統計力学（第 13・14 回）

齊藤 敏明

2011 年度講義メモ*

7 古典統計力学

古典統計であろうが、量子力学まで考慮しようが、統計力学の原理自体は変わるわけではない。しかし、ミクロの粒子を支配している量子力学によれば、束縛状態にある系のエネルギーはとびとびとなるので、それを微視的状態とすれば良かった。これに対し、古典力学では多くの物理量が連続的に変わりえるので位相空間の細胞化などの工夫が必要になる。多くの教科書では、伝統的に古典統計力学から話が始まるが、初心者には位相空間の話から入るのが難しい面もある。このテキストでは位相空間を使わない方法で話を進めてきたが、この章でこれについて述べる。

7.1 位相空間

古典力学では粒子の運動はニュートンの運動方程式、

$$\mathbf{F} = m\frac{d\mathbf{v}}{dt} = m\frac{d^2\mathbf{q}(t)}{dt^2} = \frac{d\mathbf{p}}{dt} \tag{1}$$

で決まる。これは粒子の位置 $\mathbf{q}(t)$ に関して 2 階の微分方程式になっており、ある瞬間の粒子の運動状態は、その位置座標 $\mathbf{q}(t)$ と運動量 $\mathbf{p}(t)$(あるいは速度) を指定することで記述できるであろう。*1

いま、１粒子の１次元の運動を考えよう。粒子の位置は刻々とその位置を変えて１次元の座標系の中を動き回るだろう。この運動を、縦軸に運動量 p をとり、横軸に位置 x をとった 2 次元の座標系で記述してみる。このとき、ある時刻での粒子はこの 2 次元空間のある点 (x, p) を占め、やはり時間とともに動き回る。これがもっとも単純な**位相空間**(phase space) である。

このように**粒子の運動を位置と運動量の空間で表現したものを位相空間と呼んでいる**。１次元１粒子の場合は、特にこのようなものを考える必要性も感じられないであろう。しかし、多次元、多粒子にまで拡張していったとき、位相空間も多次元になるが**位相空間のたった１点ですべての粒子の状態を表す事が形式上可能になる**のである。

多粒子の場合に移る前に、少し１次元での例を述べよう。

１個の自由粒子（力が働かないので $p =$ 一定になる）の場合、その力学的エネルギーは

$$E = p^2/(2m) = \text{一定} \tag{2}$$

となるから、位相空間 (xp 面) 上であらわした運動は $p = \sqrt{2mE}$ なる x 軸に平行な直線の軌跡を描く。

１次元調和振動子の場合は

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}Kx^2 \tag{3}$$

は一定となるので、xp 面上での軌跡は楕円、

$$\left(\frac{p}{\sqrt{2mE}}\right)^2 + \left(\frac{x}{\sqrt{2E/K}}\right)^2 = 1$$

となる。ここで K はバネ定数である。

3 次元空間を 1 粒子が動き回るときはどうなるであろうか。この粒子の位置座標を (x, y, z)、運動量を (p_x, p_y, p_z) とすると、位相空間は 6 次元となり、

---

* あくまで講義メモなので講義中に書いた図などは基本的に載せていない（講義を受けることが前提）。また、誤りやタイプミスが含まれているかもしれない。使用には注意する事。 第 1.9 版 (2011 年 7 月 15 日)

*1 この記述では運動量でも速度でもかまわないが、解析力学のハミルトニアン形式では**独立な変数を位置座標と運動量にとる**。よって、これ以後は速度は使わない。

この中の点 (x, y, z, p_x, p_y, p_z) で状態が表される事になる。[*2]

多粒子の場合に移ろう。n 個の粒子が 1 次元運動をしているとする。これを位相空間で描くとどうなるであろうか。それぞれの粒子はある時刻に (q_1, p_1)、(q_2, p_2)、...(q_n, p_n) のような状態にあるから、$2n$ 次元の位相空間を考えれば、その中のたった 1 点 $(q_1, q_2, ..., q_n, p_1, p_2..., p_n)$ でその時のすべての粒子の状態を表現できてしまうことになる。すなわち、たくさん粒子を書くかわりに、**次元を上げてその中の１点ですべての粒子の状態を表した、ということである。これは数学的には同等なことであるが、たくさんの粒子からなる系の状態を指定するときは極めて有用な表現方法となるであろう**。この点のことを**代表点**と呼ぶ。

