

第1章 確率

ここでは、統計力学を理解するために必要となる確率と統計についての最小限の知識をまとめておく。

1.1 離散変数の確率

確率変数 X は集合 $\{x_1, x_2, x_3, \dots, x_n\}$ に含まれるいずれかの値をとりうる変数であるとする。「とりうる」というのは、あらかじめ値が確定しているわけではないが、観測や実験などの「試行」によって値が決まるという意味である。典型的な例はダイス投げである。 X をダイスの目の値とすれば、 X のとりうる値は $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ のいずれかであり、ダイスを投げるという試行のたびにその六つの値のどれかが実現する。ダイスを転がして特定の目が出る確率などは直感的にもわかりやすいが、世の中には直感的には理解しにくい確率もある。どのような場合に「確率」を考えたよいかは数学的に定義されている。厳密な話はさて置き、 X の値として x_i が実現する確率を P_i とすると、以下の三つの条件が成り立つ。

1. $0 \leq P_i \leq 1$ (正值性)
2. $\sum_{i=1}^n P_i = 1$ (規格化)
3. $P(i \in \omega) = \sum_{i \in \omega} P_i$

言い換えると、この三つの条件を満たす P はそれがなんであっても「確率」として扱ってよい。なお、3番目の式は、 $\{x_1, x_2, x_3, \dots, x_n\}$ の任意の部分集合 ω に含まれる値のいずれかが実現する確率は、その部分集合に含まれる値の実現確率の和で与えられる、という意味である。六種類の目が均等に出るダイスについては $P_i = \frac{1}{6}$ であり、これが三つの条件に合致することはすぐに確かめられる。

ここで、後に重要になるいくつかの量を定義しておく。

平均 (期待値) X の関数 $f(X)$ に対して、その期待値は

$$\langle f(X) \rangle \equiv \sum_{i=1}^n f(x_i) P_i$$

で与えられる。特に

$$\langle X^n \rangle \equiv \sum_{i=1}^n x_i^n P_i$$

は X の n 次のモーメントと呼ばれる。これに対してモーメント母関数

$$G(k) \equiv \langle e^{ikX} \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \langle x^n \rangle$$

を定義すれば (k は任意の実数) 任意のモーメントは

$$\langle X^n \rangle = (-i)^n \frac{\partial^n}{\partial k^n} G(k)|_{k=0}$$

によって求められる。

分散 特性関数 (またはキュムラント母関数)

$$F(k) \equiv \ln G(k) = \ln \langle e^{ikX} \rangle$$

を導入して、この展開係数として n 次のキュムラント κ_n を

$$F(k) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(ik)^n}{n!} \kappa_n$$

と定義する。任意のキュムラントは $F(k)$ から

$$\kappa_n = (-i)^n \frac{\partial^n}{\partial k^n} F(k)|_{k=0}$$

によって求められる。特に重要なのが2次のキュムラントで、これは分散と呼ばれる。

$$V(X) = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle = \sum_{i=1}^n (x_i - \langle X \rangle)^2 P_i = \langle X^2 \rangle - \langle X \rangle^2$$

また、分散の平方根が標準偏差である。

実現確率が相対的にだけわかっている場合も重要である。この場合は確率の性質のうちで規格化が成り立っていない

$$\sum_{i=1}^n P_i \neq 1$$

である。このときは、規格化定数

$$Z \equiv \sum_{i=1}^n P_i$$

を導入して、新たな確率

$$\tilde{P}_i \equiv \frac{P_i}{Z}$$

を定義すれば \tilde{P}_i は規格化された確率となる。この相対確率による平均値は

$$\langle f(X) \rangle = \sum_{i=1}^n f(x_i) \tilde{P}_i = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^n f(x_i) P_i$$

として求められる。

1.2 連続変数の確率 (確率密度)

確率変数が $X \in [x_{\min}, x_{\max}]$ の区間で連続値を取れる変数とする。この場合はとりうる値が連続無限個あるので、「ある値をとる確率」を定義することはできない。そこで、 X が幅 Δx の微小区間 $[x, x + \Delta x]$ 中の値をとる確率を考え、これを $P(x)\Delta x$ とする。 $P(x)$ は確率密度と呼ばれる。これについては、離散変数の確率と同様の性質が成り立つ。¹ただし、とりうる値が連続になったので規格化は

$$\int_{x_{\min}}^{x_{\max}} P(x)dx = 1$$

と積分で定義される。平均も同様に積分で定義されて

$$\langle f(X) \rangle = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} f(x)P(x)dx$$

$$\langle X^n \rangle = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x^n P(x)dx$$

等となる。相対確率についても規格化定数を

$$Z = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} P(x)dx$$

とすればよく、相対確率による平均値は

$$\langle f(X) \rangle = \frac{1}{Z} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} f(x)P(x)dx$$

で与えられる。

確率変数が本来は離散変数だが、連続変数とみなしたほうが便利な場合も多い。とりうる値が非常にたくさんあって、しかもその実現確率が確率変数の値に関して滑らかに変化するという場合などである。以後の応用では、確率変数が本当に連続変数である場合はむしろ少なく、このように離散変数を連続と思って扱う例のほうが多い。そのためには、変数に対してある種の分解能のようなものを考え、その範囲で粗視化する手続きを踏むことになる。まず、離散変数の確率も確率密度であらわすことができることに注意しよう。たしかに

$$P(x) = \sum_{i=1}^n \delta(x - x_i)P_i$$

とすれば、デルタ関数があるために、ある範囲で積分してはじめて確率としての意味をもつので、たしかに確率密度になっている。ただし、これではまだ粗視化されていない。粗視化するためには変数に関する分解能 Δx を導入して

$$P(x)\Delta x \equiv \int_x^{x+\Delta x} \sum_{i=1}^n \delta(x - x_i)P_i$$

¹と書いてはみたものの、確率密度の定義も含めて、ちゃんとやろうと思ったら Lebesgue 測度を考えなくちゃならない。性質の (3) なんかはそれをやらないと意味がない。でも、そこまでやるのはめんどろなので、ここではこれ以上立ち入らない。

