エネルギーに関する要請に注意することが重要である．

全体のエネルギーが E，粒子数が N，体積が V で定義される系を考える．粒子間には衝突などエネルギーの授受を伴う相互作用はあるが，相互作用のエネルギーは存在しないことにする[1]．つまり，全体のエネルギーは個々の粒子のエネルギーの総和として表される．この系では全体のエネルギーが E で一定であるから，等重率の原理により，この系の微視的状態の出現確率 p はすべて等しい．この系の微視的状態の数を W とすると，

$$p = \frac{1}{W} \tag{2.1}$$

したがって，この系の確率分布関数をエネルギー E の関数として $f(E)$ とした場合，エネルギーが連続なら，

$$f(E) = \delta(E) \tag{2.2}$$

と表される．ここで $\delta(E)$ はディラックの δ 関数である[2]．もし，エネルギーが離散的ならクロネッカーの δ を用いる．このような統計集合をミクロカノニカル集合 (microcanonical ensemble) といい[3]，その確率分布をミクロカノニカル分布 (microcanonical distribution) という．

ミクロカノニカル集合はエネルギーが一定であるから，エネルギー的に孤立している．実際にはどのような系においてもエネルギーを完全に遮断することはほぼ不可能であるので，このような系は存在しない．ただし，本節の後半で述べるように，粒子数が十分大きくなると，ミクロカノニカル集合に非常に近くなる．そういう意味で巨視的な系においてミクロカノニカル集合とみなすことができる系は存在する．

[1]相互作用のエネルギーが存在する場合は取り扱いが非常に難しくなる．簡単な場合については第 9 章で述べる．

[2]ディラック (Dirac) が考案した超関数である．$\delta(x)$ は $x = 0$ で ∞，それ以外で 0 である．また，$\int \delta(x)\mathrm{d}x = 1$，$\int f(x)\delta(x-a)\mathrm{d}x = f(a)$ などの性質がある．

[3]ミクロカノニカル集団ともいう．あるいは，ミクロカノニカル系ともいう．この用語を使用しているときには，アンサンブルが念頭にある．

2.2　ミクロカノニカル集合と部分系

2.2.1　部分系の意味

平衡状態でかつ相互作用エネルギーのない系を対象とする統計物理学の基礎においては，部分系という概念をしばしば用いる．その意味は 2 通りある．

一つは 2.1 節で述べたように，分布関数を平衡の概念を用いて拡張するときに，すなわち拡張分布関数の導出の過程で用いる．このとき，部分系は平衡を保つと同時に，平衡から揺らぐエネルギーの授受があっても，残りの系に比較して十分小さいために影響は及ぼさないという重要な役割を果たしている．具体的な分布関数の一般性の拡張は第 4 章，第 7 章で述べる．

もう一つの意味は，部分系の結合という手法を用いることにより，複雑で複合的な統計的対象をより簡潔に計算することができるということである．具体的には第 6 章で述べる．

この章では，最も基本的でかつ最も簡単なミクロカノニカル集合における部分系を具体的な統計物理学的対象を用いて説明する．

2.2.2　1 個の粒子からなる部分系　1 次元調和振動子の例

具体的に計算することを考え，1 次元調和振動する N 個の粒子の系を考える．粒子は同一種類であるが，空間の格子点に固定されていて互いに識別できるとしよう．個々の粒子のエネルギー $\mathscr{E}$ は，量子力学により，

$$\mathscr{E} = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \tag{2.3}$$

である[4]．$\frac{1}{2}\hbar\omega$ はこの後の計算には関係がないので以下では無視して次のようにおく．

$$\mathscr{E} = n\hbar\omega \tag{2.4}$$

そうすると，全体のエネルギー E は各粒子のエネルギーの和であるから $\hbar\omega$ の整数倍であることがわかる．したがって，

$$E = M\hbar\omega \tag{2.5}$$

としよう．M は整数である．このような系で，エネルギー E が一定（すなわち M が一定）のとき，系の微視的状態を $W_N(M)$ は

$$W_N(M) = \binom{M+N-1}{N-1} = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!} \tag{2.6}$$

となる（第 1 章の問題 1.2）．全エネルギーが一定であるから，$W_N(M)$ 個の微視的状態の出現確率は等しく，これを p とすると，

$$p = \frac{1}{W_N(M)} \tag{2.7}$$

である．

ここで部分系の最も簡単な例として 1 つの粒子を考えよう．この粒子のエネルギーを $n\hbar\omega$ とする．系全体としては，ミクロカノニカル集合であるので，全エネルギーは一定であるが，粒子は衝突を通してそれぞれのエネルギーは変化する．これは時間の経過で変化すると考えても良いし，アンサンブルの別の系を観察した場合

