

統計力学 (第1回・第2回)

齊藤 敏明

2011 年度講義メモ*

1 巨視的系の物理

1.1 熱力学と統計力学

熱力学(thermodynamics) と統計力学(statistical mechanics) はともに巨視的な系(macroscopic system) を対象とした学問である。巨視的な系とは 10^{23} 程度の粒子を含む系で、気体、液体、固体などがこれにあたる*1。

19 世紀までの素朴な熱や温度の概念から、蒸気機関の効率を上げる問題、永久機関への夢などを通して熱力学の法則が出来上がってきた。*2

その後、原子などの概念が熟してくるにつれてこれらの法則を微視的な観点から理解しようとする統計力学が現れてくる。

ここで、熱力学と統計力学で、巨視的な系へのアプローチの仕方にどのような違いがあるのかまとめておく。

- 熱力学 実験事実や経験を元に一般化を行い、少数の基礎的な法則を導く現象論的(phenomenological) なアプローチ。このとき原子や分子などの微視的(microscopic) なことは考えない。例えば、「熱は温かいところから冷たいところへ流れ、その逆はひとりで起

こらない」(熱力学第2法則)とか、気体の状態方程式、オームの法則・・・などがこの方法で得られた。この方法は強力であり、将来、「たとえこの世に原子が存在しない」、ということになったとしても、現象論的な法則は生き残る事になる。ただしこのアプローチでは含まれるパラメーターや係数などは決まらない。そのつど実験により求める必要がある。

- 統計力学 微視的立場から巨視的な法則や性質を導く。気体、固体、液体などを構成している粒子の運動を支配している法則は古典的には Newton の運動方程式である*3。したがって、この方程式が解ければ巨視的な法則は微視的な多数の粒子の運動の結果として求まる事が期待されるであろう。しかし粒子間には相互作用が働くわけで、 10^{23} 程度の連立微分方程式を有限の時間で解くことが必要になる。これは現実問題としてスーパーコンピューターを利用しても難しい。また、いくら方程式を眺めていても、温度を下げっていくと H_2O の気体が 1 気圧、100 で液体になり、0 で固体になることは書かれていない。また、通常金属がある温度で突然、電気抵抗が零になる(超伝導)現象や、磁石の性質が突然、ある温度以上で失われる(強磁性-常磁性転移)現象など、いわゆる「相転移(phase transition)」とよばれる現象は、多数の相互作用する粒子が集まった時に起こり、基本方程式からはすぐにはそのような特異な現象が起きることは見て取れないであろう。

統計力学はこのような直接的計算方法を取るの

* 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 1.1 版 (2011 年 4 月 22 日)

*1 量子力学を学ぶと電磁波(光)も光子(photon)という多数の粒子(量子)からなる系であり、やはり熱力学や統計力学の対象になり得ることがわかる。

*2 このへんの話は、例えば「小暮陽三 著、ゼロから学ぶ熱力学 講談社(2001)」の最初ほうに興味深く書かれている。

*3 量子力学を考えると Schrödinger の方程式。

ではなく、「巨視的」であることを逆に利用してある種の単純化を行う。すなわち、熱力学的量を多数の粒子の物理量の平均値で表し、統計的（確率的）な概念からのアプローチを行う。たとえば、巨視的な熱力学的量である「圧力」は「多数の粒子が、その粒子を閉じ込めている壁に与える単位時間あたりの力の平均値」と考えるのである。また、そのようにして得られた概念が、質的に新しい洞察を巨視的な系に与えてくれる事になる。

現在では、熱力学と統計力学は別々に講義される事が多い。理学部の物理学科を例にとると、熱力学が半年、統計力学が通年の科目になっているのが普通（伝統的）である。^{*4}また、熱力学と統計力学を統一的に扱い、熱統計物理として講義がなされたり、教科書が書かれている場合もある^{*5}。

しかし、このテキストでは、2年生の半期の講義であることを考えて、解析力学や量子力学の知識は前提としないで進める。^{*6}まず最初に、簡単な気体のモデルを使い、統計的な（微視的な）観点と巨視的な観点の関係について考察を行う。その後、巨視的な話に戻り、一般の熱力学的な展開を行う。後半には再び気体のモデルを登場させ、統計力学の原理（ミクロカノニカル分布）について述べる。残りは、実用的に大事であるカノニカル分布を中心に説明する。量子統計などはこの講義では簡単に紹介するのにとどめる。また、位相空間（古典統計力学）^{*7}なども初学者にはわかりづらい面があるので後に導入する。