とし、 Δx より細かい範囲は見ないことにすればよい。ただし、もとの離散変数の値の間隔²に比べて Δx が充分大きくなってはならない。 $P(x)$ が x について連続関数とみなせるとしようというのだから、これが意味をもつためには

$$\frac{dP(x)}{dx} \Delta x \ll P(x)$$

が要求される。

1.3 情報論的エントロピー

確率分布に対して重要な量として情報論的エントロピー S_I を以下で定義する。³

$$S_I \equiv - \sum_{i=1}^n P_i \log P_i \equiv - \langle \log P \rangle$$

あきらかに、 $S_I \geq 0$ なので最小値がある。すぐわかるように、最小になるのはどれかひとつの P_i が1で他がすべて0の場合、つまり、ひとつの値だけが確率1で実現する場合で、このとき $S_I = 0$ となる。次に S_I が最大となる場合を考えてみよう。 P_i には規格化条件が課せられているから、その条件のもとで S_I を最大にするような P_i の組を求めればよい。それには Lagrange の未定乗数法を用いる。未定乗数を λ として

$$I \equiv S_I + \lambda(1 - \sum P_i) = - \sum P_i (\log P_i + \lambda) + \lambda$$

が任意の λ について最大となればよいので

$$\frac{dI}{dP_i} = - \log P_i - \lambda - 1 = 0$$

したがって、 P_i は i によらない定数 $e^{-1-\lambda}$ となる。つまり、すべての x_i が等しい確率で実現するときエントロピーは最大値をとる。さらに規格化条件から λ が決まって $P_i = \frac{1}{n}$ が得られる。⁴この際、エントロピーの値自体は

$$S_I^{\max} = - \sum \frac{1}{n} \log \frac{1}{n} = \log n$$

これは、確率変数がとりうる値の総数 (X は n 通りの値をとりうる) の対数である。

すべての可能な値が等確率で実現するというのは、次にどの値が実現するかの予測がもっとも難しい (できない) 場合にあたる。一方、エントロピーが最小となるときは、ある決まった値が必ず実現するので、完全に予測できる場合である。それ以外の一般の確率分布はこの両者の中間にある。したがって、情報論的エントロピーはいわば「予測できなさ」の尺度とみなせる。

²なんらかの意味で特徴的な間隔が決められると思っておく。そういうものが常にあるとは限らないが普通は大丈夫。

³熱力学的エントロピーと区別するために添字 I をつけてみた。

⁴上で任意の λ と書いたのに、 λ の値が決まってしまうとはどういうわけだろうか。実は、確率の総和が1に規格化されているという事実は、上の導出に使われていないのである。 $\sum P_i$ の値がなんでもいから定数でありさえすれば、 $P_i = e^{-1-\lambda}$ という同じ結果が得られる。1に規格化されているという条件はエントロピーの最大化に対しては余分の条件なので、あとで別個に考慮しなくてはならないのである。そのため、これをいれると λ の値までが決まってしまう。

上の結果は連続変数の場合にも容易に拡張できる。⁵情報論的エントロピーの定義は平均値を確率密度を用いた積分で置き換えればよいから

$$S_I = -\langle \log P \rangle = - \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} P(x) \log P(x) dx$$

となる。これが最大値となるのは、やはり規格化条件のもとで Lagrange の未定乗数法を使えばよいが、今度は微分ではなく変分になる点だけが違う。

$$I \equiv S_I + \lambda(1 - \int P(x) dx) = - \int P(x)(\log P(x) + \lambda) + \lambda$$

の $P(x)$ に関する変分をとって

$$\delta I = - \int [\log P(x) + \lambda + 1] \delta P(x) dx = 0$$

これが任意の $\delta P(x)$ についてなりたつには

$$P(x) = e^{-1-\lambda}$$

つまり、 $P(x)$ が x によらない定数であればよい。

1.4 Gauß分布 (正規分布)

確率変数 X は $(-\infty, \infty)$ で定義された連続変数とする。このとき Gauß分布は

$$P(x) \propto e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}$$

で定義される。規格化定数は

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} dx = \sqrt{2\pi}\sigma$$

なので、規格化された Gauß分布は

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}$$

となる。 X の平均値と分散はそれぞれ

$$\langle X \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} dx = x_0$$

$$V(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}} dx - x_0^2 = \sigma^2$$

となる。

⁵容易と書いてあるからには、実はいろいろいやらしい点があるのだ。ちゃんとやろうと思ったら、Lesbergue 測度をまじめに考えないといけない。とりあえず、ここでは $P(x)$ が x についていたるところ連続な場合しか考えない。

第2章 微視的状態を数える

2.1 粗視化された状態数としての状態密度

気体や固体などマクロな系は膨大な数の粒子(原子や分子)の集合体である。¹もちろん、粒子の数がどれほど多かろうと、その振る舞いは量子力学で記述されるはずである。そこで、凝縮系に含まれる典型的な粒子数であるアボガドロ数程度、つまり $N \sim 10^{23}$ 個の粒子からなる系の力学(量子力学)を考えてみよう。この系に対し、微視的なハミルトニアン

$$H_N = \sum_{i=1}^N H_i + H_{\text{int}}$$

が与えられているとする。第一項は、個々の粒子だけによる部分である。第二項は粒子間の相互作用を表し、さらにこれは二体相互作用、三体相互作用等々の部分からなっているだろう。

$$H_{\text{int}} = \sum_{i,j} U_{ij} + \sum_{i,j,k} V_{i,j,k} + \dots$$

ハミルトニアンが与えられたので、全系の状態はこのいずれかの固有状態になるはずである。つまり、全系の波動関数 (N 粒子波動関数) Ψ_n が Schrödinger 方程式

$$H_N \Psi_n = E_n \Psi_n$$

を満たす。 $n(=0,1,2,\dots)$ は H_N の固有状態に番号をつけたもので、 E_n は n 番目の固有状態に対応するエネルギー固有値である。

ここで、微視的状态と巨視的状态という概念が登場する。このふたつを区別することが統計力学では本質的に重要である。この概念さえ分かれば、統計力学は理解できたと言ってもいい。微視的状态とは個々の固有状態を指し、量子数 n で指定される。一方、巨視的状态とは巨視的変数であるエネルギーの値 E によって指定される状態である。同じエネルギー E をもつ固有状態は一般にいくつでもありうる。²そこで、微視的記述と巨視的記述を結ぶためには、巨視的状态を指定したときに、それに対応する微視的状态の数を数えなくてはならない。そこで、ここでは、その数の数えかたを考える。³実は、あとでわかるように、統計力学の問題は微視的状态の数を数えることにほぼ帰着してしまうのである。

