統計力学（第 8 回）

齊藤 敏明

2011 年度講義メモ*

5　統計力学の原理

これまで第 3 章、第 4 章で見てきたように、巨視的な状態についての法則や関係式を集めたのが熱力学である。ここでは原子、分子などは仮定せず、実験事実や経験から基礎的な少数の法則が現象論的に導かれた。

たとえば、エントロピーなる状態量は、純粋に熱力学的な考察により発見された。しかし、前章で述べたように、エントロピーを巨視的な観点のみから理解するのは難しい。微視的な観点からの考察も同時に行うことによって、「乱雑さ」なる概念が浮かび上がってきたのである。

このように、熱的な現象を深く理解しようと思えば、巨視的な立場と微視的な立場の両方からの考察が不可欠である。この微視的な立場にたつのが統計力学である。

このとき、一般の系において、原子や分子が莫大な数存在する事は、基本方程式を直接解く事を断念させたが、確率や統計の手法を利用し、新しい概念をうちたてるには、かえって好都合であった。

すでに、巨視的な状態と微視的な状態の関係については、第 1 章で箱の中の気体の拡散の例を取って考察してきた。[*1]特に、1.3 節では確率の概念を用いて、孤立系において、ある巨視的な状態にはたくさんの微視的状態が存在すること、その微視的状態の数 Ω の一番大きい巨視的状態が熱平衡で実現することを示唆した。また、Ω とエントロピーの関係についても議論した。実はこのことは統計力学の原理をすでに述べていたことになるのである。

ただし、そこでは確率の概念については何も述べずに使用した。そこで、これから統計力学の原理をまとめるにあたって、まず、**統計的集団（アンサンブル）**の概念を紹介し、それにより確率を定義しよう。

5.1　統計的集団

いま、コインを投げて、表がでる事象 (event) の確率と裏が出る事象の確率について調べよう。そのひとつの方法としては、何度も同じコイン投げて、表の出た回数と、裏の出た回数を記録し、全体の投げた回数で割る事が考えられる。[*2]

これに対して、確率の別の定義の仕方がある。何度も投げる代わりに、まったく同じコインの**複製（レプリカ）**をたくさん (N 個) 作り、それらを同時に投げるのである。[*3]すなわち、**多数 N 個の同等な系のあつまりを考える。これを統計的集団、あるいはアンサンブル (statistical ensemble) とよぶ。**このとき、初期条件は同じとは限らないとすれば、レプリカのコインごとに、表裏は異なるであろう。表の出たコインの数を N_r とし、レプリカ数が無限大の極限をとれば、表のでる確率 P_r は

$$P_r \equiv \frac{N_r}{N} \quad (N \to \infty) \tag{1}$$

で定義される。これが、**統計的集団による確率の定**

* 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 1.7 版 (2011 年 6 月 17 日)

[*1] もう一度第 1 章を読み返す事。

[*2] このとき、投げる回数（試行回数）を増やしていき、無限大の極限ではどちらの確率も 1/2 となるであろう（大数の法則）。

[*3] 現実にはそのような事はできないかもしれないが、そのように想定してみよ。

義である。[*4]

この定義は多数の排他的な事象がある一般の場合についても使われる。このとき、事象 r の起きているレプリカ数を N_r、事象 r の起きる確率を P_r とすると、P_r は式 (1) により与えられる。また、すべての事象のおきているレプリカ数の合計は全レプリカ数である ($\Sigma_r N_r = N$) から、

$$\Sigma_r P_r = \Sigma_r \frac{N_r}{N} = 1$$

が成り立つ。

続いて、r という事象に対応した物理量 u_r が存在するとき、その平均値（期待値）$\bar{u}$ を以下のように定義しよう。

$$\bar{u} \equiv \Sigma_r P_r u_r \tag{2}$$

これを**アンサンブル（集団）平均**という。

さて、この節の最後に**時間平均**と、今述べたアンサンブル平均との関係を見ておこう。

ある一つの系に対して、物理量 u を、ある時間間隔 τ_0 で観測するとする。n 回の観測で、r という事象が n_r 回観測されたとすると、事象 r の起きる確率 p_r は