^{*4} しかも、一般に統計力学の講義では簡単な解析力学や量子力学の知識を必要とすることが多い。

^{*5} たとえば、パークレー物理学コース5「統計物理」(丸善)、マンチェスター物理学「統計物理学」(共立出版)、Fundamental of Statistical and Thermal Physics (F. Reif) (McGraw-Hill) (邦訳:統計熱物理学の基礎 (上、中、下) 物理学叢書 (吉岡書店)) などがそれにあたる。

^{*6} 必要に応じて解説する。

^{*7} 多くの統計力学の教科書では位相空間の話から始まる。

1.2 熱平衡と緩和時間

熱力学も統計力学もまずは「熱平衡(thermal equilibrium)」^{*8}という概念がとて重要となる。ここでは理想気体 (ideal gas) の拡散を例にとって説明する。

- 理想気体 気体が十分希薄でその分子間の相互作用がほとんど^{*9}無視できる気体。これからたびたび登場する。

今、 N 個の粒子からなる理想気体が箱の中に閉じ込められていたとしよう。この箱の壁は、変形せず、また、外界からの熱も通さない壁（これを断熱壁(adiabatic wall) という）でできている。このような系のことを、外界から力学的にも熱的にも遮断されているため「孤立系(isolated system)」と呼ぶ。

いま、箱の中央に粒子がとおり抜けられない仕切り板があり、 N 個の粒子はすべて左半分が集まっていたとする。ここである時その仕切り板を取り去る（この時間を $t=0$ とする）。

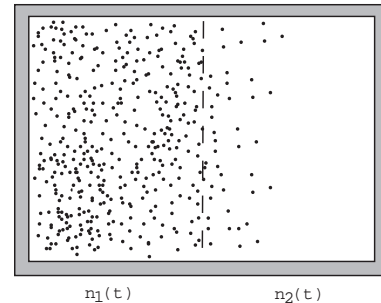


図1 N 個の粒子からなる理想気体の拡散

しだいに粒子は図1のように右半分に拡散して、ある時間 (τ) 以上になると ($t \gg \tau$) 左半分にいる粒子数 n_1 と右半分にいる粒子数 n_2 の時間平均は同じになるであろう(図2)。すなわち、 $\bar{n}_1 \sim \bar{n}_2 \sim \frac{N}{2}$ 。ここで \bar{n} は n の時間平均を表している。この τ 秒以上の時間では \bar{n} はほとんど変化が起こらない。もちろん、 n_1 や n_2 は $\frac{N}{2}$ のまわりで微増減しているだろう。これをゆらぎ(fluctuation) という。し

^{*8} 熱平衡に無い状態を非平衡(nonequilibrium) という。非平衡状態を取り扱おうと、とたんに話は難しくなる

^{*9} 熱平衡に至る為には、粒子間のエネルギー交換ができるよう最低限の他の粒子や壁との衝突を残す必要がある。

かし、突然 $n_1 \sim N$ とか $n_2 \sim N$ になる事は自然には起こりそうも無い。また、 $t \gg \tau$ でこの箱の中の写真を何枚かとったとすると、粒子の数がとても多い場合、どの写真も同じように見えて、それぞれの写真を時間順に並べるのは事実上できない。

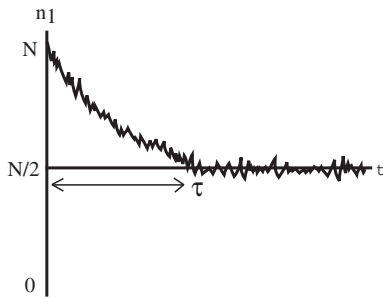


図 2 熱平衡と緩和時間

このように、粒子の個々の配置（微視的状态）は次々と変化しているが、平均的な量（ここでは \bar{n} ）で指定された巨視的な状態が時間変化しないような状態を熱平衡とよぶ。また、熱平衡に至るまでの時間（ここでは τ ）を緩和時間(relaxation time)という。

ところで仕切り板を開けてすぐの状態は、粒子の密度は左半分が大きく、右半分は小さいであろう。すなわち、 $n_1 > n_2$ であるが、しだいにその差は減ってくる。このように、 $t < \tau$ では n は時間変化し $\bar{n}(t)$ のように書けるであろう。このような状態を非平衡状態(nonequilibrium state)とよぶ。