[4] $\hbar$（エイチバー）はプランク (Planck) 定数を 2π で割った数で，$\hbar = 1.05457 \times 10^{-34}$ J s である．プランク-ディラック定数ともいう．ω は調和振動の各周波数である．量子力学では調和振動する原子は $\hbar\omega$ を単位として量子化される．したがって，$\hbar\omega$ を単にエネルギー量子ともいう．

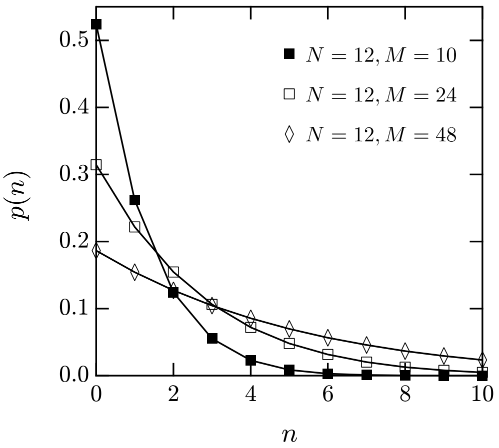

図 2.1: 1 個の粒子がエネルギー $n\hbar\omega$ をもつ確率

と考えてもよい．この粒子は，それ以外の残りの系と相互作用して，エネルギーを残りの系に与えたり，あるいは受けたりすることにより，n は変動し，0 以上の整数値をもつ．n を変数として，この粒子が $n\hbar\omega$ のエネルギーをもつ確率 $p(n)$ を計算しよう．この計算には，微視的状態の出現確率はすべて等しく，式 (2.7) で与えられるから，着目している粒子のエネルギーが $\hbar\omega$ を単位として n である微視的状態の数を数えれば良い（以下 $\hbar\omega$ を省略）．それは，つまり $N-1$ 個の識別可能な粒子の系でエネルギーが $M-n$ の系の微視的状態の数である．これを $W_{N-1}(M-n)$ と書くと，

$$W_{N-1}(M-n) = \binom{M-n+N-2}{N-2} = \frac{(M-n+N-2)!}{(M-n)!(N-2)!} \tag{2.8}$$

となることがわかる．したがって，1 個の粒子がエネルギー n をもつ確率 $p(n)$ は式 (2.7) より

$$\begin{aligned} p(n) &= pW_{N-1}(M-n) \\ &= \frac{(M-n+N-2)!M!(N-1)!}{(M-n)!(N-2)!(M+N-1)!} \\ &= \frac{(N-1)M(M-1)\cdots(M-n+1)}{(M+N-1)(M+N-2)\cdots(M+N-n-1)} \end{aligned} \tag{2.9}$$

である．N が 1 よりも十分大きく，M が n よりも十分大きいとすると次のように近似してもよい．

$$p(n) \simeq \frac{NM^n}{(M+N)^{n+1}} \tag{2.10}$$

これを図示すると図 2.1 になる．粒子数が 1 個の場合，N と M 値によらず，$p(n)$ は n の単調減少関数になる．こうなる理由は，$N-1$ 個の残りの系はエネルギーが大きいほど微視的状態の数が大きくなるからである．

これからわかるように，1 個の粒子の出現確率はその粒子のエネルギーで決まるというよりはむしろ，残りの系のエネルギーによって決まるいえる．この部分は直感的に考えられることと違うので注意が必要である．

1 個当たりの単純平均エネルギーを $E/N = m\hbar\omega$ としよう．そうすると $m = M/N$ である．式 (2.10) は書きなおすことができて，

