

第4章 カノニカル分布

v.0.12 © (2016/01/21) Minoru Suzuki

本章では、マイクロカノニカル集合に対し、エネルギー移動の平衡状態（熱平衡）を表す物理量である温度という概念を導入することにより、系全体のエネルギーが変動しても熱平衡であれば適用可能なカノニカル分布関数を導く。これはマイクロカノニカル分布のより一般的なカノニカル分布への拡張である。温度という新しい概念を導入することによって全エネルギーが一定という条件を外すことが可能になり、一般に、より実質的で応用可能な確率分布関数が得られるのである。これは、平衡を表す新しい物理量を導入することによる確率分布関数の拡張という一連の分布関数の拡張の第一段階である。本章では、このような分布関数の一般化に加え、カノニカル分布に伴う揺らぎやエントロピーについて説明する。カノニカル分布は実質的で具体的な対象に適用可能である。前章までは量子力学を前提としていたが、マイクロカノニカル分布からカノニカル分布へと拡張され、実際的な具体例への応用が可能になったため、これを踏まえた、物理量が連続とされる古典力学へ応用するときの考え方について述べる。

4.1 分布関数の拡張 –マイクロカノニカル分布からカノニカル分布へ–

マイクロカノニカル集合はエネルギーが一定という条件があるので、実際の適用例を探すのは困難である。体積と濃度がわかれば粒子数を知ることができるが、全エネルギーはどのようにして知ることができるのか。もちろん比熱などは定義できない。このようにマイクロカノニカル分布は実際にはほとんど実際の応用には適していない。

しかし、マイクロカノニカル系で微視的状態の出現確率を明確に定義することができているから、この統計物理学的なアンサンブルの制約をマイクロカノニカル系のような非常に特殊なものからより一般的なものへ拡張し、それに付随する確率分布関数をより実質的なものへ拡大すれば適用範囲は広がり応用の可能性は広がるであろう。一般に使用されている統計物理学の分布関数はこのような考えによって導かれている。ここで述べるカノニカル集団とカノニカル分布はその第一段階の拡張である。

確率分布関数の拡張には部分系の手法を用いる。図 4.1 のように、巨視的なマイクロカノニカル系の中に、全体と比較して十分小さい部分系を考える。部分系を系 1、残りの系を系 2 と呼ぶことにすると、粒子数、エネルギーに関して、全体の系はマイクロカノニカル集合であるから、

$$N = N_1 + N_2 \quad (4.1)$$

$$E = E_1 + E_2 \quad (4.2)$$

はそれぞれ一定である。部分系の粒子数、エネルギーに関しては

$$N_1 \ll N_2 \quad (4.3)$$

$$E_1 \ll E_2 \quad (4.4)$$

という関係が成立つとする。図 4.1 の関係は図 2.2 と似ているが、図 4.1 では部分系と残りの系の間エネルギーの移動が許されていて、かつ両者が平衡状態にある点が異なる^{*1}。部分系の 1 つの微視的状態を考えよう。

^{*1}図 2.2 では、部分系が異なるエネルギーを有する微視的状態の数のみを考えていて、エネルギーの入出や平衡を考えているわけではない。

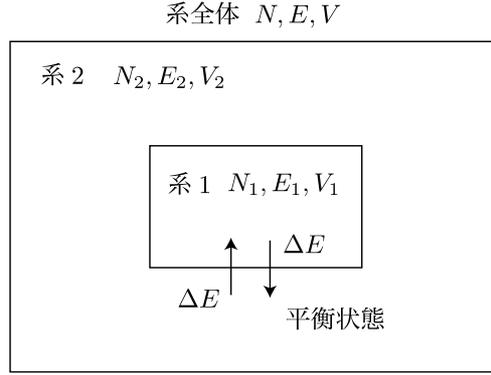


図 4.1: 部分系と環境体の関係

系1の微視的状態は離散的であるとして、整数 i で表す。系1の微視的状態 i のエネルギーを E_i 、出現確率を p_i と書くことにする。そうすると、全系はミクロカノニカル分布であるから、

$$p_i = \frac{W_2(E_2)}{W(E)} = \frac{W_2(E - E_1)}{W(E)} \quad (4.5)$$

と表すことができる^{*2}。 $W(E)$, $W_1(E_1)$, $W_2(E_2)$ は系全体, 系1, 系2の微視的状態の数である。粒子数, 体積の関数でもあるが, ここでは直接関係がないので, エネルギーの関数としてある。 E_1 , E_2 は変数であり, E_n は微視的状態 n ($n = 1, 2, \dots$) のエネルギーで1つの定数と考える。系2のエントロピー S_2 は

$$S_2(E_2) = k_B \ln W_2(E - E_1) \quad (4.6)$$

であるから, $E_1 = E_n$ のときは,

$$S_2(E - E_n) = k_B \ln W_2(E - E_n) \quad (4.7)$$

である。 $E_n \ll E$ であるから, $S_2(E - E_n)$ を $E_2 = E$ のまわりに展開すると,

$$S_2(E - E_n) = S_2(E) - E_n \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E_2=E} + \frac{1}{2} E_n^2 \left. \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} \right|_{E_2=E} + \dots \quad (4.8)$$

となる。ここで, E_n の2次以上の項は無視できる^{*3}。したがって,

$$S_2(E - E_n) = S_2(E) - E_n \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E_2=E} \quad (4.9)$$

となる。一方, 熱平衡状態が成立しているので, 系全体で

$$\frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{1}{T} \quad (4.10)$$

^{*2}この部分は, 系1がエネルギー E_1 を有する確率ではなく, 系1の1つの微視的状態が実現する確率であるので, 注意する必要がある。前者は

$$p(E_1) = \frac{W_1(E_1)W_2(E_2)}{W(E)}$$

となる。系1の取り得るエネルギー E_1 のうちの1つが E_i である。

^{*3}式(2.6)の例からわかるように, 一般的に $W(E)$ は E の巾乗で表される。 $W_2(E_2)$ の最高次の項を a を定数として aE_2^N とすると,

$$\frac{\partial S_2}{\partial E_2} = NE_2^{-1}, \quad \frac{\partial^2 S_2}{\partial E_2^2} = -NE_2^{-2}$$

となる。したがって, 式(4.8)右辺の第2項以降は

$$-E_n \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E_2=E} \left(1 - \frac{1}{2} E_n \frac{-E^{-2}}{E^{-1}} + \dots \right) = -E_n \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E_2=E} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{E_n}{E} + O\left(\frac{E_n}{E}\right)^2 + \dots \right)$$

となる。 $E_n \ll E$ であるから括弧内第2項以降は無視することができる。

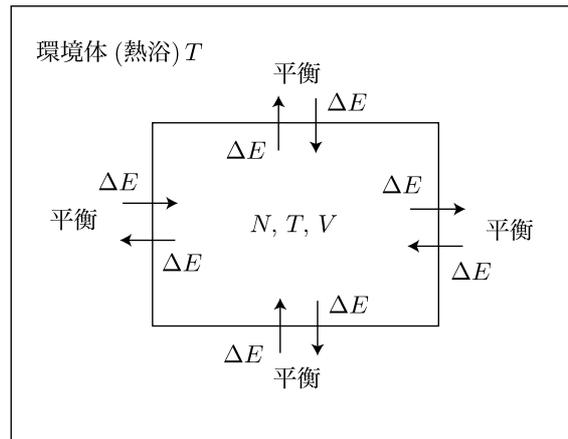


図 4.2: カノニカル集合の条件と環境体 (熱浴) との関係

が成り立っている。したがって、

$$S_2(E - E_n) = S_2(E) - \frac{E_n}{T} \quad (4.11)$$

である。これを式 (4.8) に代入すると、

$$W_2(E - E_n) = \exp\left(\frac{S_2(E)}{k_B} - \frac{E_n}{k_B T}\right) = W_2(E) \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad (4.12)$$

となる。これを式 (4.5) に代入すれば、

$$p_n = \frac{W_2(E)}{W(E)} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad (4.13)$$

という関係式が得られる。これは部分系の 1 つの微視的状態の出現確率を表すものである。この確率分布関数は、ミクロカノニカル分布と違って、熱平衡状態にある部分系の中ではいろいろなエネルギーの微視的状態が出現するわけであるが、そういう微視的状態がそのエネルギーだけを知ることにより出現確率を求めることができるということである。実は、このことはミクロカノニカル分布と比較すると、この後で述べるように、統計物理学的な対象の物理量の期待値を具体的に計算することができるようになったということ、発展したアンサンブルであるという意味で顕著な違いがある。この分布関数をカノニカル分布 (canonical distribution) または正準分布という。