¹これらの系を扱う物理学をかつては固体物理 (solid-state physics) と呼んだが、現在では凝縮系の物理 (condensed-matter physics) と総称することが多い。また、日本独自の表現だと思うが物性物理という言葉も広く使われている。

² E が固有値と一致していないと状態数が 0 になってしまい不自然である。以下の粗視化の議論を参照

³誤解しないように注意しておく、ここで数えようとしているのは、ハミルトニアンの固有状態のうちでその固有値が特定のエネルギーに対応ものの総数であって、現に系の状態がどうなっているかを考えるわけではない。系の微視的状态を仮に観測できたとすれば、これから数え上げる状態のうちいずれかにあるはずだ、というものである。そういう意味では、現に系がいるはずの微視的状态の「候補」と考えてもよい。

ところで、エネルギー固有値 E_n は本来とびとびの値をとるはずのものである。しかし、これを離散的にしておいたままでは扱いにくいし、現実を観測することを考えるとエネルギー分解能の問題から必ずしも離散的なエネルギーが観測されるとは限らない。むしろ、今扱っているような粒子数が非常に多いという状況下では、とびとびのエネルギー準位を考える意味はなくて、エネルギーは連続の値をとりうるとみなしてしまったほうが実際的である。そこで、エネルギーについてなんらかの意味での分解能を導入し、粗視化を行うことにする。

狭いエネルギー範囲 $[E, E + \Delta E]$ (狭いという意味は、 $E \ll \Delta E$ ということ) を考えて、その中に含まれる微視的狀態の数を数えることにする。⁴それを $W(E, \Delta E; N)$ とすると

$$W(E, \Delta E; N) = \int_E^{E+\Delta E} \sum_m \delta(E' - E_m) dE'$$

エネルギーに幅をつけるのと同時に $W(E, \Delta E; N)$ を連続変数 E に関する滑らかな関数とみなすことにする。すると、エネルギー幅が E に比べて充分狭いことから

$$W(E, \Delta E; N) \equiv \Omega(E; N) \Delta E$$

と書けるだろう。⁵ $\Omega(E; N)$ は状態密度と呼ばれる。あるいは、エネルギーが E 以下であるような微視的狀態数 $\Omega_0(E; N)$ を導入して

$$W(E, \Delta E; N) = \Omega_0(E + \Delta E; N) - \Omega_0(E; N) = \left. \frac{\partial \Omega_0(E; N)}{\partial E} \right|_E \Delta E$$

としてもよい。すると

$$\Omega(E; N) = \left. \frac{\partial \Omega_0(E; N)}{\partial E} \right|_E$$

である。

大きいとか小さいとかいいかげんなことをやっているように思えるので、検討してみる。 $W(E, \Delta E; N)$ は数を表しているので無次元量であり、したがって無次元変数だけの関数として書けなくてはならない。一方、変数 E と ΔE はエネルギーの次元を持つ。エネルギーとエネルギー幅は互いに独立に選べるので、 $W(E, \Delta E; N)$ を無次元変数の関数に書き換える際、粒子数のほかにふたつの独立変数が必要になる。そのためには、エネルギーの次元を持つ量がもうひとつ必要である。それも変数が増えては困るので定数でなくてはならない。問題が設定されて微視的なハミルトニアンが与えられると、なにか系を特徴づける微視的なエネルギー尺度が決まるはずである。それは多分、エネルギー準位間隔の目安を与えるようなものはずだ。そのエネルギー尺度を ε_0 とすれば、われわれが必要としている無次元変数としては E/ε_0 と $\Delta E/\varepsilon_0$ 、あるいはそのふたつの適当な組み合わせを用いればいいことがわかる。

さて、 E を連続変数とみなせるようにしたいので、分解能 ΔE は微視的なエネルギー尺度より充分大きくとらなくてはならない。したがって、実は $E \gg \Delta E \gg \varepsilon_0$ を要請していたのである。あとでわかるように、統計力学ではいろいろな量が粒子数に対してどういう大きさを持つかが重要になる。エネルギーの次元を持つ量の大きさを検討しておく。 E は巨視的変数なので粒子数に対し $O(N)$ の大きさを持つと考える。一方、 ε_0 は微視的な尺度なので、基本的に粒子数に関係なく

⁴勝手にエネルギー幅を導入して、気持ち悪いかもしれないが、この意味はあとでちゃんと議論したい

⁵次元のある量で展開していて気持ち悪いが、これについては以下で検討する

$O(N^0)$ でなくてはならない。これを念頭において、 $W(E, \Delta E; N)$ を無次元変数の関数として次のように書き直すことにする。

$$W(E, \Delta E; N) \equiv \tilde{W}\left(\frac{E}{N\varepsilon_0}, \frac{\Delta E}{E}; N\right)$$

このように変数をとると第一変数は粒子数に対して $O(N^0)$ になり、あらわな粒子数依存性が最後の N だけになる。 $\Delta E/E \ll 1$ を要請していることから、第二変数について展開できて、

$$W(E, \Delta E; N) = \tilde{\Omega}\left(\frac{E}{N\varepsilon_0}; N\right) \frac{\Delta E}{E} + O\left(\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2\right)$$

とできる。この無次元関数 $\tilde{\Omega}$ は状態密度と

$$\Omega(E; N) = \frac{1}{E} \tilde{\Omega}\left(\frac{E}{N\varepsilon_0}; N\right)$$

という関係で結ばれている。あるいは、また別の無次元関数 $\tilde{\tilde{\Omega}}$ を導入して

$$\Omega(E; N) = \frac{1}{N\varepsilon_0} \tilde{\tilde{\Omega}}\left(\frac{E}{N\varepsilon_0}; N\right)$$