$$p(n) = \frac{1}{m+1}\left(\frac{m}{m+1}\right)^n \tag{2.11}$$

となる．

部分系のエネルギー，すなわち粒子 1 個の平均エネルギー $\langle \mathscr{E} \rangle$ を求めてみよう．M が十分大きい場合は総

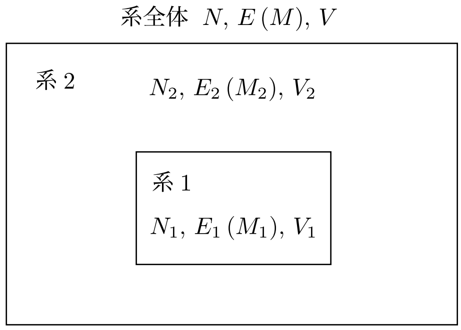

図 2.2: 系 1(部分系) と系 2(残りの系) の関係および各系を定義する変数

和の上限を ∞ にする近似が許される．したがって，

$$
\begin{aligned}
\langle \mathscr{E} \rangle &= \sum_{n=0}^{M} np(n)\hbar\omega \simeq \sum_{n=0}^{\infty} np(n)\hbar\omega \\
&= \frac{\hbar\omega}{m+1}\sum_{n=0}^{\infty} n\left(\frac{m}{m+1}\right)^n = m\hbar\omega
\end{aligned}
\tag{2.12}
$$

となる．

2.2.3　部分系のエネルギー分布

ミクロカノニカル集合の具体例として，ここでも N 個の 1 次元調和振動子の系をとりあげ，今度は一般的な部分系を考える．系全体の粒子数を N，全エネルギーを E，体積を V とする．この中に含まれる部分系を系 1，残りの系を系 2 と呼ぶことにしよう．それぞれの物理量は図 2.2 に示すように，添字で区別する．したがって，以下の関係が成り立つ．

$$N_2 = N - N_1 \tag{2.13}$$

$$E_2 = E - E_1 \tag{2.14}$$

ここで，系 1 のエネルギーが M_1 である確率 $p_{N_1}(M_1)$ を考えよう．そのためには，系 1 が M_1 でありかつ系 2 が M_2 である微視的状態の数を求めればよい．それぞれを $W_{N_1}(M_1)$，$W_{N_2}(M_2)$ と表すと，

$$p_{N_1}(M_1) = \frac{W_{N_1}(M_1)W_{N_2}(M_2)}{W_N(M)} \tag{2.15}$$

$$W_{N_1}(M_1) = \frac{(M_1+N_1-1)!}{M_1!(N_1-1)!} \tag{2.16}$$

$$W_{N_2}(M_2) = W_{N-N_1}(M-M_1) = \frac{(M-M_1+N-N_1-1)!}{(M-M_1)!(N-N_1-1)!} \tag{2.17}$$

ここで，部分系は全体の系に比べて十分小さいとする．これは部分系へのエネルギーの入出があっても残りの系の分布に影響を及ぼさないようにするためである．したがって，次の関係式が成り立つ．

$$
\begin{aligned}
N, N_2 &\gg N_1 \\
M, M_2 &\gg M_1
\end{aligned}
$$

このとき，式 (2.6)，式 (2.17) を式 (**??**) に代入して近似すると，

$$p_{N_1}(M_1) = W_{N_1}(M_1)\frac{1}{(m+1)^{N_1}}\left(\frac{m}{m+1}\right)^{M_1} \tag{2.18}$$

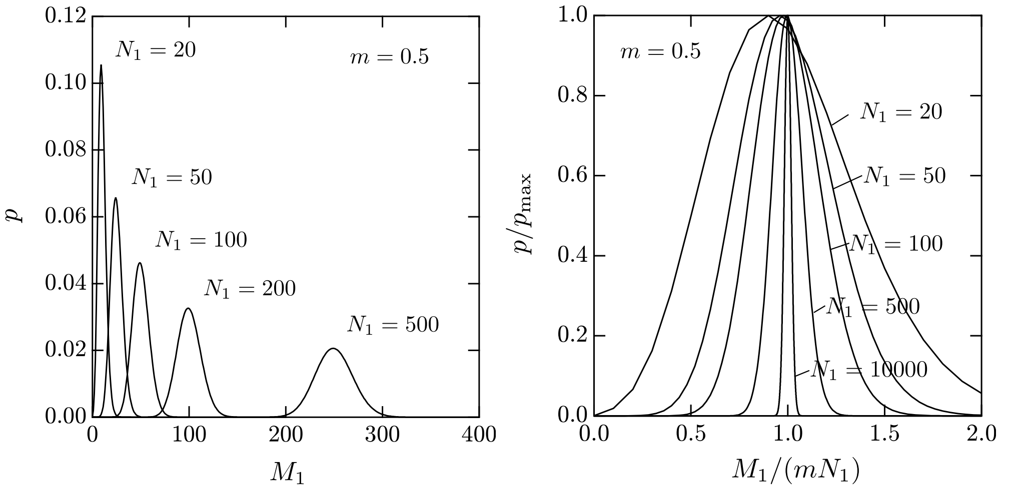

図 2.3: 調和振動子の系のミクロカノニカル集合の部分系における確率分布 p のエネルギー M_1 依存性．$N1 = 20, 50, 100, 200, 500$ の場合．