4.2 カノニカル集合とカノニカル分布

4.2.1 カノニカル集合の特徴

前節で、ミクロカノニカル集合の中の熱平衡状態にある部分系では、式 (4.13) の形の確率分布が成立することがわかった。ここで重要なことは、部分系が熱平衡状態にあるということである。そこで、第 3 章で述べた熱平衡と等価な物理量である絶対温度を、統計物理学的対象を規定する物理量にすれば、前節の確率分布関数を用いることができる、より汎用的な統計物理学のアンサンブルにすることができる。このようなアンサンブルをもつ対象をカノニカル集合 (canonical ensemble) または正準集合という。そこで成立つ確率分布関数がカノニカル分布 (canonical distribution) または正準分布である。

カノニカル集合で重要なことは熱平衡にあることである。熱平衡にある接触している系はミクロカノニカル系でも何でも構わない。一般には環境体または熱浴と呼ばれるものが接触していることを前提としているが、

温度 T が維持されていることさえ満たされればあとは忘れても構わない。ミクロカノニカル系と比較すれば、エネルギー一定という大きな制約条件が外されて著しく一般化されていることがわかる。

カノニカル集合の特徴としては、まず第一に熱平衡状態にあることがあげられる。熱平衡状態であればカノニカル分布が成立している。これは、仮に1個の粒子でも熱平衡状態であればカノニカル分布を適用しても良いということの意味する。つまり、微視的な系でも巨視的な系でも成立する。

カノニカル分布は確率論の満たす唯一の解でもある。エネルギーが任意の付加定数を伴うという特徴があるので、この条件を満たす解はカノニカル分布と同じ関数形になる（章末問題4.1）。

カノニカル集合では粒子数 N が一定と規定されているが、実際には分布関数の中には明示的には表されていない。揺らぎのところで述べるように、分布関数のピークの鋭さというところに現れる。

4.2.2 分配関数

カノニカル分布の確率分布関数式(4.13)を次のように一般的に書こう。

$$p_n = \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad (4.14)$$

ここで、 $Z = Z(N, T, V)$ は確率分布関数の正規化定数であり、一般に N, T, V の関数である。したがって、次の関係式が成立つ。

$$\sum_n p_n = \sum_n \frac{1}{Z} \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) = 1 \quad (4.15)$$

これから、

$$Z = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right) \quad (4.16)$$

である。微視的状态は離散的で1つ1つ明確に区別できるものとして、総和はその全ての微視的状态について実施する。連続と考えられる場合には、総和は積分になる。その場合、単位積分変数当たりの微視的状态数、つまり状態密度が必要になるので、それについては第4.5節で述べる。 $Z(N, T, V)$ を分配関数 (partition function) という*4。分配関数は、後に述べるように、平均値や揺らぎなどを計算するときに、あるいは自由エネルギーなどの熱力学的関数を計算するときに使用する。式(4.14)および式(4.16)は簡略に

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \quad (4.17)$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (4.18)$$

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (4.19)$$

とも書く*5。少なくとも、カノニカル分布関数を用いる限りにおいて、分配関数 Z は必ず評価する必要がある。それくらい、分配関数の計算は重要である。その一つの例として次に1次元調和振動子の場合を考えてみよう。

1 個の調和振動子

温度 T で熱平衡にある1個の1次元調和振動子の系がある。この調和振動子のエネルギー \mathcal{E} は量子化されて

$$\mathcal{E}_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega \quad (n = 0, 1, 2, \dots, N) \quad (4.20)$$

*4以前は状態和ということもあった

*5 β を逆温度という場合もある。

となる。ここでは微視的状態は1個の離散的エネルギー状態に対応することになるので、微視的状態 n のエネルギー E_n は \mathcal{E}_n である。したがって、分配関数 Z は

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})\beta\hbar\omega} \quad (4.21)$$

と書くことができる。これは無限等比級数の和であるから、

$$Z = e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\hbar\omega} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \quad (4.22)$$

と表される。一般に分配関数はその系に依存して多様であるが、手順としてはこのように計算される。この分配関数の利用方法は次節で述べる。

1 個の 2 準位粒子

1 個の粒子のエネルギーが $\mathcal{E} = \epsilon$ および $\mathcal{E} = -\epsilon$ の 2 準位であるとする。この粒子が温度 T で熱平衡にあるとき、分配関数は微視的状態が 2 個だけであるので次のようになる。

$$Z = e^{-\beta\epsilon} + e^{\beta\epsilon} \quad (4.23)$$

N 個の 2 準位粒子

空間の格子点に固定された N 個の 2 準位粒子系を考える。 N のうち M 個の粒子が $\mathcal{E} = \epsilon$ の準位にあるとすれば、その微視的状態の数は $\binom{N}{M}$ である。したがって、分配関数は

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{M=0}^N \binom{N}{M} e^{-\beta[M\epsilon - (N-M)\epsilon]} = \sum_{M=0}^N \binom{N}{M} e^{-\beta M\epsilon} e^{\beta(N-M)\epsilon} \\ &= (e^{-\beta\epsilon} + e^{\beta\epsilon})^N \end{aligned} \quad (4.24)$$

となる。1 個の 2 準位粒子の分配関数との関係は直感的に興味深い、詳細は第 3.8 節で述べる。

以上は分配関数の計算法の簡単な例である。量子系のようにエネルギー準位が離散的である場合にはこの例であげたように計算が比較的簡単である。古典系の場合には第 3.6 節で述べるように積分になるために計算はより複雑になる。

4.3 カノニカル分布の平均エネルギー

カノニカル分布はカノニカル集合の 1 つの微視的状態が出現する確率分布関数を与える。これを時間の経過とともに物理量が確率分布関数に従って変化すると考えても良いし、観測をするごとに観測値が確率分布関数にしたがって変動すると考えても良い。確率分布関数を用いればこうした物理量の期待値を求めることができる。 $\langle A \rangle$ を A の物理量の期待値とすれば、微視的状態 i の出現確率を p_i 、そのときの物理量を A_i として、 $\langle A \rangle = \sum_i A_i p_i$ である。カノニカル集合では p_i がカノニカル分布関数として与えられるので、期待値を計算することができる。ここでは、これまで主として述べてきた物理量のエネルギーを特に取り上げ、エネルギーの期待値、つまり平均エネルギーを求めてみよう。平均エネルギーの求め方は前節で述べた分配関数を用いる。

エネルギーの平均値を $\langle E \rangle$ とすると,

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i p_i = \sum_i E_i \frac{1}{Z(N, T, V)} e^{-\beta E_i} = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{Z} \quad (4.25)$$

と表すことができる. ここで注意することは, 微視的状態に関して総和をとるということである. 分配関数 Z は N, T, V の関数であるから, β の関数でもある. ここで分配関数の定義式 (4.19) から

$$\frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \quad (4.26)$$

となるから, 式 (4.25) は

$$\langle E \rangle = - \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (4.27)$$

と表すことができる. 上の式は β を変数としているが, $T = 1/k_B \beta$ を変数とすることもできるので,

$$\langle E \rangle = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z \quad (4.28)$$

と表すこともできる. 式 (4.27) および式 (4.28) は分配関数のみの簡潔な式になっている. つまり, 分配関数がわかれば平均エネルギー, すなわちエネルギーの期待値をこの式によって簡単に計算できることを意味する.

式 (4.25) から (4.27) にかけての期待値の計算の仕方は他の物理量の期待値の計算にも応用することができる. そのためには, 式 (4.25) の指数部分の E_i の具体的な式が期待値を求めたい物理量の 1 次結合になっていれば良い. 実際, そのような例を第 9 章で述べる. 以下では, 前節で述べた分配関数を用いて平均エネルギーを求める例を述べる.