とすることもできる。

粒子間の相互作用が無視できる場合、つまり

$$H_N = \sum_{i=1}^N N H_i$$

と考えるとよい場合は話が簡単になる。個々の粒子は一粒子 Schrödinger 方程式

$$H_i \psi_{l_i}^{(i)} = \varepsilon_{l_i}^{(i)} \psi_{l_i}^{(i)}$$

で表される固有値・固有状態をもつ。 N 粒子からなる全系の固有状態は、単に一粒子状態の積

$$\Psi_n = \prod_{i=1}^N \psi_{l_i}^{(i)}$$

で表され、エネルギー固有値も

$$E_n = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{l_i}^{(i)}$$

与えられる。⁶したがって、ひとつの微視的状态を指定するには、個々の粒子がそれぞれの一粒子固有状態にいるかを指定すればよい。つまり、微視的状态 n は N 個の組 (l_1, l_2, \dots, l_N) によって指定される。

2.2 独立な二準位系の例

N 個の粒子それぞれが二つの状態をとりうる場合を考える。 i 番目の粒子のエネルギー固有値が

$$\varepsilon^{(i)} = 0, \varepsilon_0$$

⁶とりあえず、粒子の区別がつくものとした。同種粒子系については、いずれ考える

であるとする。現実の例としては磁場中の $1/2$ 粒子などがこれにあたる。粒子間の相互作用はなく、各粒子は独立に 0 または ε_0 のエネルギーをとるものとする。全系のエネルギー E は

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon^{(i)}$$

で与えられる。したがって、微視的狀態をひとつ指定するには、個々の粒子が 0 と ε_0 のどちらのエネルギーをとっているかをすべて指定すればよい。この問題で、系を特徴づける微視的エネルギー尺度はあきらかに ε_0 であり、全系のエネルギーは ε_0 間隔の値をとりうる。

E を指定したとき、そのエネルギー値をもつ微視的狀態の数 $\omega(E)$ を数えよう。 E が全系のエネルギー固有値にちょうど一致する場合だけを考えれば、あきらかに

$$\omega(E) = {}_N C_m = \frac{N!}{m!(N-m)!} \left(m \equiv \frac{E}{\varepsilon_0} \right)$$

である。

$\omega(E)$ の特徴を見ておく。まず、基底状態はひとつしかなく（全粒子が個々に基底状態にある場合だけ）、そこから E が増えるとともに $\omega(E)$ は急激に増加する。これは実は他の系でも見られる一般的な特徴である。さらに、この系では $\omega(E)$ が $E/\varepsilon_0 = N/2$ に対して対称であることを反映して、最大エネルギー状態はひとつしかなく（全粒子が ε_0 となる場合だけ）、そこへ向かって E が増えるとともに $\omega(E)$ は急激に減少する。こちらはとりうる全エネルギー値が上限をもつ場合に限っての特徴である。

さて、とりうるエネルギー値がとびとびのままでは扱いづらいので、全節での議論に従って粗視化を行い、エネルギーを連続変数とみなせるようにしよう。そのために $E \gg \Delta E \gg \varepsilon_0$ を満たすエネルギー分解能 ΔE を導入し、それ以下のエネルギー準位構造は見ないことにする。エネルギー範囲 $[E, E + \Delta E]$ に含まれる微視的狀態の数は

$$W(E, \Delta E; N) = \int_E^{E+\Delta E} \sum_{m=0}^N \delta(E' - m\varepsilon_0) \omega(m\varepsilon_0) dE' = \int_E^{E+\Delta E} \sum_{m=0}^N \delta(E' - m\varepsilon_0) \omega(E') dE'$$

で与えられる。ただし、最後の式に移る際、 $\omega(E)$ を連続変数 E についての関数とみなした。⁷ 幅 ΔE が小さいことから

$$\omega(E') = \omega(E) + \frac{\partial \omega}{\partial E} |E(E' - E) + \dots$$

とすれば、結局

$$W(E, \Delta E; N) = \omega(E) \frac{\Delta E}{\varepsilon_0} + O\left(\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2\right)$$

が得られる。これから、この系の状態密度は

$$\Omega(E; N) = \frac{\omega(E)}{\varepsilon_0} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\Gamma(N+1)}{\Gamma\left(\frac{E}{\varepsilon_0} + 1\right) \Gamma\left(N+1 - \frac{E}{\varepsilon_0}\right)}$$

とすればよいことがわかる。この状態密度の式が $\frac{1}{N\varepsilon_0} \tilde{\Omega}\left(\frac{E}{N\varepsilon_0}; N\right)$ の形に書き直せることは自明であろう。⁸

⁷ $\omega(E)$ は階乗で定義されていたので、そのままでは変数を連続にできない。連続変数の関数のうちで、整数値の時に階乗に一致するのはガンマ関数なので、ここでは階乗をすべてガンマ関数で置き換えた関数に移行したと考える。

⁸自明なだけに、この時点では書き直したところで御利益がわからない。せめて次の Stirling の公式を使って近似したあとでなければ、御利益は見えてこない

もう少し見通しをよくするために、 N が非常に大きい数であることから Stirling の公式

$$\Gamma(n+1) \simeq \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n \quad (n \gg 1)$$

を用いて変形すると、

$$\Omega(E; N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N \varepsilon_0}} \left[\left(\frac{E}{N \varepsilon_0}\right)^{\frac{E}{N \varepsilon_0} - \frac{1}{2N}} \left(1 - \frac{E}{N \varepsilon_0}\right)^{1 - \frac{E}{N \varepsilon_0} - \frac{1}{2N}} \right]^{-N}$$

これは見るからに $\frac{1}{N \varepsilon_0} \tilde{\Omega}\left(\frac{E}{N \varepsilon_0}; N\right)$ の形になっている。係数の \sqrt{N} を別にすると、 $O(N^0)$ の量の N 乗という形にまとまっている点に注目してもらいたい。さて、ここまでで一応の形にはなったが、指数の肩にある $\frac{1}{2N}$ がどうも邪魔だ。 $N \sim 10^{23}$ なのだから、 $O(N^0)$ であるはずの $\frac{E}{N \varepsilon_0}$ に比べて無視してしまえば、⁹

$$\Omega(E; N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N \varepsilon_0}} \left[\left(\frac{E}{N \varepsilon_0}\right)^{\frac{E}{N \varepsilon_0}} \left(1 - \frac{E}{N \varepsilon_0}\right)^{1 - \frac{E}{N \varepsilon_0}} \right]^{-N}$$