$$p_r \equiv \frac{n_r}{n} \quad (n \to \infty) \tag{3}$$

で定義してよい。ある時間間隔で同じ系を n 回観測するということは、ある意味では n 回同じコインを投げたのと類似している。

このとき、r という事象に対応した物理量 u_r の**時間平均値（期待値）**$\bar{u}_{time}$ は、

$$\bar{u}_{time} \equiv \Sigma_r p_r u_r \tag{4}$$

で定義される。

時間平均とアンサンブル平均は同じ結果を与えるであろうか。この疑問には、その状態が熱平衡状態であるか、非平衡状態であるかによって異なるであろう。すなわち、いま熱平衡状態であれば、第 1 章で見たように、その系の巨視的な状態は時間とともに変化しない。したがって、τ_0 の時間間隔で n 回、その系のスナップ写真をとって並べたのと、ある時間に、n 個のレプリカの写真を同時に取り並べたのでは、本質的な区別ができないであろう。したがって、**熱平衡状態では基本的に時間平均とアンサンブル平均は等しい**と考えられる。[*5]これに対して、非平衡状態では、その巨視的状態は刻々と変化する。ある時刻に固定して、その瞬間のレプリカの間の平均をとったもの（アンサンブル平均）と異なる時間にわたる平均（時間平均）ではあきらかに違ったものになる。

5.2 ミクロカノニカルアンサンブル (小正準集団) — 統計力学の原理

第 1 章の気体の拡散の問題で扱ったような孤立系を考える（そのエネルギー E は一定である。)[*6]第 1 章の気体の拡散の問題で考察した巨視的状態と微視的状態の間の関係は一般の孤立系においても成り立つと考え、以下にまとめる。

1) 一般に、一つの巨視的状態（観測にかかる量）には、たくさんの微視的状態（観測にかからないとする）が対応する。

2) すべての微視的状態は同じように起こる（**等重率の原理**）。

3) したがって、この系がある巨視的状態になっている確率は、その巨視的状態に対応する微視的状態の数 Ω に比例する。

4) 熱平衡状態では Ω が最大になる状態が実現する。

5) 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）起こらない。

ここでは、アンサンブルによる確率を考えているので、この系のたくさんのレプリカをつくり、同時に観測することに注意しよう。そのとき、その系がひとつの微視的状態 r になっているレプリカの数は 2) より

$$P_r = \frac{1}{\Omega_0} = 一定 \tag{5}$$

---

*4 この場合も、$N \to \infty$ の極限では、半数のレプリカが表になっているであろう。

*5 これを厳密に証明しようとするのがいわゆる**エルゴード問題**である。このテキストではこれにはふれない。

*6 統計力学では微少なエネルギーの幅 δE を考える。すなわち、系のエネルギーは $E \sim E + \delta E$ にあるとする。この理由は後述する。

に比例するであろう。ただし、Ω_0 はエネルギー $E \sim E+\delta E$ のときのすべての微視的状態の数である。このようなレプリカの集団を、**ミクロカノニカルアンサンブル（小正準集団）**とよぶ。

このとき、特定の巨視的状態が観測されるレプリカの数は、その巨視的状態に対応した微視的状態の数 Ω に比例する、ということを 3) で述べている。

続いてエントロピーを統計力学的に定義する。孤立系で熱平衡にいたった場合、エントロピー S が最大になることが熱力学第 2 法則で得られた結論だった。微視的な量でこれに対応する量は、上の 4)、5) より Ω であると考えられる。しかし、これからすぐに $S \propto \Omega$ とは結論できない。なぜなら、二つの孤立系、1、2 を一緒にしたとすると、そのエントロピーはそれぞれのエントロピーの和になる ($S = S_1 + S_2$) のに対して、全体の Ω は、それぞれの Ω の積になる ($\Omega = \Omega_1 \cdot \Omega_2$)[*7]からである。