さて、n 個の粒子が 3 次元運動している場合はどうなるであろう。このときは、1 個の粒子ごとに 6 つの座標が必要であるから、結局 $6n$ 次元の位相空間となる。

7.2 古典力学における系の状態の指定

古典力学においてその系のエネルギーは一般に、$E = E(p, q)$ と表すことができる。[*3]たとえば、式 (2)、(3) を見よ。古典的には p も q も連続変数であり、E も連続的に変化する。

さて、簡単のため 2 次元の位相空間で話を進める（すなわち、1 粒子の 1 次元運動)。E が一定の場合（孤立系）を考えよう。粒子はこの位相空間の中をある軌跡を描く。このときこの系の状態はこの位相空間内の代表点の場所で表される、と考えられる。しかし、その場所は連続的に移動してゆくので、次のようなことを考える。

1) 位相空間を $\delta q \cdot \delta p = h_0$ に等しい面積[*4]を持つ細胞に分割する。[*5]

2) 各細胞に順序を決め、$r = 1, 2, 3...$ と番号をつける。

代表点はこのように決めた細胞の中を次々ととおりぬけてゆくだろう。そこで、**古典力学における系の微視的状態 r とは、代表点が位相空間内の細胞 r に見出される状態、と定義する。**

n 個の粒子が 3 次元空間を運動している場合は、

1) 位相空間を $(\delta q_1 \cdot \delta q_2 \cdot ...\delta q_{3n}) \cdot (\delta p_1 \cdot \delta p_2 \cdot ...\delta p_{3n}) = h_0^{3n}$ に等しい体積の細胞に分割する。

2) 各細胞に順序を決め、$r = 1, 2, 3...$ と番号をつける。

とすれば、上と同じことが言える。

7.3 古典統計力学におけるミクロカノニカルアンサンブル

微視的状態は上で見てきたように、位相空間内のひとつ、ひとつの細胞に関するものである。この他は、5 章で述べた統計力学の原理がそのまま成立する。

(a) 等重率の原理

孤立系が熱平衡にあるとき、系が実現しうる微視的状態（位相空間内で代表点が到達しうるすべての細胞）は等しい確率で見出される。

(b) 系がある巨視的状態（位相空間内のいくつかの細胞を含むある領域に対応）にいる確率は、その領域の細胞の数、すなわち、その領域の位相空間の体積に比例する。

例題

長さ L の箱に閉じ込められた 1 次元自由粒子において、この粒子が箱の左 1/3 に見出される確率を求めよ。

式 (2) が成り立っているので、2 次元の位相空間 (xp 空間) 上で $p = \pm\sqrt{2mE}$ の軌跡を $0 < x < L$ の間で描くであろう。すなわち、$x = 0$ と $x = L$ で壁に衝突するたびに、粒子の運動量は符号が反転するだろう。この空間を細胞に分割する。細胞の体積を意味あるものとするために、この粒子とるエネルギーに幅を持たせることにする。すなわち、

[*2] もちろん描く事はできない。抽象的な空間である。

[*3] ここでは簡単のため $(p_1, p_2, ...)$ を p と、$(q_1, q_2, ...)$ を q と置いた。これ以後は、ことわらずにそのような書き方をする場合がある。

[*4] 2 次元の位相空間の体積

[*5] 古典力学では h_0 の大きさは不定性があり、いくらでも小さくできるであろう。しかし、量子力学まで考えると、粒子の位置と運動量は同時に正確には決めることができず、$\delta q \cdot \delta p \geq h$ に制限される。これは、**不確定性原理**として知られている。ここで h はプランクの定数である。