緩和時間は、体系によりさまざまな値を持つ。今の理想気体の例でいえば、仕切り板を完全に取り去るのではなく、仕切り板の中央に穴を開けた場合を想定してみよう。穴が小さい場合は熱平衡に至るまでの時間は、完全に仕切り板を取り去った場合に比べ、はるかに長くなると考えられる。また、穴の大きさを変えていけば、緩和時間は次々と変わって行くことがわかる。

水の入ったコップに角砂糖を入れた場合、砂糖が一樣に拡散した状態が熱平衡と言えるが、この場合の緩和時間は、分単位であり、気体の拡散にくらべて何桁も長い緩和時間を持つ。逆に壁にかかった油絵はほとんど変化せず、熱平衡にあるように思えるが、実際には必ず外界との相互作用が存在するの

で、何十年、何百年の後には色が褪せて変化して行く事になる。熱平衡はこのように厳密には存在しないかもしれないが、油絵を鑑賞している時間範囲ではほとんどその変化はなく、實際上、熱平衡にあるものとして良い。角砂糖の場合なら変化は油絵よりずっと早いですが、せいぜい 10 分程度待てば、熱平衡と考えてよいであろう。実験において熱平衡を考える場合、観測時間とその系の特有の緩和時間との兼ね合いでとらえる必要がある。

1.3 巨視的状态と微視的状态の関係

前節の気体の拡散の例で、非平衡状態から熱平衡状態への移り変わりは一方向的であり、けっしてその逆（均等に拡散した気体分子が突然、左半分集まる）の現象は起こらないように見える。これを不可逆性(irreversibility)という。粒子が多数集まった巨視的な系では、このような不可逆変化が随所で生じる。他にも、水の入ったコップの中で角砂糖が溶けて行く過程もこの例である。水の中の砂糖の分子が突然集まって角砂糖の形が復元する事は通常起こりえない。また、人間が生まれてから老化し死んで行く過程も不可逆変化と言えるであろう。

しかし、個々の粒子の運動方程式は時間反転に対して対称であり、逆の運動が禁じられているわけではない。それにもかかわらず、巨視的系の時間変化には方向性がある。

ここでは、熱平衡状態とは微視的な状態がどのようになった状態なのか、不可逆的な変化についてなにがいえるのか、簡単なモデルを使って見てみることにする。

- モデル: N 個の気体分子からなる理想気体が入った箱(やはり断熱で変形しない)を考える。巨視的状态は「箱の左半分(右半分でも良い)にいる粒子の数 n で指定した状態」とする。観測できる量はこの n のみとする。一方、この系の微視的状态を「すべての粒子について箱の左半分、右半分のどちらかにいるかを指定した状態」とする。このような個々の粒子の微視的状态は観測できないとする。

運動方程式を厳密に解けば個々の粒子の時間変化を正確に記述できるはずである。しかし、すでに述べたように N が大きい時は実際上不可能である。そこで、確率的に扱う事にする。

- 仮定: 1 個の粒子が箱の右半分にいる確率と左半分にいる確率は等しい。^{*10}

一般に、ある巨視的状態にはたくさんの微視的状态が存在する。

例えば、ある粒子 1 個が左半分に、他のすべての粒子が右半分にいる微視的状态を考えてみよう。左半分にいる粒子は N 通り考えられるが、個々の微視的状态は観測では区別つかないのであるから、すべて $n = 1$ (左半分にいる粒子数が 1) の巨視的状态として観測される。すなわち、 $n = 1$ の巨視的状态に対応する微視的状态の数は N ということになる。

それでは、簡単の為に粒子が 4 個しかない場合 ($N = 4$) について考察を進める事にしよう。それぞれの粒子は右半分か左半分にいるので 2 通りの状態がある。したがって、4 個の粒子がある場合、考えられるすべての微視的状态の数は $2 \times 2 \times 2 \times 2 = 2^4$ となる。^{*11}

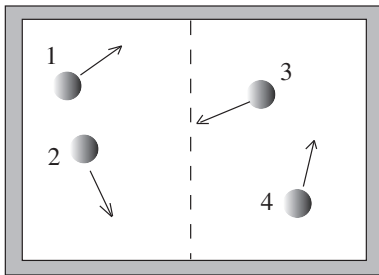


図 1 $N = 4$ の場合のモデル

一方、巨視的状态は $n = 4, 3, 2, 1, 0$ の 5 通りある。以下に、それぞれの巨視的状态に対応した微視的状态 $\Omega(n)$ の内訳を調べよう (表 1)。ここでは個々の粒子に番号 (1 ~ 4) を付けた。