この問題を解消するためには、S が Ω の対数に比例するとすれば良い。[*8] こうして、

$$S \equiv k \ln \Omega \tag{6}$$

なる定義をおこなう。ここで、k はボルツマン定数である。

この式は、まさに巨視的な量 (S) と微視的な量 (Ω) の関係を示しており、統計力学の基礎となるものである。[*9]

5.3 ミクロカノニカルアンサンブルの例題 — フレンケル欠陥

ここではミクロカノニカルの手法により簡単な例題を解いてみよう。その際、この方法における温度の定義を導入する。また、有用な近似の公式（スターリングの公式）を使う。

いま、N 個の単原子からなる結晶があったとする。普通、原子は規則正しく格子をくんでいるが、有限の温度では、いくつかの原子（いま、n 個とする）が格子点を離れて、格子点と格子点の間（格子間点とよび N 個あるとする）にいることがある。これをフレンケル欠陥 (Frenkel defect) という。さて、欠陥がないときの全体のエネルギーを $E = 0$ とし、格子点間に原子が 1 個いるごとにエネルギーは ε だけ大きくなるとしよう。

このときの、統計的重率 $\Omega(n)$、エントロピー $S(n)$ を求め、温度 T でのフレンケル欠陥の割合が

$$\frac{n}{N} = e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}} \tag{7}$$

であることを求める。ただし、$n \ll N$ とする。

解

ミクロカノニカルの問題は一般に以下の手順で解く。**1) 巨視的状態と微視的状態がそれぞれどんな状態かを具体的に見極める。2) 巨視的状態に対応した微視的状態の数 Ω を求める。3)$S = k \ln \Omega$ でエントロピーを求める。普通は後述のスターリングの公式を使い、階乗のない形に書き換える。4) 熱力学の関係式 (4.8 節参照)、**

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$$

より温度を導入する。

この問題で**巨視的状態は N 個の原子のうち、n 個の原子が格子間点にいる状態**である。観測にかかる量はこの n、あるいはエネルギーの増加量

$$E = n\varepsilon \tag{8}$$

のみ（あるいは、それに関係する量のみ）である。したがって、**個々の巨視的状態にはたくさんの微視的状態（どの原子がどの格子点間にいるか、ということまで指定した状態）が対応する**であろう。

この数、すなわち統計的重率を $\Omega(n)$ とすると、

$$\Omega(n) = {}_N C_n \cdot {}_N C_n \tag{9}$$

と書ける。最初の項は、N 個の原子のうち格子点にいない n 個の原子を選ぶ組み合わせの数であり、次の項はその n 個の原子が行く格子間点を選ぶ組み合わせの数である。[*10]

[*7] Ω は場合の数である。

[*8] 対数にすれば、積は和で表現できる。すなわち、$\ln(\Omega_1 \cdot \Omega_2) = \ln \Omega_1 + \ln \Omega_2$

[*9] この関係式を導いたボルツマンのお墓にはこの式が刻まれている。

[*10] この問題では、N 個の格子間点は同等に考えられているので、原子が抜ける場所と行き着く先には何の依存性もない。

これよりエントロピーが求まる。

$$S(n) = k\ln\Omega(n) = k\ln\left(\frac{N!}{(N-n)!n!}\right)^2$$
$$= 2k\ln\left(\frac{N!}{(N-n)!n!}\right) \tag{10}$$

ここで、$N \gg 1$ の場合には、$\ln N!$ を階乗のない形で近似する事ができる。すなわち、**スターリングの公式**、とよばれる近似式

$$\ln N! \sim N\ln N - N$$

を使って、式 (10) を書き換えると

$$S(n) = 2k[\ln N! - \ln(N-n)! - \ln n!]$$
$$\approx 2k[N\ln N - (N-n)\ln(N-n) - n\ln n] \tag{11}$$

となる。一般に、統計力学では $N \sim 10^{23}$ なのでスターリングの公式は頻繁に使われる。したがって、$S(n)$ の解として、式 (10) のかわりに式 (11) の形で書いておいて良い。