$E \sim E + \delta E$ の間にあるとする。この δE は、それによってできる軌跡の幅の中に十分細胞が含まれているものとする。

このようにしてできた、位相空間内の代表点がとり得るすべての細胞の体積を V_0 としよう。[*6]一方、粒子が箱の左 1/3 にいる巨視的状態は、位相空間で $0 < x < L/3$ の領域に代表点がいる状態、ということになる。この領域に含まれる細胞の数（微視的状態の数）は、そのとり得る状態の位相空間の体積 $(\frac{1}{3}V_0)$ に比例するから、結局、

$$\text{箱の左 1/3 にいる確率} = \frac{\frac{1}{3}V_0}{V_0} = \frac{1}{3}$$

となる。

7.4 古典力学におけるカノニカルアンサンブル

ここでもその原理は 5 章で述べたのと変わらない。すなわち、系が温度 T の熱浴につかっているとき、エネルギーが E_r という状態 r で見出される確率 P_r はボルツマン因子に比例して

$$P_r \propto e^{-\beta E_r} \tag{4}$$

となる。

ただし、E_r は $E_r = E(q_1, q_2, ..., p_1, p_2 ...)$ のように q と p の関数になっている。また、状態 r とは代表点が位相空間内で特定の細胞 r にいるという事である。p、r は連続変数であるから、分配関数や、平均エネルギーなどを求めるさい、これまでのように**和をとるのではなく積分を取る**のが便利であろう。

そこで、確率密度 $\mathcal{P}$ を導入しよう。すなわち、系の状態（代表点）が $q_1 \sim q_1 + dq$、$q_2 \sim q_2 + dq$、...$p_1 \sim p_1 + dq$、$p_2 \sim p_2 + dq$、... にある確率を

$$\mathcal{P}(q_1, q_2 ..., p_1, p_2 ...) dq_1 dq_2 ... dp_1 dp_2 ... \tag{5}$$

とおくのである。dq、dp はこの中に細胞がたくさんあるが、この区間では E は変化しない程度の大きさにとる。

3 次元で n 個の粒子がいる場合は、この確率密度は

$$\mathcal{P}(q,p)dqdp = \frac{e^{-\beta E(q,p)} \frac{1}{(h_0)^{3n}} dqdp}{\int e^{-\beta E(q,p)} \frac{1}{(h_0)^{3n}} dqdp} \tag{6}$$

と書ける。ここで、$q_1, q_2 .... q_{3n}, p_1, p_2, ... p_{3n}$ を q, p と、また $dq_1, dq_2, ... dp_1, dp_2 ...$ を $dqdp$ と簡略化して書いた。式 (6) の中で $\frac{dqdp}{(h_0)^{3n}}$ は $dqdp$ の領域に含まれる細胞の数を表わしている。

この式とすでに示してきた 5.5 節の式 (9)

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \tag{7}$$

と式 (6) を比較してみると対応関係がわかるであろう。

したがって、平均エネルギー $\overline{E}$ は

$$\overline{E} = \int E(q,p) \mathcal{P}(q,p) dqdp \tag{8}$$

で求まる。[*7]

分配関数については注意が必要であるので次節で導く。

例題 温度 T の熱浴につかった 1 次元自由粒子の平均エネルギーを求めよ。

$E(q,p) = p^2/(2m)$ であるから、式 (6) と (8) より

$$\begin{aligned} \overline{E} &= \frac{\int \frac{p^2}{2m} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \int dq}{\int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \int dq} \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp = \frac{1}{2} kT \end{aligned} \tag{9}$$

ここで、積分の公式

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-at^2} dt = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \tag{10}$$

を使った。[*8]同様にして、3 次元の場合は $\overline{E} = \frac{3}{2}kT$ となる。[*9]

この結果は、1 自由度あたり、熱エネルギーが $\frac{1}{2}kT$ ずつ分配されていることを示していて、後で述べる**エネルギーの等分配則**の一例になっている。