この表をながめると、 $n = 2 = \frac{N}{2}$ の時、対応する微視的状态数 Ω は最大 (= 6) を取る事がわかる。

^{*10} なぜ等しいと仮定できるのか、考えてみよ。

^{*11} N 個の場合は 2^N 。

また、 $n = 4$ (すべての粒子が左半分にいる状態) と $n = 0$ (すべての粒子が右半分にいる状態) で Ω は最小 (= 1) になっている。ここで次の仮定を置く。

- 仮定: どの微視的状态も同じ確率で現れる (等重率の原理)。^{*12}

これにより、巨視的状态の出現する確率 $P(n)$ は微視的状态の数 $\Omega(n)$ に比例し、 Ω 最大の巨視的状态が最も出現しやすいことがわかる。(逆に、 Ω が小さい状態はめったに観測されないであろう。) すなわち、

$$P(n) = \frac{\Omega(n)}{2^4}$$

これは、16 回観測を行ったとすると、そのうち 6 回は左半分と右半分に同じ数の粒子がいるのが観測され、すべての粒子が左半分 (あるいは右半分) にいる状態は 1 回しか観測されないことを意味する。他の n の場合についても同様である。

一般の N の場合には

$$\Omega(n) = {}_N C_n = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (1)$$

と書け、

$$P(n) = \frac{\Omega(n)}{2^N} \quad (2)$$

となることは容易に確かめられる。^{*13}

粒子数が少ない時は、すべての粒子が左に集まっている状態 ($n = N$) や右に集まっている状態 ($n = 0$) も、出現確率がそれなりにある ($N = 4$ の場合はそれぞれ $1/16$ だった)。しかし、 N がアボガドロ数程度になれば 2^N は莫大な大きさになり、いくら待ってもそのような状態は観測されないであろう。

結局、ここで述べてきたモデルでは、熱平衡状態においては、式 (2) より、ほとんどは $\frac{N}{2}$ 程度の状態に観測されることを示している。^{*14}これは、気体

^{*12} このもっともらしい仮定の証明はエルゴード問題とされている。

^{*13} 実際にこれを確かめなさい。

^{*14} 式 (1) は二項分布と呼ばれている。式 (1) あるいは (2) がどのような分布になるかを調べ、実際にこれを確かめなさい。

表 1 箱の中の左半分に粒子が n 個存在する場合の巨視的状態と微視的状態の関係 ($N = 4$)

巨視的状態 n	左半分にいる粒子	右半分にいる粒子	微視的状態の数 $\Omega(n)$	確率 $P(n)$
4	1,2,3,4		1	$\frac{1}{16}$
3	1,2,3	4	4	$\frac{4}{16}$
	2,3,4	1		
	3,4,1	2		
	1,2,4	3		
2	1,2	3,4	6	$\frac{6}{16}$
	1,3	2,4		
	1,4	2,3		
	2,3	1,4		
	2,4	1,3		
	3,4	1,2		
1	1	2,3,4	4	$\frac{4}{16}$
	2	1,3,4		
	3	1,2,4		
	4	1,2,3		
0		1,2,3,4	1	$\frac{1}{16}$

の拡散において「実際に」観測されることであり、この微視的状態と巨視的状態の確率的なモデルが、うまく現象を説明している事がわかる。^{*15}

一方、巨視的状態の変化の方向性についてこのモデルではどうであろうか。粒子が拡散して行き、最終的に一様に分布した状態は Ω が最大の状態である。これに対して、 Ω が最大の状態から、 Ω の小さい状態に向かって大きな変化が起こる事は、確率的に考えずらい。^{*16}

以上の考察より、箱の中の気体の拡散の問題以外にも、これを一般化して、

- その微視的状態数 Ω の一番多い巨視的状態が熱平衡で実現する
- 孤立系において巨視的状態の時間変化は Ω 最大の状態に向かって進行し、その逆は普通起こ

^{*15} これが、後半で登場する統計力学の原理となる。

^{*16} その確率は零ではないが、実際上起こらないと考えるよ

いだろう。

らない

ということが言えるだろう。

ところで、別な見方をすると、 Ω は「乱雑さ」を表すとも考えられる。 $n = N(n = 0)$ の状態は、粒子がすべて左側(右側)に存在し、秩序の最も高い状態であり、 $n = \frac{N}{2}$ の状態は、粒子が左にあるか右にあるかわからず、最も乱雑な状態である、というように考えられる。この表現を使えば、「巨視的な状態の時間変化は乱雑でない状態から最も乱雑な状態に進行する」となるだろう。