次に、**ミクロカノニカル分布の場合の温度の導入**を次式で行う。[*11]

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V \tag{12}$$

いまの場合は、式 (8) を使い、

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{dS(n)}{dn}\frac{dn}{dE} = \frac{dS(n)}{dn}\frac{1}{\varepsilon}$$

となる。一方、式 (11) を使い S を n で微分してこの式に代入することにより、

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\varepsilon}\cdot 2k\ln\frac{N-n}{n}$$

を得る。これを変形して

$$\frac{n}{N-n} = e^{-\frac{\varepsilon}{2kT}}$$

となる。$N \gg n$ であることより、$N-n \approx N$ であるから式 (7) を得る。

具体的な数値を入れてみよう。$\varepsilon = 1 \quad eV$、$T = 300K$ とする。$1eV = 1.6{\times}10^{-19}J$ であることに注意すると、$n/N \sim 5.6\times10^{-9}$ を得る。$T = 1000K$ では、この値は 3×10^{-3} になる。

[*11] ここでは U のかわりに E の記号を使った。

演習

1. 4.7 節では、**熱力学的方法で**気体の拡散に対するエントロピー変化 ΔS を求めた。もし、仕切り板を箱の中央につけてあったとすると 4.7 節の式 (17) で、$V_B = 2V_A$ であるから、

$$\Delta S = Nk\ln 2$$

となる。ここで、N は 1 モルの粒子数（アボガドロ数）で、式 (1) の気体定数は $R = N\cdot k$ となる。この ΔS を以下の手順で**統計力学（ミクロカノニカルの方法）により導け。**
1) 箱の左半分に n 個の粒子数がいる場合の微視的状態の数 $\Omega(n)$ は 1.3 節の式 (1) で与えられる。

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

5.2 節の式 (6) を使い、この巨視的状態のエントロピー $S(n)$ を求めよ。ただし、次の**スターリングの公式**を使い近似せよ。

$$\ln N! \sim N\ln N - N$$

2)$n = N$ のときの $S(N)$ と、$n = N/2$ のときの $S(N/2)$ を計算せよ。
3)$\Delta S = S(N/2) - S(N)$ を計算し、熱力学的に求めたのと同じになることを示せ。

2. ゴム弾性のモデルとして長さ a のセグメント（棒状の分子）が、N 本、x 軸上で折り重なるように連なった一次元高分子鎖を考える。１個のセグメントは x 軸正の方向にも負の方向にも向くことができ、どちらを向いてもエネルギーの変化はない。このとき、この系は長さが縮むとエントロピーが増す。孤立系ではエントロピー増大の法則が成り立つので、これが、ゴムの張力の由来となる。以下の問に答えよ。
1) 正の方向を向いているセグメントの個数を n_+、左をむいているセグメントの個数を n_- としたとき、それぞれを、N, a, L で表せ。ただし、L は、その状態での鎖の両端の長さである。

2) 巨視的状態を、鎖が L の長さを持つ状態、微視的状態を、それぞれのセグメントがどちらを向いているかまで指定した状態とする。巨視的状態 L に対応した微視的状態の数 $\Omega(L)$ を N, a, L で表せ。
3) エントロピー $S(L)$ を N, a, L で表せ。
4) 熱力学的関係式、$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E$ において、圧力 P をゴムの張力 f に、体積 V をゴムの長さ L と置き換えると

$$f = -T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_E \tag{13}$$

と書ける (マイナスの符号がつく意味を考えよ)。これを使用して、$L << Na$ のとき、

$$f = \frac{kT}{2a} ln(\frac{1 + L/(na)}{1 - L/(na)}) \approx \quad \frac{kT}{Na^2}L \tag{14}$$

なるフックの法則が成り立つことを示せ。

3. スターリングの公式を導いてみよう。

$$\ln N! = ln(1 \times 2 \times 3... \times N) = \sum_{m=1}^{N} \ln m$$

であるが、連続関数 $\ln x$ を考えて積分で近似できることを示すことにより、スターリングの公式を導け。$(N \gg 1)$