4.3.1 1 個の 1 次元調和振動子の系

1 個の 1 次元調和振動子の分配関数は式 (4.22) で与えられるので,

$$\ln Z = -\frac{1}{2} \beta \hbar \omega - \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \quad (4.29)$$

である. これを式 (4.27) に代入すると,

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} = \frac{1}{2} \hbar \omega + \frac{\hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \quad (4.30)$$

となる. これが 1 個の調和振動子の平均エネルギーである. これを図 4.3 に図示する. 量子力学では調和振動子のエネルギーは整数倍に量子化されているが, 周囲と熱平衡状態にあるときには, 期待値は連続に変化する. 古典的には平均エネルギーは振幅の 2 乗に比例するが, それが温度とともに増加し, 高温ではほぼ温度に比例する. 一方, 低温では温度とともに 0 に漸近するのではなく, $\frac{1}{2} \hbar \omega$ に漸近するのは, 零点振動による振幅が揺らぎとして残るからである. 次節で有限温度での熱力学的揺らぎについて述べるが, この零点振動は量子力学における不確定性原理に由来する量子揺らぎである.

4.3.2 1 個の 2 準位系粒子の系

磁場中にある 1 個のスピン $\frac{1}{2}$ の原子を考えてみよう. この原子のスピン座標は $\frac{1}{2}$ と $-\frac{1}{2}$ しか取り得ないので, エネルギーは $-\epsilon$ と ϵ の 2 値しかない. つまり, 2 準位系の粒子である. この粒子 1 個の系の分配関数は式 (4.23) と式 (4.27) から,

$$\langle E \rangle = -\epsilon \tanh(\epsilon/k_B T) \quad (4.31)$$

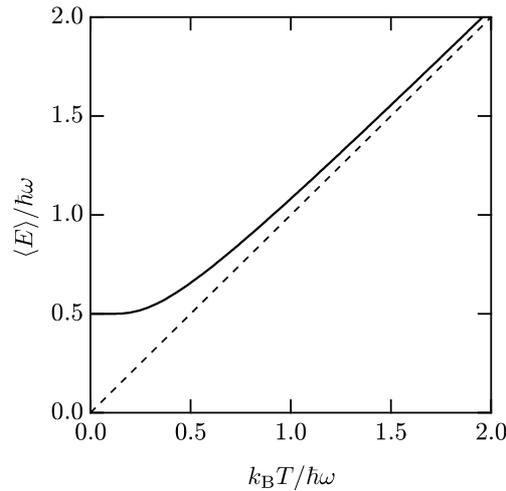


図 4.3: 1 個の 1 次元調和振動子の平均エネルギー

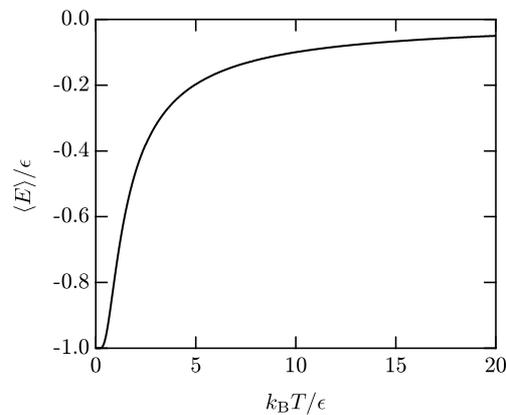


図 4.4: 1 個の 2 準位粒子の平均エネルギー

となる。この平均エネルギーと熱エネルギー $k_B T$ の関係を ϵ で規格化して図 4.4 に示す。温度が低い時は粒子は下の準位にあるが、温度とともに上の準位にも存在することが多くなることがわかる。しかし、どれほど温度が高くなっても上にいるほうが多くはならない。なぜこのようになるのか。その理由はエントロピーと関係している。詳細は第 6.2 節で述べる。空間に固定されている (粒子が識別できる) N 個の 2 準位粒子の系の場合には分配関数が式 (4.24) となり式 (4.23) の N 乗になるだけであるから、平均エネルギーは式 (4.29) の N 倍になる。

4.4 古典力学との対応

前節の例でも見られるように、これまでの微視的状态は個々の粒子が離散的なエネルギー準位を取ること を仮定していた。量子的な系を考えている場合はこの扱いで問題はない。一方、古典的な系の場合にはエネルギーなど物理量は連続量として扱われる。このような連続量の場合に、微視的状态をどのように定義し、どのように数えればよいのだろうか。微視的状态は個々の粒子の運動状態で識別されるので、1つの粒子の運動状態を知ることが必要である。この運動状態は粒子の位置と運動量によって定義されるので、粒子の位置と運動量を座標とする空間を考えれば、その空間の点で粒子の運動状態を表すと考えることができる。この空間を位

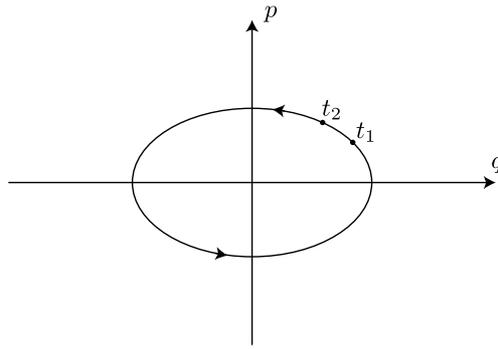


図 4.5: 1次元調和振動運動する1個の粒子の運動を表す位相空間の軌跡

相空間という。この位相空間に即して微視的状态を考えてみよう。

4.4.1 位相空間

簡単のために、1次元調和振動運動する1個の粒子の場合を考えよう。座標を q 、運動量を p とすると（この p は運動量で、確率ではない）、この粒子の運動状態を表す位相空間は図 4.5 で表される。あるエネルギーで運動する粒子の状態は位相空間で1つの軌跡で示される。時刻 t_1 と t_2 で示される2つの点は粒子の2つの運動状態を表し、異なる状態とみなすことができる。いま、 t_1 と t_2 が徐々に近づいていくと、一致する前のところで、2つの状態が区別することができなくなると考えられる。そう考える根拠は、量子力学ではハイゼンベルクの不確定性原理により、正準共役な座標と運動量を同時に正確に決定することはできないということにある。したがって、図 4.5 の位相空間の2つの点が一致する前に2つの点を異なる運動状態として区別することはできなくなると考えて良い。その時の2つの点の距離は、2点の差を Δq 、 Δp として、

$$\Delta q \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4.32)$$

の下限よりも小さくなることはないと考えることができる。

一方、ゾンマーフェルトの前期量子論では、ボーア・ゾンマーフェルトの量子化条件より、 n を整数として、

$$\oint p dq = nh \quad (4.33)$$

を満たす運動状態しか実現できない。 h はプランクの定数である。これは図 4.5 の位相空間の運動を表す軌跡の囲む面積が h の整数倍であるということである。つまり、2つの異なる運動状態の間には正準共役な座標と運動量の間には有限な違いが存在して、かつ、異なる運動状態の間には1次元の位相空間の場合に運動の軌跡が囲む面積の差が h の整数倍になるということである。ということは、いままでの位相空間の点が1つの運動状態を表すという表現を用いれば、位相空間の h を単位とする面積が1つの識別できる運動状態を表すということができる。このように、位相空間を用いることにより、1つの粒子の運動状態、つまり微視的状态の数を定義することができる。たとえば、2次元の位相空間に $dqdp$ という微小面積があったとき、その中に存在する異なる運動状態の数は $dqdp/h$ であると言えるのである。さらに、 E と $E + \Delta E$ の範囲にどれだけの微視的状态が存在するのかわ知るには、その範囲内に納まる範囲で積分 $\int dqdp/h$ を施せばよいということになる。

1個の粒子が3次元空間で運動する場合、これに対応する位相空間は座標 \mathbf{q} が3次元、運動量 \mathbf{p} が3次元で、合計6次元になる（図示することはできない）。粒子が3次元の実空間の閉軌道を調和振動運動するとき、その軌道を1つの座標に射影すれば、その座標軸上で調和振動することになるので、その座標軸に対応する q - p 位相空間での閉軌道になり、その座標成分に関する運動状態を識別する最小面積は h となる。したがって、3

次元で考えれば、これに対応する 6 次元位相空間で、1 つの運動状態として識別できる最小の単位 (体積) は h^3 となる*6。6 次元位相空間の中の微小体積 $d\mathbf{q}d\mathbf{p}$ の中に存在する運動状態は

$$\frac{d\mathbf{q}d\mathbf{p}}{h^3} \quad (4.34)$$

である。 N 個の粒子の場合には、位相空間は $6N$ 次元になり 1 つの運動状態が対応する最小の単位体積は h^{3N} である。 $6N$ 次元位相空間の微小体積 $d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N$ の中に存在する運動状態は

$$\frac{d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N}{h^{3N}} \quad (4.35)$$