が最終結果となる。¹⁰

2.3 一次元調和振動子

振動数 ω 、質量 m の一次元調和振動子一個のハミルトニアン演算子は

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{m\omega^2}{2} \hat{q}^2$$

で与えられる。この系のエネルギー固有値は周知の通り

$$\varepsilon_l = \hbar\omega \left(l + \frac{1}{2}\right) \quad (l = 0, 1, 2, \dots)$$

で、固有値が間隔 $\hbar\omega$ の等間隔という特徴がある。

同じ調和振動子が N 個ある場合を考えよう。振動子間の相互作用はなく、各振動子は独立に一振動子固有状態をとるものとする。ハミルトニアン

$$\hat{H}_N = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \hat{p}_i^2 + \frac{m\omega^2}{2} \hat{q}_i^2$$

の固有値は単に個々の振動子のエネルギーの和

$$E_n = \frac{N}{2} \hbar\omega + L_n \hbar\omega, \quad L_n = \sum_{i=1}^N l_i = 0, 1, 2, \dots$$

⁹ 指数の肩を勝手に無視したりしていいのは、これが無次元量の肩についているからである。次元のある量の肩を勝手にいじったら全体の次元がおかしくなってしまう。

¹⁰ これは全体の係数をいじっているので気持ちが悪い。ただし、あとでわかるように、 $\Omega(E; N)$ そのものではなくその対数しか問題にしないので、実はこれでもいいのである。気持ちが悪ければ今の段階では小さい数も無視せずに残しておけばいい。

である。全系の量子状態 n を指定するには、 N 個の変数 l_i をすべて指定すればよい。以後簡単のために、零点エネルギーの項 $\frac{N}{2}\hbar\omega$ は無視することにする。¹¹ N 個の場合もエネルギー値の間隔は一振動子と同じ $\hbar\omega$ の等間隔であり、したがって、系を特徴づける微視的エネルギー尺度は $\hbar\omega$ である。ただし、一振動子と違い、同じエネルギーをもつ微視的状態が多数ある。そこで、前節と同様にエネルギー E を指定したとき、そのエネルギー値をもつ微視的状態の数 $\omega(E)$ を数えよう。まず、 E が全系のエネルギー固有値にちょうど一致する場合だけを考えてみる。これはちょうど、 $L = \frac{E}{\hbar\omega}$ を N 個に分配する分けかたの数を数えることと同じであるから¹²

$$\omega(E) =_{L+N-1} C_{N-1} = \frac{(L+N-1)!}{L!(N-1)!}$$

であることがわかる。

ここで二準位系のとくと同様に $E \gg \Delta E \gg \hbar\omega$ のエネルギー幅を導入して粗視化を行い、それ以下のエネルギー準位構造は見ないことにすれば、エネルギーを連続変数とみなしたときの状態数が得られる。エネルギー範囲 $[E, E + \Delta E]$ に含まれる微視的状態の数は

$$W(E, \Delta E; N) = \int_E^{E+\Delta E} \sum_{L=0}^{\infty} \delta(E' - L\hbar\omega) \omega(E') dE'$$

である。¹³ 幅 ΔE が小さいことから

$$W(E, \Delta E; N) = \omega(E) \frac{\Delta E}{\hbar\omega}$$

とできて、状態密度は

$$\Omega(E; N) = \frac{\omega(E)}{\hbar\omega} = \frac{1}{\hbar\omega} \frac{\Gamma(\frac{E}{\hbar\omega} + N)}{\Gamma(\frac{E}{\hbar\omega} + 1)\Gamma(N)}$$

となる。

ふたたび、 N が非常に大きい数であることから Stirling の公式を用いると

$$\Omega(E; N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N\hbar\omega}} \left[\frac{\left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{1}{N}\right)^{1 + \frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{1}{2N}}}{\left(\frac{E}{N\hbar\omega}\right)^{\frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{1}{2N}} \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{1 - \frac{1}{2N}}}\right]^N$$

が得られる。これもまた、係数の \sqrt{N} を別にすると、 $O(N^0)$ の量の N 乗という形にまとまった。さらに $O(N^0)$ に比べて $O(1/N)$ を無視してしまえば¹⁴

$$\Omega(E; N) = \frac{1}{\sqrt{2\pi N\hbar\omega}} \left[\frac{\left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega}\right)^{1 + \frac{E}{N\hbar\omega}}}{\left(\frac{E}{N\hbar\omega}\right)^{\frac{E}{N\hbar\omega}}}\right]^N$$

が最終結果となる。

¹¹ 必要なら計算の最後に復活させればよい

¹² 整数 L を N 個に分配したい。よくやる考え方は、一列に並んだ L 個の玉の間に $N-1$ 個の仕切りをいれるというものである。ただし、仕切り同士が並ぶのも許すことにする。すると、これは $L+N-1$ 個所の候補から $N-1$ 個所を選び出すやりかたの総数ということになるので、 ${}_{L+N-1}C_{N-1}$ であることが容易にわかる

¹³ 前節同様、すでに $\omega(E)$ を連続変数 E についての関数とみなしている。したがって、階乗はすでにガンマ関数でおきかえられていると思うこと

¹⁴ これも気持ちが悪ければやらなくてよい。どうせ、あとで対数をとるときに同じことをする

2.4 自由粒子

2.4.1 一個の自由粒子

一辺が L の立方体中の箱に閉じ込められた質量 m の自由粒子を考えよう。ハミルトニアンは

$$H = \frac{1}{2m}(\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)$$

で与えられる。簡単のために周期的境界条件を課して、¹⁵Schrödinger 方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi_n(x, y, z) = E_n\Psi_n(x, y, z)$$