となる．これを $m = 0.5$ および N_1 のいくつかの値について図 2.3 に示す．分布はエネルギーの関数として N_1 が十分大きくなると $M_1 = mN_1$ にピークをもつ（問題 2-4）．ピークの位置は系全体の 1 個あたりの単純平均平均エネルギーと一致する．また，図 2.3 に見られるように，エネルギーの分布を N_1 で規格化すれば，部分系の粒子数が大きくなるほどピークは鋭くなる．$p_{N_1}(M_1)$ がピークを有するのは，右辺の $W_{N_1}(M_1)$ がエネルギー (M_1) の巾乗で増加するのに対し，残りの部分が指数関数として減少するためである．もともと全系はミクロカノニカル分布であって，分布が δ 関数であるので，部分系が大きくなるほど（mN_1 で規格化すれば）分布が δ 関数に近づく．これは次節で扱う大数の法則と関係する．

このことから次のようなことがわかる．エネルギー的に比較的孤立している巨視的な系があった場合，エネルギーの出入りが小さくかつ平衡に達していれば，それはミクロカノニカル集合とみなすことが可能である．

2.3 大数の法則

確率的な値を得る操作を非常に多くの回数繰り返した場合，あるいは極端な場合，巨視的な数に近く繰り返し行うとその平均値は一定の値になる．これを確率論で大数の法則 (the law of large numbers) という．これは巨視的な数の粒子からなるミクロカノニカル集合から，極めて多くの粒子を取り出してそのエネルギーを観察する場合，あるいは，1 個ずつ非常に多くの回数繰り返し取り出す場合に相当する．両方の場合において，平均エネルギーは極限的にミクロカノニカル系の 1 個の粒子あたりの平均エネルギー（単純平均エネルギー）に一致する．粒子数が少ない場合には平均値は回数とともに，あるいは粒子数の増加に対して揺らぐことを意味する．この揺らぎはしたがって有限個数の統計的対象には本質的なことである．

部分系のエネルギー分布もこれと同じように考えることができる．前節で述べたように，エネルギー分布は粒子数が増えるにつれて鋭いピークを示すようになる．大数の法則の示すところでは，さらにこのピーク特性はガウス分布 (Gaussian distribution) に漸近する．この分布は正規分布 (normal distribution) ともいう．これを確率論では中央極限定理 (central limit theorem) という．ここでは前節までに用いた，1 次元調和振動子の集合からなるミクロカノニカル系について大数の法則を確かめてみよう．

式 (2.15) から出発しよう．まず，

$$M_1 = N_1(m + x) \tag{2.19}$$

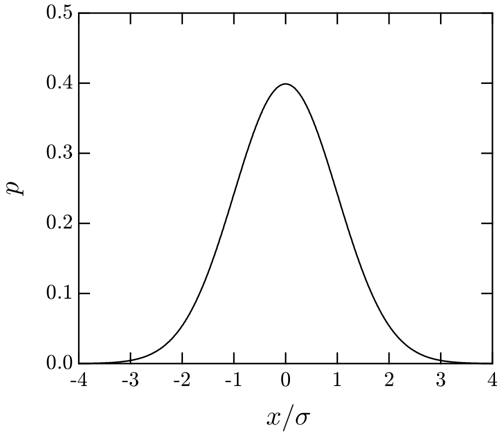

図 2.4: 平均値からのずれ x を変数とし，標準偏差 σ で規格化した σ でガウス分布 [式 (2.26)]

とおく．N_1m は部分系の平均エネルギー（期待値）であり，N_1x は実際のエネルギーとの差，つまり揺らぎである．m は系の 1 個あたりの平均エネルギー，x は 1 個あたりの実際のエネルギーと m との差，つまり 1 個あたりのエネルギーの揺らぎである．変数を M_1 から x に変え，$p_{N_1}(M_1)$ を $p(x)$ と書くことにする．そうすると，

$$p(x) = \frac{\{N_1(m+1)+N_1x-1\}\cdots(mN_1+N_1x+1)}{(N_1-1)!}\left(\frac{1}{m+1}\right)^{N_1}\left(\frac{m}{m+1}\right)^{N_1(m+x)} \tag{2.20}$$