となる。ここで、 $d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N$ は略式な表現で、 $d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \cdots d\mathbf{q}_N d\mathbf{p}_1 d\mathbf{p}_2 \cdots d\mathbf{p}_N$ のことである。これは N 個の粒子の全ての運動状態を個々に識別した全体の運動状態であるから取りも直さず微視的状态の数である。このように、古典的な運動状態においても、位相空間における 1 つの運動状態を表す最小単位体積 h^{3N} を考えることにより 1 つの微視的状态を識別することが可能となるのである。

4.5 状態密度

分配関数や物理量の期待値を求めるときに、1 つの微視的状态ごとに $e^{-\beta E_i}$ の総和を計算し、あるいは $e^{-\beta E_i}$ と物理量の積の総和を計算しないといけない。第 4.2 節の例で述べたように、エネルギー準位が等間隔に配置された調和振動子や、2 つのエネルギー準位しかない粒子のような場合には例外的に簡単な計算ですむが、一般にはより複雑な関数となるので、解析的な手法が必要になってくる。古典的な系が対象となった場合には、連続的な量を取り扱うことになるので、総和は積分にならざるを得ない。微視的状态を最もよく表す物理量で積分することになるが、もともとは個々の微視的状态に関する総和であるから、積分に変換する場合には積分変数となる物理量に関して、単位物理量あたりに存在する微視的状态の数を被積分関数に掛けなければならない。この単位物理量あたりに存在する微視的状态の数を状態密度 (density of microstates) という。たとえば、物理量としてエネルギーをとった場合に相当する。一般には単位エネルギーあたりに存在する微視的状态の数を状態密度という。状態密度はエネルギーの関数であるので、状態密度を $\Omega(E)$ と書くことにしよう。次元は $[E^{-1}]$ である。 $\Omega(E)$ は密度であるから、したがって、微視的状态の数は状態密度とエネルギーの積である。たとえば、 E から $E + \Delta E$ の間に存在する微視的状态の数は $\Omega(E)\Delta E$ ということになる。

$\Omega(E)$ の具体的な関数の形は粒子の運動状態に依存するので個々に計算する必要がある。たとえば、ミクロカノニカル集合の場合、系のエネルギーが E_1 であるとする、状態密度は

$$\Omega(E) = W\delta(E - E_1) \quad (4.36)$$

とならなければならない。 $\delta(E)$ はディラックの δ 関数である。

*6 もともとボーア・ゾンマーフェルトの量子化条件は、閉軌道を周回運動する粒子の物質波が定在波となる条件である。つまり、閉軌道の長さが波長の整数倍になることであるから、

$$\oint \frac{dq}{\lambda} = n$$

となることである。ここで、 dq は軌道に沿った微小長さである。波長と運動量の関係は $\lambda = h/p$ である。上の式を x 軸、 y 軸上へ射影すると、

$$\oint \frac{dx}{\lambda_x} = \oint \frac{p_x dx}{h} = n, \quad \oint \frac{dy}{\lambda_y} = \oint \frac{p_y dy}{h} = n$$

となる。 z 軸上への射影も同様である。したがって、位相空間の x - p_x 部分空間で最小となる単位面積が h となり、 y - p_y 部分空間、 z - p_z 部分空間の部分空間でも同様に h となるので、全体で h^3 となる。なお、波長、運動量の成分には次の関係が成立つ。

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = \frac{h^2}{\lambda^2} = \frac{h^2}{\lambda_x^2} + \frac{h^2}{\lambda_y^2} + \frac{h^2}{\lambda_z^2}$$

もう一つの例として、空間に固定された N 個の粒子からなる系が $E = M\hbar\omega$ のエネルギーを有する場合を考えてみよう。 ΔE として E を中心として幅 $\hbar\omega$ を取ると、その中に存在する微視的状態の数 $W_N(M)$ は、 $M \gg N$ とすると、

$$\Omega(E) = \frac{W_N(M)}{\hbar\omega} = \frac{(M+N-1)!}{\hbar\omega M!(N-1)!} \simeq \frac{M^{N-1}}{\hbar(N-1)!} = \frac{E^{N-1}(\hbar\omega)^{N-1}}{(N-1)!} \quad (4.37)$$

となる。基本的に状態密度はエネルギーの中乗になると言える。

状態密度は個々の系によって異なるため、一般的な表現はなく、新しい統計集合が出てきたときにその都度導くことにするが、古典系に関しては、次のように考えれば良い。粒子 N 個の系で、エネルギー範囲が $E \sim E+dE$ を満たす位相空間の微小体積を $d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N$ とすると、 $\Omega(E)$ は $d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N / h^{3N}$ を上記の位相空間の範囲で集計したものである。積分で表現すれば、

$$\Omega(E)dE = \int_{E \sim E+dE} \frac{d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N}{h^{3N}} \quad (4.38)$$

となる。この積分は粒子がどのような運動方程式に従うのかを知る必要がある。つまり、 E と $\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N$ および $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$ の関係を知る必要がある。具体的な計算は第5章で行う。

4.6 平均値からの揺らぎ

4.6.1 熱力学的揺らぎ

カノニカル集合では温度 T において外部環境と熱平衡状態にある。これは前にも述べたように、系のエネルギーが平均値の上下に時間的に無作為に (randomly) 変化すると考えても良いし、系のエネルギーを観察して、観察ごとにエネルギーの値が平均値の上下に変動すると考えても良い。その値は出現した微視的状態のエネルギーであり、その微視的状態の出現確率はカノニカル分布で与えられる。エネルギーの値が時刻ごとに、あるいは観察ごとに異なり、平均値からずれるとき、その系のエネルギーが揺らいでいるという。平均値からの差を揺らぎ (fluctuation) という。揺らぎは次のように表される。

$$\Delta E = E - \langle E \rangle \quad (4.39)$$

ΔE は正負の値を等しい確率で取るのでその平均は 0 である。すなわち、

$$\langle \Delta E \rangle = 0 \quad (4.40)$$

が成立つ。したがって、揺らぎの大きさを評価する場合には揺らぎの二乗平均を用いる。すなわち、

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 - 2E\langle E \rangle + \langle E \rangle^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (4.41)$$

より揺らぎの大きさは

$$\sqrt{\langle (\Delta E)^2 \rangle} = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} \quad (4.42)$$

で与えられる。

熱平衡状態にある 2 つの系ではエントロピーが最大になるエネルギーがそれぞれ一定の値に決まるが、その値を中心とするある範囲のエネルギーの微視的状態は確率的に出現する。系のエネルギーの変動によって、エントロピーが最大値から減少したとき、その減少分が大きいほどその微視的状態の出現確率は小さくなるので、平衡状態への確率的な復元力は大きくなる。つまり、 dS/dE が大きいほど平衡状態への復元力が大きい。一方、 dS/dE が小さければ、平衡状態から系のエネルギーが大きくずれても確率的に復元力が弱くなり、大きなエネ

ルギーの変動が起こることになる。絶対温度は $dS/dE = T^{-1}$ で定義されるので、温度が高いほどエネルギーの変動が大きくなる。つまり、温度が高い場合、揺らぎが大きく、温度が低ければ揺らぎが小さい。このように、揺らぎが温度に強く依存することから、このような揺らぎを熱力学的揺らぎ (thermodynamic fluctuation) という。一方、不確定性原理に基づく量子的な揺らぎを量子揺らぎ (quantum fluctuation) という。

4.6.2 揺動散逸定理

揺らぎは、系が無作為に平衡状態からずれてくること、および平衡状態へ復元する過程と捉えることもできて、そういう意味で非平衡状態を取り扱うので本書の範囲を超える。しかし、揺らぎに関する揺動散逸定理 (fluctuation dissipation theorem) は大変重要で有名な定理であるのでここで触れておきたい。

この定理の述べるところは、熱平衡状態にあるときの物理量の揺らぎは、系を平衡状態から非平衡状態のほうへわずかに変位させることになるが、これによって増加または減少したエネルギーは系の緩和と関係する物理量によって定まる過程により熱浴のほうへ返ることになる。このようなエネルギーの流れの2つの過程が系の平衡を保っているのである。両方の流れの詳細平衡の条件として出てくる関係式が揺動散逸定理である。この定理はいろいろな形として現れるが、最初に示されたのはアインシュタインがブラウン運動を解析して表した拡散係数と移動度の関係を表すアインシュタインの関係式である。以下に示す関係式は、本来の非平衡の統計物理学で用いられる確率変数やランジュバン方程式は用いないで得られる関係式であるが、本来は揺動散逸定理の帰結するものである。