を解くと、一粒子波動関数は平面波で与えられる。

$$\Psi_n(x, y, z) = \frac{1}{L^3} \exp\left[\frac{i}{\hbar}(p_x x + p_y y + p_z z)\right]$$

並進対称性から運動量がい量子数になっていて¹⁶運動量固有値は

$$p_x = \frac{\hbar}{L}n_x, p_y = \frac{\hbar}{L}n_y, p_z = \frac{\hbar}{L}n_z (n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2 \dots)$$

また、エネルギー固有値は運動量固有値によって

$$E_n = \frac{1}{2m}((p_x^2 + p_y^2 + p_z^2))$$

で与えられる。固有状態 n は三つの整数の組 (n_x, n_y, n_z) で指定される。

(p_x, p_y, p_z) の張る運動量空間で考えると、固有状態は間隔 $\frac{\hbar}{L}$ の格子点の上に等間隔に存在する。¹⁷しかし、離散的な分布は扱いづらいし、離散的なまま扱う積極的な意味もないので、例によって粗視化の手続きを踏んでおく。ここではエネルギーで考える前に、固有状態の数を運動量空間の微小体積で平均してしまうことにする。運動量固有値の間隔 $\frac{\hbar}{L}$ よりも充分大きい運動量間隔 $\Delta p_x, \Delta p_y, \Delta p_z \gg \frac{\hbar}{L}$ を考えると、運動量が $[p_x, p_x + \Delta p_x], [p_y, p_y + \Delta p_y], [p_z, p_z + \Delta p_z]$ の範囲に含まれる固有状態の数は

$$\left(\frac{L}{\hbar}\right)^3 \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$$

である。¹⁸この運動量間隔よりも細かい構造を見ないことにすれば、運動量そしてエネルギーも連続な変数とみなすことができる。エネルギー E が与えられたとすると、等エネルギー面は

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = 2mE$$

なので、エネルギーが E 以下であるような固有状態の数 $\Omega_0(E)$ は半径 $\sqrt{2mE}$ の球の体積に、運動量空間中での状態の密度 $\left(\frac{L}{\hbar}\right)^3$ をかければよい。

$$\Omega_0(E) = \frac{4\pi}{3}(2mE)^{3/2} \left(\frac{L}{\hbar}\right)^3$$

¹⁵閉じ込められているので、本当の境界条件は境界で波動関数が 0 という固定端境界条件である。当然、こちらの計算もやって結果を比較するべき。

¹⁶なので、当然固定端境界条件では運動量がい量子数にならず、運動量固有値というものを考えてはいけない。

¹⁷したがって、体積無限大の極限では固有状態が運動量空間中で一様かつ連続に分布することになる。

¹⁸くどいようだが、ここでは粒子が「とりうる」固有状態のうちで条件（今の場合は、運動量固有値が指定した範囲にあるという条件）を満たすもの数を数えているのであって、現に今粒子がどの状態にあるかを求めているのではない。粒子は一個しかないのだから、いちどきにはそれらの状態のうちのどれか一つを占めるだけである。

したがって、エネルギー固有値が狭いエネルギー範囲 $[E, E + \Delta E]$ に含まれる固有状態の数は

$$W(E, \Delta E) = \Omega_0(E + \Delta E) - \Omega_0(E) = \frac{\partial \Omega_0(E)}{\partial E} \Delta E = 2\pi \left(\frac{L}{h}\right)^3 (2m)^{3/2} \sqrt{E} \Delta E$$

となる。一粒子状態密度を $g(E)$ と表すことにすれば

$$W(E, \Delta E) = g(E) \Delta E$$

なので

$$g(E) = 2\pi \left(\frac{L}{h}\right)^3 (2m)^{3/2} \sqrt{E}$$

が得られる。これより、一粒子状態密度はエネルギーの $1/2$ 乗で増えることがわかる。

以前の議論に従えば、次元解析から無次元関数 \tilde{g} によって

$$g(E) = \frac{1}{\epsilon_0} \tilde{g}\left(\frac{E}{\epsilon_0}\right)$$

と表されるはずである。 $g(E) \propto \sqrt{E}$ であることから

$$g(E) \propto \frac{E^{1/2}}{\epsilon_0^{3/2}}$$

上で得た $g(E)$ の表式と比較すれば、微視的なエネルギー尺度として、

$$\epsilon_0 = \frac{1}{m} \left(\frac{h}{L}\right)^2$$

をとればよいことがわかる。¹⁹これより、

$$g(E) = \frac{2^{5/2} \pi}{\epsilon_0^{3/2}} \sqrt{E}$$

が得られた。エネルギー準位間隔の最小値が $\frac{\epsilon_0}{2}$ なので、エネルギーを連続とみなすには、エネルギー幅について少なくとも

$$\Delta E \gg \epsilon_0$$

が成り立たなくてはならない。²⁰

¹⁹1 のオーダーの数係数をつけて定義しても構わない。たとえば、 $\epsilon_0 = \frac{1}{2m} \left(\frac{h}{L}\right)^2$ という定義もありうる。こうすると、 ϵ_0 は、ちょうど第一励起状態のエネルギーであり、また、これは隣接準位間のエネルギー差の最低値である。

²⁰隣接準位間では一方向の運動量固有値が一単位つまり $\frac{h}{L}$ だけ違うので、エネルギー差 δE は、明らかに $\frac{12m}{\epsilon_0} \left(\frac{h}{L}\right)^2 \leq \delta E \leq \sqrt{\frac{2E}{m}} \frac{h}{L}$ である。両極限とも、一方向だけの運動量が全エネルギーを担っているという極端な場合からのエネルギー差として計算される。エネルギーが三方向に均等に分配された場合にもやはり $\delta E = \sqrt{\frac{E}{6m}} \frac{h}{L}$ なので、典型的なエネルギー間隔は $\delta E \sim \sqrt{\frac{E}{m}} \frac{h}{L}$ 程度である。その意味では、エネルギーの粗視化の目安としてエネルギーによらず ϵ_0 をとったのはあまりよくないかもしれない。