である．ここで両辺の対数をとって，スターリングの公式[5]を用い，かつ $N_1 \gg 1$ として 1 を N_1 に対して無視する．

$$\begin{aligned}\ln p(x) =& N_1\left[(1+m+x)\{\ln N_1(1+m+x)-1\} - (\ln N_1 - 1) - (m+x)\{\ln N_1(m+x)-1\}\right.\\ &\left. - \ln(1+m) + (m+x)\ln m - (m+x)\ln(1+m)\right]\end{aligned} \tag{2.21}$$

さらにこれを少し整理すると次式になる．

$$\begin{aligned}\ln p(x) =& N_1\left[(1+m+x)\ln(1+m)\left(1+\frac{x}{1+m}\right) - (m+x)\ln m\left(1+\frac{x}{1+m}\right) - \ln(1+m)\right.\\ &\left. + (m+x)\ln m - (m+x)\ln(1+m)\right]\\ =& N_1\left[(1+m+x)\ln\left(1+\frac{x}{1+m}\right) - (1+m)\ln\left(1+\frac{x}{1+m}\right)\right]\end{aligned} \tag{2.22}$$

ここで $x \ll 1$ の場合に対数に関して $\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2$ の近似式を用いると，

$$\ln p(x) = N_1\left[(1+m+x)\left\{\frac{x}{1+m} - \frac{1}{2}\left(\frac{x}{1+m}\right)^2\right\}(m+x)\left\{\frac{x}{m} - \frac{1}{2}\left(\frac{x}{m}\right)^2\right\}\right] = -\frac{N_1x^2}{2m(1+m)} \tag{2.23}$$

となる．したがって，次式を得る．

$$p(x) = \exp\left[-\frac{N_1}{2m(1+m)}x^2\right] \tag{2.24}$$

この確率分布式は規格化条件が満たされていない．これは対数化して近似する際に，N_1 に対して $\ln N_1$ オーダーの項が極めて小さく省略されているからである[6]．ここでは規格化因子を付加することにより次の確率分

[5] 正の整数 N が非常に大きいとき，次の近似式が成立つ．

$$\ln N! = N(\ln N - 1)$$

この式をスターリングの公式 (Stirling's formula) という．$N = 10$ で誤差約 13%，$N > 90$ で誤差 1%以下の近似を与える．

[6] これを実感するにはアボガドロ数とその対数を見るとよい．6.02×10^{23} とその対数 23.78 を比較すれば後者は無視できるレベルであることがわかる

布式を得る．

$$p(x) = \sqrt{\frac{N_1}{2\pi m(1+m)}} \exp\left[-\frac{N_1}{2m(1+m)}x^2\right] \tag{2.25}$$

これは次に示すガウス分布の式である．

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \tag{2.26}$$

ここで σ は標準偏差である．いまガウス分布に漸近している部分系においては，したがって標準偏差は

$$\sigma = \sqrt{\frac{m(1+m)}{N_1}} \tag{2.27}$$

と表される．図 2.5 にはガウス分布を示す．ガウス分布ではピークはほぼ $-\sigma$ から σ の間に存在する．式 (2.27) が示すのは N_1 が大きくなるに従い，σ が $N_1^{-1/2}$ に比例して減少するということである．つまり，部分集合の粒子数が大きくなるほどピークが鋭くなることを意味している．$N_1 \to \infty$ の極限では δ 関数になるので，粒子数が巨視的な数の場合には部分系とはいえミクロカノニカル分布とみなすことも可能であることを意味する．

第 2 章の問題

問題 2.1　粒子 1 個のエネルギー分布式 (2.11) において，確率の規格化条件

$$\sum_{n=0}^{M} p(n) = 1$$

が満たされることを示せ．

問題 2.2　粒子 1 個の平均エネルギー $\langle \mathscr{E} \rangle$ が $m\hbar\omega$ となることを示せ．

問題 2.3　調和振動子のミクロカノニカル集合の部分系における確率分布の式 (2.15) において，$p_{N_1}(M_1)$ の M_1 に関する総和が 1 になり規格化条件を満たしていることを示せ．

問題 2.4　調和振動子のミクロカノニカル集合の部分系における確率分布の式 (2.15) において，N_1 が十分大きいとき，$p_{N_1}(M_1)$ のピークは $M_1 = mN_1$ に存在することを示せ．

問題 2.5　次の二項分布において N が十分大きくなるとガウス分布に漸近すること（中央極限定理）を示せ．

$$p(n) = \binom{N}{n} p^n (1-p)^{N-n}$$