[*6] 実際には、この場合は面積であるが、一般的に記述するために、2 次元空間の体積=面積という意味でこう書いた。

[*7] $\sum_r E_r P_r$ に対応。

[*8] 実は、この積分を具体的に計算しなくとも答えは出せる。

[*9] これを求めよ。

7.5 N 個の粒子からなる理想気体の分配関数

いま、体積 V の箱に閉じ込められた N 個の粒子からなる理想気体の分配関数を古典統計力学的に求め、6.4、6.5 節の結果と比較してみよう。

まず、古典統計力学における分配関数は式 (6) と式 (7) を見比べて、

$$Z = \frac{1}{N!}\frac{1}{(h_0)^{3N}}\int e^{-\beta E(q.,p)}dqdp \tag{11}$$

となることが予想される。ただし、$N!$ は、6.5 節で詳しく述べたように気体を扱うとき、粒子はすべて同じで区別がつかないことの補正のため入れた。位相空間の体積 h_0^{3N} については不定で、古典力学の範囲では決めることができないので、後で考察する。

さて、この気体のエネルギーは各粒子の p の x、y、z 成分を通し番号で 1 から $3N$ とつけているので、

$$E = \sum_{i=1}^{3N}\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \tag{12}$$

と書ける。これから

$$Z = \frac{1}{N!}\frac{1}{(h_0)^{3N}}\int exp\left[-\beta\sum_i\frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}\right]dqdp$$

$$= \frac{1}{N!}\frac{1}{(h_0)^{3N}}\int e^{-\beta\frac{p_1^2}{2m}}e^{-\beta\frac{p_2^2}{2m}}...e^{-\beta\frac{p_{3N}^2}{2m}}dq_1..dp_1..dp_{3N}$$

$$= \frac{1}{N!}\frac{1}{(h_0)^{3N}}\left(\int e^{-\beta\frac{p_i^2}{2m}}dp_i\right)^{3N}\left(\int dq_1dq_2..dq_{3N}\right)$$

$$= \frac{1}{N!}\frac{1}{(h_0)^{3N}}\left(\sqrt{\frac{2m\pi}{\beta}}\right)^{3N}V^N \tag{13}$$

となる。最後から 1 つ前の式の積分は、式 (10) を使って求めた。

この結果と、6.4 節、式 (18) を 6.5 節、式 (23) に代入した結果、

$$Z = \frac{1}{N!}\left[\left(\frac{m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{1}{\hbar^3}\frac{V}{\beta^{\frac{3}{2}}}\right]^N \tag{14}$$

と比べてみる。

$$\hbar \equiv \frac{h}{2\pi}$$

であることに注意すると

$$h_0 \to h\,(\text{プランクの定数}) \tag{15}$$

と置けば同じ結果を与えることがわかる。[*10] これは、古典力学では決まらなかった h_0 が、量子力学的にはプランクの定数とおけば良いことを意味する。すなわち、位相空間の体積 $d\mathbf{q}d\mathbf{p}$ には $\frac{1}{h^{3N}}d\mathbf{q}d\mathbf{p}$ の状態数がある。このやり方は、連続的な古典的な位相空間を不連続的な量子力学的位相空間に変換する便宜的な方法と言える。

こうして、量子力学との対応関係をとった結果、分配関数は

$$Z = \frac{1}{N!}\frac{1}{h^{3N}}\int e^{-\beta E(q.,p)}dqdp \tag{16}$$

と書けば良いことになる。

7.6 エネルギー等分配則

ある系のエネルギー E が

$$E(q_1..,q_{3N},p_1,..p_{3N}) = (A\xi^2 + \text{その他の部分}) \tag{17}$$

と書けたとする。ここで ξ は q_1 から q_{3N}、p_1 から p_{3N} までのうちのひとつの変数とする。また、A は任意の定数である。このときの、$\epsilon \equiv A\xi^2$ の平均エネルギーは係数 A の値に関係なく

$$\overline{\epsilon} = \overline{A\xi^2} = \frac{1}{2}kT \tag{18}$$

となることを示せる（後で証明する）。

たとえば、

$$E = A\xi_1^2 + B\xi_2^2 + C\xi_3^2 + \cdots \tag{19}$$

のような形をしている場合は、あらためて計算することなく、たちどころに

$$\overline{E} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT + \cdots \tag{20}$$