式 (4.41) において、 $\langle E \rangle$ と $\langle E^2 \rangle$ は、 $dZ/d\beta = Z'$ 、 $d^2Z/d\beta^2 = Z''$ という表現をすると、次のように表すことができる。

$$\langle E \rangle = -\frac{d}{d\beta} \ln Z = -\frac{Z'}{Z} \quad (4.43)$$

$$\langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} = \frac{1}{Z} \frac{d^2}{d\beta^2} \sum_i e^{-\beta E_i} = \frac{Z''}{Z} \quad (4.44)$$

したがって、式 (4.41) は次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} \langle (\Delta E)^2 \rangle &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{Z''}{Z} - \left(\frac{Z'}{Z} \right)^2 = \frac{Z''Z - Z'^2}{Z^2} = \frac{d}{d\beta} \frac{Z'}{Z} \\ &= -\frac{d}{d\beta} \langle E \rangle \end{aligned} \quad (4.45)$$

一方、 $d\langle E \rangle/dT = C_V$ であることに注意すると、

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = -\frac{d}{d\beta} \langle E \rangle = k_B T^2 \frac{d\langle E \rangle}{dT} = k_B T^2 C_V \quad (4.46)$$

という関係が得られる。この式はエネルギーの揺らぎが定積比熱に関係していることを意味する揺動散逸定理の1つの帰結を示している。揺らぎの大きさは分布関数の分散であるから、分散がわかればこの具体的な形を得ることができる。このことは具体的な系を用いて第5章で述べる。

4.7 カノニカル系のエントロピー

4.7.1 カノニカル集合のエントロピーの定義

ボルツマンのエントロピーは式 (??) のボルツマンの関係式で与えられる。この式は微視的状態の数の対数を取ったものであり、もともとエントロピーは系の乱雑さを表すものであるから、微視的状態の数が大きいこ

とは乱雑さの度合いと考えれば良い。この場合にはマイクロカノニカル集合であるので、個々の微視的状態の出現確率は全て等しく、全ての微視的状態が等しくエントロピーに寄与していると考えてよい。また、マイクロカノニカル集合の場合にはエネルギーが一定なので微視的状態の数は一定であるが、カノニカル集合ではエネルギーが変動するために、その変動に応じて微視的状態の数も変化する。このような場合、ボルツマンの関係式も変化してエントロピーは一定ではなくなる。一方、エネルギーという物理量を考えて場合、エネルギーは厳密には変動しているわけであるが、実際に注目する物理量は実際のエネルギーそのものよりは、平均エネルギーである。同様に、エントロピーにおいても、エネルギーの変動にしたがって変動するエントロピーよりも、たとえば平均のエントロピーのような量のほうが好ましい。したがって、カノニカル集合のエントロピーもそのような意味で定義を一般化し、かつ今までのエントロピーとも整合がとれるようにする必要がある。

カノニカル系のエントロピーの定義について考える前に、マイクロカノニカル系のエントロピーから考えてみよう。いま、1つの微視的状態に注目しよう。その微視的状態の出現確率が0であったとする^{*7}。そのような場合、その微視的状態は存在しないのと同じである。したがって、全体の微視的状態の数は1だけ減少する。一方、それが他の微視的状態と同じ出現確率を有する場合には全体に対して1だけ寄与する。では、出現確率がその中間の値だった場合にはどうすればよいだろうか。自然な考え方としては、その微視的状態の出現確率に応じて0と1の間の数値を重みとして全ての微視的状態の総和を取ることが考えられる。ただし、出現確率そのものを重みとすると、ボルツマンの関係式と整合しない。つまり、ボルツマンの関係式の $k_B \ln W$ で、 W は1つの微視的状態の重みを1とする全ての微視的状態の総和であるから、明らかにこの重み1は出現確率ではない。全て等しい重みであることは、出現確率が全ての微視的状態について一定であることから来ている。マイクロカノニカル集合では全ての微視的状態は同じエネルギーであるから、重みはこのエネルギーで決定されることができると考えることができる。マイクロカノニカル集合のエネルギーは一定でもあり、平均エネルギーでもあるので、重みを決める系のエネルギーは、より一般的には平均エネルギーと考えるのが妥当である。また、多くの場合、状態密度はエネルギーの冪乗となり、平均エネルギーは出現確率が最大となるエネルギーでもある。したがって、この出現確率が最大となる平均エネルギーと等しいエネルギーをもつ微視的状態の出現確率 p_0 で規格化した重みを考えれば良いということになる。明らかにこの p_0 は次式で与えられる。

$$p_0 = \frac{1}{Z} \exp(-\beta \langle E \rangle) \quad (4.47)$$

ここで、 p_0 はエネルギーが $\langle E \rangle$ である微視的状態の出現確率である。場合によっては、 $\langle E \rangle$ が実際のどの微視的状態のエネルギーにも一致しない場合も考えられる。しかし、その場合でも p_0 はそういう微視的状態があるとした場合の出現確率である。このような考え方をすることにより、実際には有限の離散的なエネルギーの微視的状態であってもエントロピーを定義することが可能になってくる。したがって、そういう場合を含め、式(4.55)をエネルギーを変数とするカノニカル分布関数と考え、 p_0 はその変数が平均エネルギーをとったときの値と考えればよい。そうすると、 p_0 で規格化された重みは p_i/p_0 となる。このような重みを掛けて総和した微視的状態の数を W と区別して平均の微視的状態の数 $\langle W \rangle$ とする。確率 p_i の総和は1であるから明らかに、

$$\langle W \rangle = \sum_i \frac{p_i}{p_0} = \frac{1}{p_0} \sum p_i = \frac{1}{p_0} \quad (4.48)$$

である。マイクロカノニカル集合では、 $p_i = p_0 = 1/W$ であるから、 $\langle W \rangle = W$ となってボルツマンの関係式と整合していることがわかる。以上のことを念頭に置いて、カノニカル集合のエントロピー S を $\langle W \rangle$ を用いて次のように定義する。

$$S = k_B \ln \langle W \rangle \quad (4.49)$$

導出の過程から当然のように、この定義はマイクロカノニカル集合の場合にはもともとのボルツマンの関係式(??)と一致する。この式は p_0 を用いれば次のように書くこともできる。

$$S = -k_B \ln p_0 = k_B \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T} \quad (4.50)$$

^{*7}このようなことはマイクロカノニカル系ではないのであるが、無視できる程度のエネルギーの変化でそういうことが起こったと仮想的に考えてみる。

これがカノニカル集合のエントロピーである。〈 W 〉を用いていることから本来のボルツマンの関係式よりも一般化されており、平均エントロピーというべきかもしれないが、慣例でどちらもエントロピーという用語が使われているので、本書でもそれに従う。どちらかと言えば、ミクロカノニカル集合のエントロピーは例外的に使われ、カノニカル集合のエントロピーが多く用いられることから式(4-48)または式(4-49)のほうがより一般的と考え、式(3.1)のほうが特殊なケースと考えたほうがよい。

式(4.50)はカノニカル集合のエントロピーを表す簡潔な式であるとともに、ほとんどの計算でも有用な式であるが、ここでは他の表現式も考えてみよう。カノニカル分布の定義に帰れば、式(4.50)は次のように書くことができる*8。

$$S = -k_B \ln(p(\langle E \rangle)) \quad (4.51)$$

$$= -k_B \langle \ln p(E) \rangle \quad (4.52)$$

$$= -k_B \sum_i p(E_i) \ln p(E_i) \quad (4.53)$$

$$= -k_B \int p(E) \ln p(E) \Omega(E) dE \quad (4.54)$$

第3式は全ての微視的状態に関する総和であり、最後の式は積分表示で、そのために状態密度 $\Omega(E)$ を用いている。式(4.53)は係数を除いて情報理論の情報量を表す式と一致していることがわかる。

4.7.2 状態密度を用いたエントロピー

上で述べたカノニカル集合におけるエントロピーの定義には微視的状態の出現確率を重みとした平均数〈 W 〉を用いたが、それ以外の方法でもカノニカル集合のエントロピーを定義することができる。ここでは状態密度を用いる方法について述べる。