2.4.2 N 個の自由粒子からなる系

次に N 個の自由粒子がある場合を考えよう。相互作用は無視できるものとする。ハミルトニアンは個々の粒子のハミルトニアンの和

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (\hat{p}_{ix}^2 + \hat{p}_{iy}^2 + \hat{p}_{iz}^2)$$

で与えられるので、エネルギー固有値も

$$E_n = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2)$$

となる。各粒子の運動量固有値は一粒子の場合と変わらず、

$$p_{ix} = \frac{h}{L} n_{ix}, \dots, (n_{ix}, \dots = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

である。したがって、全系の固有状態 n は $3N$ 個の整数の組 $(n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}, \dots, n_{Nx})$ をすべて指定すれば決まる。言い換えると、運動量空間は $3N$ 次元空間であり、微視的状态はその中の一点で指定される。ここで、ひとつの仮定を置く。

仮定 1 各粒子は、他の粒子がどの（一粒子）固有状態にあるかにかかわらず、独立に（一粒子）固有状態をとることができる。²¹

すると、固有状態は、運動量の値によらず運動量空間の体積 $\left(\frac{h^3}{V}\right)^N$ ごとに一個含まれることになるので、運動量空間中の微小体積 $\prod_{i=1}^N \Delta p_{ix} \Delta p_{iy} \Delta p_{iz}$ をとると²²、その範囲に含まれる微視的状态の数は

$$\left(\frac{V}{h^3}\right)^N \prod_{i=1}^N \Delta p_{ix} \Delta p_{iy} \Delta p_{iz}$$

である。運動量空間で粗視化したのでエネルギーは連続変数とみなす。エネルギー E の等エネルギー面は

$$\sum_{i=1}^N p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2 = 2mE$$

で与えられる $3N$ 次元球の表面である。従ってエネルギーが E 以下である固有状態の数 $\Omega_0(E; N)$ は半径 $\sqrt{2mE}$ の球の $3N$ 次元球の体積に比例し、

$$\Omega_0(E; N) = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3}{2}N + 1)} (2mE)^{3N/2} \left(\frac{L}{h}\right)^{3N} = \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3}{2}N + 1)} \left(\frac{2E}{\epsilon_0}\right)^{3N/2}$$

となる。ガンマ関数を Stirling の公式を用いて近似し、整理すると

$$\Omega_0(E; N) = \frac{1}{\sqrt{3\pi N}} \left(\frac{4\pi e}{3} \frac{E}{N\epsilon_0}\right)^{3N/2}$$

²¹ 準位系や調和振動子系では、これを当然のこととした。一方、自由粒子系の場合、この仮定は一般に正しくない。同種粒子系の場合、ハミルトニアンは確かに粒子ごとに分離しているが、波動関数を勝手に分離することができない。この仮定を使ってよい条件はあとで議論する。この仮定を置かない計算はずっとあとにやる。なお、調和振動子等でこれが許されるのは、個々の振動子が区別できるからである。

²² 例によって $\Delta p \gg p$ でなくてはならない。それより細かい構造は見ないことにする。

が得られる。状態密度はこれをエネルギーで微分すればよい。調和振動子などの場合と同様、状態密度は $\frac{1}{N\epsilon_0} \tilde{W}(\frac{E}{N\epsilon_0}; N)$ の形であり、しかも無次元関数 \tilde{W} は $\frac{E}{N\epsilon_0}$ だけの関数の N 乗 (というよりは $3N/2$ 乗) になっていることがわかる。²³

この式は、すべての粒子の区別がつけられるときには正しいが、同種粒子の系では正しくない。粒子2個の簡単な場合を例にとりて考えてみよう。粒子1が一粒子固有状態 s にあり、粒子2が固有状態 t にあるとする。すると、粒子を入れ替えて、1が状態 t に2が状態 s にある状態も二粒子系全体の状態としては区別がつかない。したがって、量子力学的にはこのふたつの (二粒子) 状態は同じものと考えなくてはならず、状態数は2ではなく1とするべきである。同様に、上で得た $\Omega_0(E; N)$ は、粒子の入れ替えによって互いに移りうる状態 (量子力学的には同じ状態) を何度も数えているので、そのぶんだけ補正しなくてはならない。この数を正確に数えるのは一般に大変だが、²⁴以下の仮定のもとでは簡単にできる。

仮定2 ふたつ以上の粒子が同じ一粒子固有状態を占める可能性は無視できるとする。

直感的には、全エネルギーが十分に大きければ使える一粒子状態の数も増えるので、この仮定が満足されると考えられる。²⁵すると、すべての微視的状態は粒子の入れ替えの総数 $N!$ 回数えられたことになるので、 $\Omega_0(E; N)$ をこれで割ったものが正しい状態数である。これは

$$\Omega_0(E; N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{\sqrt{3\pi N}} \left(\frac{4\pi e}{3} \frac{E}{N\epsilon_0} \right)^{3N/2} = \frac{1}{\sqrt{6\pi N}} \left(\frac{4\pi e^{5/3}}{3} \frac{E}{N\epsilon_N} \right)^{3N/2}$$

と整理すれば、前と同様の形にまとまる。ここで、上の形にまとめるために新たな微視的エネルギー尺度

$$\epsilon_N = N^{2/3} \epsilon_0 = \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

を導入した。²⁶この ϵ_N には体積が単独で含まれず、数密度 $\frac{N}{V}$ の形で現れるので、粒子数に比例しない量になっている。 ϵ_0 に代わって ϵ_N というエネルギー尺度が現れたのは状態数を $N!$ で割ったことだったので、これは粒子の交換に関するエネルギー尺度であることがわかる。²⁷状態密度はこれをエネルギーで微分して

$$\Omega(E; N) = \frac{1}{\sqrt{6\pi N}} \left(\frac{4\pi e^{5/3}}{3} \frac{E}{N\epsilon_N} \right)^{3N/2}$$

と得られる。

ところで、これを導くにあたってはふたつのあやしい仮定をおいた。ここで、その仮定の成りたつ条件をおおざっぱに見ておこう。²⁸粒子の入れ替えによって移り変わりうる状態の数が $N!$ であるためには、すべての粒子が相異なる一粒子固有状態をとっていないなくてはならない。すると、粒子が取りうる一粒子固有状態の数が少なくとも N 個は必要である。これは全エネルギー E があまり