となることが言える。すなわち、このような場合、**1 自由度あたり $\frac{1}{2}kT$ の熱エネルギーが分配される**ことになる。これを**エネルギーの等分配則**という。

先に具体的な例を示そう。

1) 一次元調和振動子

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}Kq^2$$

[*10] これを確かめよ。

と書けるので、運動エネルギーもポテンシャルエネルギーも式 (19) の形になっている。ただし、K はバネ定数である。これより

$$\overline{E} = \frac{1}{2}kT + \frac{1}{2}kT = kT$$

となる。

2)N 個の三次元調和振動子（あるいは $3N$ 個の調和振動子）

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2}Kq_i^2 \right) \tag{21}$$

なのですべての項が式 (19) の形になっている。これより

$$\overline{E} = 3NkT \tag{22}$$

この結果から、すぐさま、固体の熱容量を古典統計力学で求めることができる。すなわち、6.1 節のアインシュタインのモデルで説明したように、固体を 3N 個の調和振動子の集合体と考えると、その全エネルギーは式 (21) になるので、平均エネルギーは式 (22) になる。熱容量はこれを温度で微分したものであるから

古典統計力学より求めた固体の熱容量 =

$$C_V = 3Nk \tag{23}$$

となる。これはすでに 6.1 節で述べたように、高温で固体の熱容量が 1 モルあたり $3R$ と一定であるとした、デュロン・プティの法則に一致する。

古典統計力学では固体の熱容量は温度に無関係に $3R$ という結果になるが、6.1 節で示したように低温では熱容量は小さくなってゆき、古典論は破綻する。すなわち、低温ではエネルギーはとびとびになっているという量子力学の考え方を取り入れなくてはならない。逆に、高温極限 ($kT >> \hbar\omega$) では 6.1 節の式 (4) で示したように $3Nk$ となり、古典統計力学の結果、式 (23) に一致する。

3)2 原子分子からなる理想気体の熱容量

１原子からなる理想気体のエネルギーは式 (21) の運動エネルギーのみの部分で表されるから、その平均エネルギーは等分配則から

$$\overline{E} = \frac{3}{2}NkT$$

である。よって、モルあたりの熱容量は $\frac{3}{2}R$ である。

もし、２原子分子からなる気体を考えると、粒子間のポテンシャルは考えないとしても、２原子の重心の並進運動に加えて、重心のまわりの回転運動の自由度が増える。重心に原点をおいて固定した極座標で回転を表したとき、θ に関する回転のエネルギーは

$$E = \frac{1}{2}I\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2I}p_\theta^2$$

と書けるので、これも等分配の法則が使える。ここで、I は慣性モーメント、$p_\theta \equiv I\frac{d\theta}{dt}$ は回転にともなう一般化運動量である。

すなわち 2 原子分子 1 モルからなる気体の熱容量は並進運動の自由度 3 に加え、θ と、更に、ϕ に関する回転の自由度も増える[*11]（回転の自由度は結局、全部で 2 増える）と考え、$C_V = \frac{5}{2}R$ となる。また、更に高温になると、２原子分子間の振動の自由度が加わる。このときは、C_V(高温) $= \frac{7}{2}R$ となる。

エネルギー等分配の法則の証明

証明は 7.4 節の例題の一般化になっている。

いま、式（17）の $\epsilon = A\xi^2$ を $\epsilon(\xi)$ と書くことにする。ϵ の平均エネルギーは

$$\overline{\epsilon} = \frac{\int \epsilon(\xi) e^{-\beta(\epsilon(\xi)+E')} dq_1 ... dp_{3N}}{\int e^{-\beta(\epsilon(\xi)+E')} dq_1 ... dp_{3N}}$$