いま、カノニカル集合のエネルギーの出現確率を考えてみよう。この系のエネルギーが E から $E + \Delta E$ の間にある確率はエネルギーがその範囲にある微視的状態全ての出現確率の和である。すなわち、状態密度を用いて、

$$p(E)\Omega(E)\Delta E = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \Omega(E) \Delta E$$

と表すことができる。この確率を E の関数として図示すると図4.8(b)のようなピークを示す。一般に粒子数の多いカノニカル集合では鋭いピーク構造を示す。そのとき、ピークの中心位置は $E = \langle E \rangle$ である*9。エネルギーの出現確率が鋭いピーク構造であることに着目し、これを面積が等しい幅 ΔE の矩形で置き換えることに

*8第1式から第2式への変形は必ずしも自明ではないかもしれない。これはカノニカル分布関数を用いて次のようにして示すことができる(係数の $-k_B$ は省いた)。

$$\begin{aligned} \ln p(\langle E \rangle) &= -\ln Z - \frac{\langle E \rangle}{k_B T} \\ &= -\ln Z \left(\frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta E_i} \right) - \frac{1}{k_B T} \left(\frac{1}{Z} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \right) \\ &= \sum_i \left(-\ln Z - \frac{E_i}{k_B T} \right) \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \\ &= \sum_i \ln \left(\frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \right) \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} = \sum_i p(E_i) \ln p(E_i) \\ &= \langle \ln p(E) \rangle \end{aligned}$$

第2式では $Z^{-1} \sum_i e^{-\beta E_i} = 1$ という確率の規格化条件と、 $\langle E \rangle = Z^{-1} \sum_i E_i e^{-\beta E_i}$ という関係式を利用している。

*9図4.8は $\Omega(E) = E^N / N!$, $N = 200$, $p(E) = Z^{-1} e^{-\beta E}$, $Z = \beta = 1$ として、 $\Omega(E)$ と $\Omega(E)p(E)$ を計算したものである。この場合には $E = N$ で確率は最大になる。 N が大きくなるほどピークは鋭くなる。状態密度が E の冪乗となる場合は $E = \langle E \rangle$ がピークの中心になる。状態密度が E の冪乗でない場合には、明確なピーク構造にはならない。状態密度の方法でカノニカル集合のエントロピーを定義すれば、ピークがないのは問題かもしれないが、しかし、もともとの定義式(4.50)を用いれば特に問題はない。

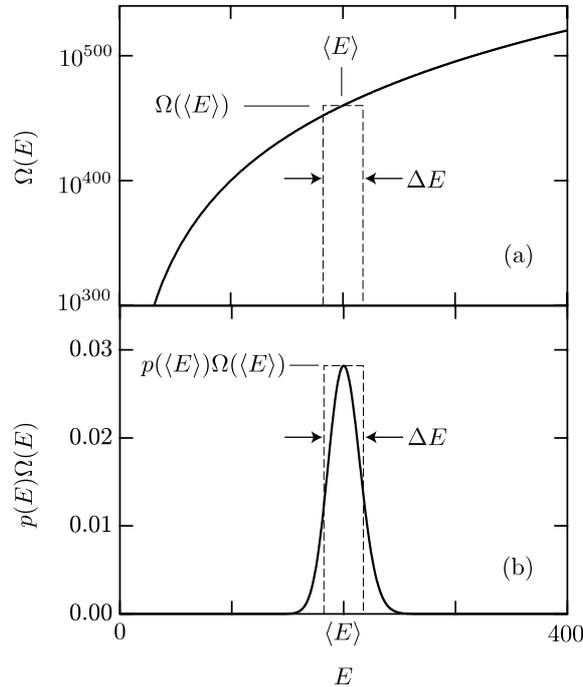


図 4.6: (a) カノニカル集合でエネルギーの中乗で表される状態密度を有するのときの状態密度のエネルギー依存性 (b) エネルギーの出現確率 $p(E)\Omega(E)$

しよう。そして、微視的状态の数を $\langle E \rangle$ を中心とする ΔE の範囲で状態密度を積分した値で置き換えることも考えられるが、それよりもさらに、図 4.8(a) のように矩形の範囲において状態密度も $\Omega(\langle E \rangle)$ となるように置き換えることにしよう。そうすると、微視的状态の数 W は図 4.8(a) の矩形の面積になる。ピークが鋭い場合にはこのように置き換えても十分よい近似となる。なぜなら、ピークの幅が広い場合には ΔE のエネルギー範囲における $\Omega(E)$ と矩形との差が大きいが、鋭ければそういう影響が少なくなるからである (章末問題 4.8)。一般に、粒子数が増えれば状態密度の E の冪乗の指数が大きくなり、ピークは増々鋭くなるために、上記のような矩形による置き換えによる近似は十分成り立つ。以上の置き換えから得られる微視的状态の数を平均数とみなし、 $\langle E \rangle$ としよう。そうすると、 $\langle W \rangle$ は、 $E = \langle E \rangle$ における状態密度の値 $\Omega(\langle E \rangle)$ に矩形の幅 ΔE を掛けて得られることになる。つまり、

$$\langle W \rangle = \Omega(\langle E \rangle)\Delta E \quad (4.55)$$

である。これをボルツマンの関係式における微視的状态の数として、エントロピーは次のように書ける。

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln \langle W \rangle \\ &= k_B \ln [\Omega(\langle E \rangle)\Delta E] \end{aligned} \quad (4.56)$$

これが状態密度を用いたカノニカル集合のエントロピーの定義である^{*10}。

上記のエントロピーの定義には ΔE という量が含まれているが、これを定義しておこう。エネルギーの出現確率は全確率が 1 であるから、 $p(E)\Omega(E)$ の面積は 1 である。したがって、ピークの高さも 1 とみなすことができ、これが矩形の面積と等しい。矩形の高さが $p(\langle E \rangle)\Omega(\langle E \rangle)$ であり、その幅が ΔE であるから、

$$p(\langle E \rangle)\Omega(\langle E \rangle)\Delta E = 1 \quad (4.57)$$

^{*10}このような定義はランダウ・リフシッツの教科書 [1] や久保亮五の教科書 [2] でも用いられている。

という関係が成り立つ。この関係から ΔE の大きさが定義される。

ここで、上で述べた状態密度の方法によるエントロピーの定義とその前に述べた一般的な定義の関係を述べておこう。エネルギーの出現確率を矩形で置き換えたということは、その範囲で $p(E)\Omega(E)$ が一定で $p(\langle E \rangle)\Omega(\langle E \rangle)$ となることを意味する。つまり、矩形の範囲内で p が $p(\langle E \rangle)$ で一定となることを意味する。これは 4.7.1 項の重みが矩形の幅の範囲で 1、それ以外で 0 であることを意味する。したがって、微視的状态の平均数は

$$\int_{\langle E \rangle - \Delta E / 2}^{\langle E \rangle + \Delta E / 2} \Omega(E) dE$$

である。矩形の面積である式 (4.55) はこの積分の近似になっているので、確かに式 (4.55) は微視的状态の平均数になっていることがわかる。

この定義が本節の前半での定義とは矛盾しないどころか一致することを見てみよう。いま、式 (4.57) から、 $\Omega(\langle E \rangle)\Delta E = [p(\langle E \rangle)]^{-1}$ となるので、これを式 (4.56) に代入すると

$$S = -k_B \ln p(\langle E \rangle) \quad (4.58)$$

となる。この式は明らかに式 (4.51) である。これは矩形による近似を用いる状態密度の方法によるエントロピーが重み付け微視的状态の数によるエントロピーと一致することを示す。

式 (4.56) が近似であるのに対し、上の式では式 (4.51) に一致するというのは少し気持ち悪い。そこで状態密度で微視的状态を表現した時の微視的状态の平均数 $\langle W \rangle$ を求めてみよう。重みが $p(E)/p(\langle E \rangle)$ であることを考慮すると、

$$\langle W \rangle = \int_0^\infty \Omega(E) \frac{p(E)}{p(\langle E \rangle)} dE \quad (4.59)$$