上で述べてきたことは、後述する熱力学第 2 法則を微視的観点からながめた事に相当する。ここで登場した Ω は微視的な観点から導かれたので統計学的な量である。これに関係する巨視的な熱力学的量は、エントロピー、 S (entropy) とよばれ、Boltzmann によって関係づけられた。^{*17}このへん

^{*17} $S = k \log \Omega$ の関係がある。

の話は、しばらく後に再び触れるので、記憶にとどめておく程度でよい。

演習問題

1. 熱力学と統計力学が対象とするのはどのような体系か。また、その対象へのアプローチにそれぞれどのような違いがあるのかを簡潔に述べなさい。
2. 箱に閉じ込められた気体が熱平衡にある時、その密度の空間分布、時間変化、 $\rho(\mathbf{r}, t)$ はどのようなになっていると考えられるか。また、非平衡状態ではどうか。(ただし、ここで密度は、箱の大きさに比べて十分小さい領域ではあるけれど、粒子の大きさに比べると十分巨視的と考えられるような体積で定義する。)
3. ここで示した気体の拡散の例のように巨視的な系の時間変化には方向性があると考えられる。このような不可逆性が生じる例を二つあげよ。また、そのときの緩和時間はどの程度とみなせるか。
4. (2) 式が確率の規格化条件 $\sum_{n=0}^N P(n) = 1$ を満たしている事を証明せよ。^{*18}
5. 振り子のおもりは気体分子に衝突し、最後には静止する。逆に、気体分子からエネルギーをもらって突然振れだすことは無い。今、振り子は理想気体に入っている箱(孤立系)の中で振動しており、振り子の支点の摩擦も無視できるとしたとき、振り子の力学的エネルギーが気体分子にどのように分配されるかを考えて、この不可逆性を説明してみよ。
6. 気温が摂氏 20 度の時、空気は暖かく心地良く感じるが、同じ気温でも水の中で泳ぐと冷たく感じる。その理由を簡潔に述べよ。(P.G. Hewitt 著、物理科学のコンセプトより)
7. タバコの煙は無風状態の室内では、しばらく上昇し、天井に達する前に空気中でほとんど静止する。その理由を説明せよ。(P.G. Hewitt 著、

物理科学のコンセプトより)

8. 水素と酸素の混合気体中でそれらが同じ温度とすると、速く動きまわるのはどちらの分子か。理由も述べよ。(P.G. Hewitt 著、物理科学のコンセプトより)

付録：参考図書(第3回以降にも適用されます)

1. 小出昭一郎 熱学 東京大学出版会(1980)
2. 砂川重信 熱・統計力学の考え方 岩波書店(1993) 熱力学中心の記述。わかりやすく考え方が丁寧に書いてある。
3. Reif 統計物理上、下 (パークレー物理学) 丸善(1965) 最初に、本テキストと同様に、気体の拡散の確率的なモデルが述べられている。熱力学と統計力学を統一的に扱う。位相空間の導入は後回しにして統計力学の原理がわかりやすく述べられている。
4. 戸田盛和 熱・統計力学(物理入門コース) 岩波書店
5. 戸田 盛和, 市村 純 例解 熱・統計力学演習(物理入門コース演習4) 岩波書店 上の標準的な教科書とセットの演習書。
6. Mandl 統計物理学 I, II(マンチェスター物理学) 共立出版(1975)
7. 長岡洋介 統計力学(岩波基礎物理シリーズ) 岩波書店(1994) 標準的な教科書。やや高度。量子力学の初歩的な知識が必要。
8. 都筑卓司 なっとくする熱力学 講談社(1994)
9. 小暮陽三 ゼロから学ぶ熱力学 講談社(2001) 熱機関の発達など、歴史的なことも書いてあり、気楽に読める。
10. 久保亮五 大学演習 熱学・統計力学(修訂版) 裳華房 有名な演習書。英訳もされている。
11. 宮下精二 相転移・臨界現象-ミクロなゆらぎとマクロの確実性(岩波講座、物理の世界、統計力学3) 岩波書店(2002) 数式などが少なく、相転移の現象についてコンパクトに書かれている。
12. 阿部龍藏 熱・統計力学入門(新物理学ライブラリ7) サイエンス社(2003) 少ないページ数だがコンパクトにまとまっている。
13. 堂寺知成 工業基礎 熱力学・統計力学(新・工科系の物理学) 数理工学社(2009) このリストはすべてを網羅しているわけではない。この他にも多くの教科書・参考書が出版されている。

^{*18} 2項定理 $(a+b)^N = \sum_{n=0}^N ({}_N C_n a^{N-n} b^n)$ を使う。