で計算できる。ここで E' は式 (17) で ϵ 以外の部分とする。これを変形すると、

$$\overline{\epsilon} = \frac{\int \epsilon(\xi) e^{-\beta\epsilon(\xi)} d\xi \int e^{-\beta E'} dq_1 ... dp_{3N}}{\int e^{-\beta\epsilon(\xi)} d\xi \int e^{-\beta E'} dq_1 ... dp_{3N}}$$

ただし、分子、分母に現れる $dq_1 ... dp_{3N}$ の中からは $d\xi$ は取り除いてあるとする。

結局、ξ に対する積分のみ残り、

$$\overline{\epsilon} = \frac{\int \epsilon(\xi) e^{-\beta\epsilon(\xi)} d\xi}{\int e^{-\beta\epsilon(\xi)} d\xi}$$

これは

$$\overline{\epsilon} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \int e^{-\beta\epsilon(\xi)} d\xi \tag{24}$$

[*11] ϕ に関する導出は省略する。

と書いても良い。ここで、$\epsilon(\xi) = A\xi^2$ を代入すると、7.4 節の例題の式と同じ形になっていることがわかる。したがって

$$\overline{\epsilon} = \frac{1}{2}kT$$

を得る。

7.7 マクスウェルの速度分布

温度 T の熱浴で熱平衡にある理想気体の各粒子の速度分布はどうなっているだろう。また、平均速度や速度の二乗平均の平方根（標準偏差）はどのくらいあるだろう。これは、カノニカル分布の手法ですぐ求めることができる。

まず、運動量 $\mathbf{p}$ を持つ状態が出現する確率 P は

$$P(\mathbf{p}) \propto e^{-\beta \sum_i \frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}$$

と書ける。規格化因子を含めて速度で表すと、

$$P(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\right)^3 e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)} dv_x dv_y dv_z \quad (25)$$

これをマクスウェルの速度分布とよぶ。ここで、速さ $v \equiv \sqrt{v_x^2+v_y^2+v_z^2}$ の分布を求める。極座標で考え、θ と ϕ で積分すると $4\pi v^2 dv$ となるから、

$$P(v)dv = 4\pi v^2 \left(\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\right)^3 e^{-\frac{m}{2kT}v^2} dv \quad (26)$$

が得られる。この分布から平均の速さが

$$\overline{v} = \int_0^\infty vP(v)dv = \sqrt{\frac{8kT}{m\pi}} \quad (27)$$

と求まる。

同様にして、

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (28)$$

を得る。

演習

1. 理想気体の分配関数（式 (14)）から、ヘルムホルツの自由エネルギー F を求め、6.3 節の式 (9) と 6.4 節の式 (13) より理想気体の状態方程式と定積熱容量を求めよ。

2. 式 (24) を実際に計算し、$\overline{\epsilon} = \frac{1}{2}kT$ を示せ。

3. 次のようなエネルギーを持つ 1 次元の**非調和振動子**が温度 T の熱浴につかっている。

$$E = \frac{p^2}{2m} + aq^4 \quad (29)$$

ただし、a は任意の定数である。

(a) 運動エネルギー（第 1 項）の部分の平均エネルギーを求めよ。

(b) ポテンシャルエネルギー（第 2 項）の部分の平均エネルギーを式 (24) を出発点として求めよ。[*12]

4. 式 (27)、(28) を求めよ。次の積分公式を使っても良い。

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} x^{2n} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}}$$

ここで、$(2n-1)!! = (2n-1)(2n-3)...3 \cdot 1$

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} x^{2n+1} dx = \frac{n!}{2a^{n+1}}$$

5. 式 (27) を使い、室温（300K）の酸素分子の平均の速さが 445 m/s 程度になることを求めなさい。

[*12] 右辺の第 2 項が q の 4 乗になっていることに注意しなさい。式 (24) の $\epsilon(\xi)$ の部分に $a\xi^4$ を入れて計算する。$y = \beta^{\frac{1}{4}}\xi$ なる変数変換をしてみよ。積分を実行しなくともこの問題は解ける。