である。一方、エネルギーの出現確率の規格化条件から

$$\int_0^\infty \Omega(E) p(E) dE = 1 \quad (4.60)$$

である。これを式 (4.59) に代入すると

$$\langle W \rangle = \frac{1}{p(\langle E \rangle)} \quad (4.61)$$

となる。これは式 (4.55) と等価である。つまり、 $p(E)\Omega(E)$ の関数形を矩形で近似をしても、あるいは他の関数で近似しても式 (4.59) では規格化条件で 1 となるために、 $p(\langle E \rangle)$ を用いる限り近似の影響は現れない。したがって、矩形で近似する方法で得られる $\langle W \rangle$ には式 (4.55) と式 (4.61) の 2 通りの表現がある。 $\Omega(\langle E \rangle)$ を用いないエントロピーの定義、あるいは式 (4.61) の微視的状态の平均数の定義では最初の定義式 (4.56) と一致するのである。ただし、式 (4.55) の $\langle W \rangle$ に $\Omega(\langle E \rangle)$ を用いれば ΔE が現れるために近似の影響は形の上で出てくるということである。

式 (4.56) の ΔE はやや不安定な定義であって、このような量でエントロピーが定義されるということには不安を感じるかもしれない。しかし、次章で明らかになるように、エントロピーは対数をとるために、 E に比較するとこの ΔE からエントロピーへ寄与する量は十分小さく、実際のエントロピーの計算では無視することができて、 ΔE による問題は実際生じることはない。

4.7.3 1 個の粒子のカノニカル集合におけるエントロピー

以下では、2 つの例でカノニカル集合のエントロピーを計算してみよう。1 個の粒子の系の場合、エントロピーの意味するところが理解しやすい場合がある。ここで使用される $p(E)$ は E の関数でもあるが、意味しているのは、ある微視的状态の出現確率であって、その微視的状态のエネルギーが E であるということである。これは勘違いしやすいことなので、何度も述べることにしよう。

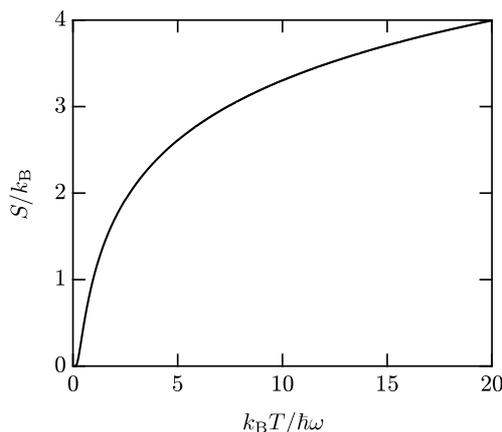


図 4.7: 温度 T で熱平衡状態にある 1 個の 1 次元調和振動子のエントロピー

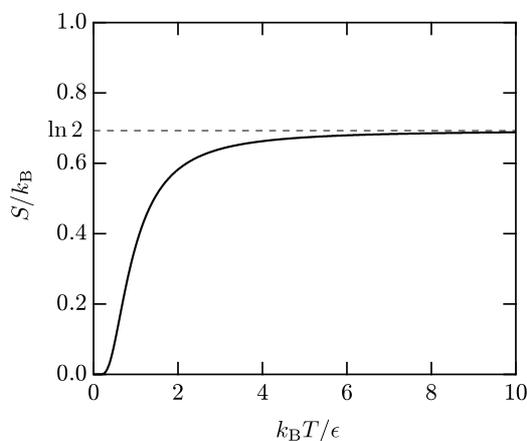


図 4.8: 温度 T で熱平衡状態にある 1 個の 2 準位粒子のエントロピー. 破線は $S/k_B = \ln 2$ を表す.

1 個の 1 次元調和振動子のエントロピー

すでに温度 T で熱平衡状態にある 1 個の 1 次元調和振動子の平均エネルギー $\langle E \rangle$ については第 4.3 節で計算した. 熱平衡状態にあるので, 1 個とはいえどもカノニカル集合である. この系のエントロピーを計算してみよう. 通常, このような振動子は複数個の集合であるし, 場合によっては巨視的な数の集合であるのに, わざわざ 1 個の系について計算するのは 1 個の系の結果を用いるほうが計算が簡単であるからである. その理由は次節の部分系の結合というところを読めばわかる. いずれにしても, 式 (4.30) を用いるとこの系のエントロピーは,

$$\begin{aligned}
 S &= -k_B \ln p(\langle E \rangle) = k_B \ln \left(\frac{1}{Z} e^{-\beta \langle E \rangle} \right) = k_B \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T} \\
 &= k_B \ln \left(\frac{e^{-\beta \hbar \omega / 2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \right) + \frac{\hbar \omega}{T} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right) \\
 &= \frac{\hbar \omega}{T} \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} - k_B \ln(1 - e^{-\beta \hbar \omega})
 \end{aligned} \tag{4.62}$$

となる. 温度が高い場合, $k_B T / \hbar \omega > 2$ で $S \simeq k_B \ln(ek_B T / \hbar \omega)$ となる. これはおおよその熱エネルギー $ek_B T$ の中に含まれる調和振動子の準位の数と微視的状態の平均数とみなせばエントロピーはボルツマンの関係式になっていることがわかる.

1 個の 2 準位粒子のエントロピー

1 個の 2 準位粒子のエントロピーを前節で扱った平均エネルギーを用いて計算してみよう。式 (4.31) を用いれば、

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln Z + \frac{\langle E \rangle}{T} \\ &= k_B \ln(2 \cosh \beta \epsilon) - \frac{\epsilon}{T} \tanh \beta \epsilon \end{aligned} \quad (4.63)$$

となる。\$S\$ の \$T\$ 依存性を図 4.7 に図示する。高温では明らかに \$S\$ は \$k_B \ln 2\$ に漸近する。これは平均エネルギー \$\langle E \rangle\$ が高温で 0 に漸近することを反映しており、高温では粒子が低い準位にある確率と高い準位にある確率がほぼ等しくなることを意味している。つまり、2 つの準位に等分に分布している状態がもっとも乱雑さが大きく、エントロピーが大きいということである。エネルギー換算係数であるボルツマン定数の \$k_B\$ を除けば、エントロピーは高温で \$\ln 2\$ に漸近する。これは情報理論における情報量 1 ビットに相当する。つまり、2 つの準位のどちらにあるか全く不明である場合、すなわち、確率的に両方同じ場合の情報量である。

高い準位のほうに粒子が存在する確率が高く、低い準位の方は確率が低いことはないのか気になるが、自然にそうなることはない。そのような状態は形式的に絶対温度が負の場合に対応する。

なお、\$T = 0\$ ではエントロピーは 0 になる。これはネルンストの法則と呼ばれる。\$T = 0\$ では系は最もエネルギーの低い状態に凍結され、その微視的状态は確定されて 1 つしかないのでエントロピーは 0 になる。

4.8 部分系の結合

いま、一つのカノニカル集合が与えられ、その成分が複数種類の粒子からなる場合、その微視的状态の数の計算は複雑になる。一方、単一種類の粒子なら、微視的状态の数の計算はそれほど複雑ではない。極端な場合、熱平衡状態にある 1 個の粒子の微視的状态の計算は比較的簡単である。したがって、複数種類の粒子からなる系、あるいは複数個の系の微視的状态に基づく計算を、単一種類の部分系の計算、あるいは 1 個の粒子の系の計算に帰することができれば、計算は大幅に簡素化されることが期待できる。この節ではそうした計算が許されるのか、理論的に検討する。結論から先に述べれば、全体の系を複数の部分系が構成しており、各部分系の間には相互作用のエネルギーが存在しない場合、全体の系の分配関数 \$Z\$ は \$K\$ 個の部分系の分配関数 \$Z_k (k = 1, \dots, K)\$ を用いて次のように計算することができる。

$$Z = r \prod_{k=1}^K Z_k \quad (4.64)$$

ここで、\$r\$ は同一種類の粒子が識別できない場合に、微視的状态の数を重複して数えないように補正する重複補正係数である。式 (4.64) は全ての粒子が識別できるという条件のもとで演繹された式であるので、同種粒子が識別できない場合、微視的状态には重複が生じる。たとえば、自由に運動する同種粒子が \$N\$ 個あれば、\$N\$ 個の順列だけ重複して微視的状态を数えるために \$r = 1/N!\$ となる。具体的には本節の最後に述べる。ここでは全ての粒子が空間に固定されていて、\$r = 1\$ とすることができるとしよう。式 (4.64) は次のようにして示すことができる。まず、全体の系の微視的状态を \$j\$、部分系 \$k\$ の \$i\$ 番目の微視的状态を \$i_k\$ という添字で示す。そうすると、部分系 \$k\$ の分配関数 \$Z_k\$ は \$E_{k,i_k}\$ を \$k\$ 番目の部分系の \$i_k\$ 番目の微視的状态のエネルギーとすると、

$$Z_k = \sum_{i_k} e^{\beta E_{k,i_k}} \quad (4.65)$$

である。一方、全体の系の \$i\$ 番目の微視的状态のエネルギー \$E_i\$ と \$E_{k,i_k}\$ の関係は

$$E_i = \sum_{k=1}^K E_{k,i_k} \quad (4.66)$$

である。これを用いると、

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_i e^{-\beta E_i} \\
 &= \sum_i \exp\left(-\beta \sum_{k=1}^K E_{i_k}\right) = \sum_{i_1} \cdots \sum_{i_K} \exp\left(-\beta \sum_{k=1}^K E_{k,i_k}\right) \\
 &= \sum_{i_1} \cdots \sum_{i_K} \prod_{k=1}^K e^{-\beta E_{k,i_k}} = \prod_{k=1}^K \left(\sum_{i_k} e^{-\beta E_{k,i_k}}\right) \\
 &= \prod_{k=1}^K Z_k
 \end{aligned} \tag{4.67}$$

となり、式(4.67)が示された。この関係を用いれば、適切な部分系を考えることにより、複雑な系の分配関数を要領よく計算することが可能である。

カノニカル集合が単一または複数の種類の粒子から構成されており、同一種類の粒子が互いに識別できない系の場合、微視的状態の重複が生じるので、部分系の結合で全体の分配関数を計算する場合には注意が必要である。ただし、このことは部分系に限らず、どのような系でも要請されることであり、もともと量子力学において同種粒子が識別できないというところから来ている。同一種類の粒子が識別できない場合、2つの粒子を置換した微視的状態はお互いに区別することができないので、1つの微視的状態として扱う。N個の粒子がある場合には、このような区別できない微視的状態は全ての粒子の置換を考えればN!個あることになる。このような微視的状態を重複して数えないことが必要である。したがって、分配関数の計算に際して微視的状態に関する総和をとるときにN個の粒子が同一種類で識別できない場合、識別できるとした場合のN!の微視的状態が同一の微視的状態とみなされる。したがって、異なる微視的状態の数は個々の粒子が識別できることを前提に計算した微視的状態の数をN!で割ったものでなければならない。

このことを部分系で考えると、粒子数 N_k の部分系の中で粒子が同一種類で識別できない場合、その部分系の1つの微視的状態は $N_k!$ だけ重複して総和されることになるので、その部分系に関して粒子が識別可能であることを前提として計算された分配関数を $N_k!$ で割る必要がある。全ての部分系で同じような微視的状態の重複が考えられる場合、それぞれの分配関数を $\prod_{k=1}^K N_k!$ で割る必要がある。結局、式(4.64)は次のように表される。

$$Z = \prod_{k=1}^K \frac{1}{N_k!} Z_k = \frac{1}{N_1! N_2! \cdots N_K!} \prod_{k=1}^K Z_k \tag{4.68}$$

あるいは式(4.68)で、

$$r = \frac{1}{N_1! N_2! \cdots N_K!} \tag{4.69}$$

である。

特別な場合として、1個の粒子でも部分系と考えることができる。極端な場合は、N個の粒子からなる系も、1個の粒子からなるN個の部分系の結合とみなすことができる。このとき、もとの系が同種粒子からなり粒子を置換しても微視的状態が識別できない場合、各部分系はすべて同種となり、2つの粒子を置換しても識別できないと同様に、部分系を置換しても識別できない。したがって、全体の分配関数は結合した分配関数をN!回だけ重複して数えていることになる。したがって、重複を除くために分配関数をN!で割る必要があり、1つの粒子の部分系の分配関数を Z_1 とすると、全体の部分系の分配関数は

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N \tag{4.70}$$

となる。これは式(4.64)で $r = 1/N!$ ということに相当する。この例は部分系が1個の粒子からなる場合で成立つ。同一種類の複数粒子からなる部分系が複数ある場合に、このような計算は成り立たない。部分系が複数

粒子の場合、重複数の計算が違って来るからである。ただし、部分系の分配関数を計算するときに、その部分系を構成する粒子 1 個をその部分系の部分系として結合して計算することは問題ない。

章末の問題でもわかるように、実は平均エネルギーに関する限りは重複修正係数があっても結果に変わりはない。この係数が重要な意味を持つのはエントロピーの計算のときであり、同種粒子を識別できないのにこの係数を 1 とすると矛盾が生じてくるのである。

4.8.1 部分系の結合の例

部分系の結合の応用例は次の章にも出てくるが、ここでは第 4.3 節で 1 個の粒子の分配関数を計算しているので、それを用いて N 個の系の分配関数を計算するのに部分系の結合を応用してみよう。

N 個の調和振動子の列の分配関数と平均エネルギー

N 個の 1 次元調和振動子が空間に固定されていて、互いに識別可能な場合の分配関数を考える。したがって、重複修正係数は $r = 1$ である。1 個の粒子を部分系と考えると、その分配関数は式 (4.22) で与えられる。これを Z_1 とすると、分配関数は

$$Z = Z_1^N = \frac{e^{-\frac{N}{2}\beta\hbar\omega}}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})^N} \quad (4.71)$$

となる。これから平均エネルギーも簡単に得られて、

$$\langle E \rangle = \frac{N}{2}\beta\hbar\omega + \frac{N\hbar\omega}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)} \quad (4.72)$$

となり、単純に 1 個の調和振動子の平均エネルギーの N 倍であることがわかる。

N 個の 2 準位系粒子

N 個の空間に固定された 2 準位粒子の系の分配関数 Z を計算する。粒子は固定されているので互いに識別可能である。1 個の粒子の場合の分配関数は式 (4.23) であるから、

$$Z = Z_1^N = (e^{-\beta\epsilon} + e^{\beta\epsilon})^N \quad (4.73)$$

である。この式は明らかに式 (4.24) と同じである。部分系の結合の方法で同じ結果を導いたことになる。平均エネルギーは

$$\langle E \rangle = N \frac{-\epsilon e^{-\beta\epsilon} + \epsilon e^{\beta\epsilon}}{e^{-\beta\epsilon} + e^{\beta\epsilon}} \quad (4.74)$$

となる。

第 4 章の問題

問題 4.1 確率分布関数がエネルギーの関数であるとき、エネルギーは任意の付加定数をもつことができるという条件があることから、この確率分布関数はカノニカル分布と同じ関数形になる。これを示せ。

問題 4.2 式 (4.13) では指数関数の前に $W_2(E)/W(E)$ という因子がついている。この因子には系 2 に関する物理定数が含まれている。一方、式 (4.14) はカノニカル集合に関する物理定数、すなわち系 1 に関するものだ

けである。一見、矛盾するようであるが、前者は結果的に系2に関する物理定数はなくなる。こうなることを、第2章の1次元調和振動子の集合の場合について示せ。

問題 4.3 空間の格子点に固定された N 個の1次元調和振動子の系が温度 T で熱平衡にあるとき、この系の分配関数が次式で与えられることを示せ。

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})\beta\hbar\omega}$$

次に、この分配関数を用いて系の平均エネルギーを求めよ。

問題 4.4 図 4.4 において、高温では1次元調和振動子の平均エネルギーは温度に比例する。言い換えると、直線 $\langle E \rangle / \hbar\omega = k_B T / \hbar\omega$ に漸近する。このことを式 (4.30) から示せ。

問題 4.5 スピン1の粒子は3準位系になる。この粒子1個が温度 T で熱平衡状態にあるとき、系の平均エネルギー、エントロピーを求め、それぞれ図示せよ。

問題 4.7 第4.8節で述べた例では、同種粒子が識別できる場合の計算であった。もし、粒子が、衝突以外は空間を自由に運動することができて、粒子間の区別ができない場合、 N 個の1次元調和振動子のカノニカル集合と同じく N 個の系の2準位粒子のカノニカル集合のそれぞれ分配関数と平均エネルギーを求めよ。区別できる場合とどのように異なるか示せ。

問題 4.8 状態密度が $\Omega(E) = E^N$ と表されるとき、 $\Delta E \ll \langle E \rangle$ ならば

$$\int_{\langle E \rangle - \Delta E / 2}^{\langle E \rangle + \Delta E / 2} \Omega(E) dE \simeq \Omega(\langle E \rangle) \Delta E$$

が成り立つことを示せ。