²³ただし、今の場合、微視的エネルギー尺度 ϵ_0 が体積をあらわに含んでいて、実はこのままでは具合が悪い。

²⁴複数の粒子が同じ一粒子固有状態を占める場合をちゃんと考えるのは大変

²⁵仮定が満たされる条件の定量的な検討はあとでやる

²⁶もちろん、大きさが1程度の数係数をかけて定義してもよい。実際、 ϵ_N などと言わずに、あとで出て来るフェルミエネルギーをそのまま使ってもよかったのだが、なんかあざとい気もするので、ここでは係数を1として定義した。

²⁷これが実際にこの問題での特徴的なエネルギー尺度であることは、あとでわかる

²⁸きちんとした議論はあとでおこなうことにして、ここでは定性的な議論に留める

小さくないことを要請する。²⁹この条件を満たす最小の E は、一粒子基底状態から順に隙間なく粒子を割りあてたときのものである。そこで

$$\int_0^{\epsilon_F} g(\epsilon) d\epsilon = N$$

を満たすように ϵ_F を決めると、³⁰1 のオーダーの数係数を別にすれば³¹ $\epsilon_F \simeq \epsilon_N$ であることがわかる。このときの全系のエネルギーは

$$\int_0^{\epsilon_F} \epsilon g(\epsilon) d\epsilon \simeq \frac{\epsilon_F^{5/2}}{\epsilon_0^{3/2}} \simeq \frac{\epsilon_N^{5/2}}{\epsilon_0^{3/2}} = N\epsilon_N$$

である。³²したがって、少なくとも一粒子あたりのエネルギーが ϵ_N 程度でなくてはならない。しかし、使える一粒子固有状態の数がちょうど粒子数程度しかないのでは、第一の仮定を満たされない。粒子をひとつずつ一粒子固有状態に割りあてていくと、最後には限られた数のまだ埋まっていない状態から割りあて先を選ばなくてはならず、他の粒子と独立に状態を決めることができないからである。全粒子を独立に扱ってよいとみなすためには、粒子数よりもはるかにたくさんの一粒子状態が利用できなくてはならないだろう。というわけで、ふたつの仮定がともに成り立つためには

$$E \gg N\epsilon_N$$

が要求される。³³

2.5 準古典極限

前節では量子力学から出発して状態密度を計算した。しかし、どんな場合でも量子力学をまじめに考えなければならないとすると大変である。日常の現象を考える際には古典力学で用が足りるのが普通なので、統計力学の計算も古典力学で考えておけば十分な場合が多いに違いない。そこで、古典力学を使ってよい条件を検討してみよう。

量子力学との対応が見やすいようにハミルトン形式の古典力学を考える。ハミルトニアンは全粒子の位置と運動量の関数である。3次元空間では各粒子ごとに位置 \vec{r}_i と運動量 \vec{p}_i の6変数を持つから、ハミルトンの運動方程式は $6N$ 個の連立方程式になり、全系の状態は $6N$ 個の変数で完全に指定される。あるいは位置と運動量の $6N$ 変数が張る空間(位相空間)の一点を指定すれば全系の状態が指定されることになる。³⁴とすると、直感的には、位相空間中の“点の数”が古典力学での微視的状态の数に対応しそうである。そこで、いくつかの点を初期条件にとって、同時に時間発展

²⁹極端な話、全粒子が一粒子基底状態にあるような状況では、そもそも微視的状态はひとつであり、 $N!$ で割ったりするわけにはいかない。

³⁰ ϵ_F はフェルミエネルギーあるいはフェルミ準位と呼ばれる。この意味はざっとあとでちゃんと考える

³¹積分を実行してみると、係数は $\frac{1}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{3/2}$ である。

³²ふたたび、1程度の数係数は無視した

³³とまあ、 ϵ_N が系を特徴づけるエネルギー尺度であることが無事にできてきた。ここで導出した状態密度が意味をもつためには一粒子あたりのエネルギーが ϵ_N より充分に大きくなければならないのである。くどいようだが、これの本当の意味はあとで考える

³⁴運動方程式が与えられれば、系の時間発展は初期条件だけで決まる。初期条件を与えるには位相空間中の一点を指定すればよい。系の時間発展を追うと、位相空間中ではひとつながりの曲線(軌道)になる

させることを考えると、各時刻で位相空間中の点の数は保存していることがわかる。³⁵一方、位相空間中の体積もまた保存量であることが知られている。³⁶したがって、微視的狀態の数は位相空間中の体積に比例すると考えればよさそうである。位相空間中に体積要素 $\Pi_i \Delta \vec{r}_i \Delta \vec{p}_i$ を考えて、その中に含まれる微視的狀態の数を

$$\frac{1}{A} \Pi_i \Delta \vec{r}_i \Delta \vec{p}_i$$

としよう。³⁷これが数を表すためには、定数 A は [作用]^{3N} という次元をもたなくてはならない。純粹に古典力学だけから議論できるのはここまでである。定数 A の値は、すでに調べた量子力学からの結果と比較して決める。

2.5.1 自由粒子系

一辺 L の立方体中に閉じこめられた N 個の自由粒子を考える。ハミルトニアンは

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{2m}{\vec{p}_i^2}$$

で与えられる。エネルギー E の等エネルギー面は

$$\sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 = 2mE$$

なので、エネルギーが E 以下であるという条件を満たす位相空間中の領域の体積は

$$\int_0^L \Pi_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i \int_{-\infty}^{\infty} \theta \left(2mE - \sum_{i=1}^N \vec{p}_i^2 \right) \Pi_{i=1}^N dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi}$$

である ($\theta(x)$ は階段関数)。座標部分は単に V^N を与え、運動量に関する積分は半径 $\sqrt{2mE}$ の $3N$ 次元球の体積を与える。微視的狀態数は、この領域の体積に $\frac{1}{A}$ をかけたものだから

$$\Omega_0^{\text{cl}}(E; N) = \frac{1}{A} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (2mE)^{3N/2}$$

となり、³⁸これを量子力学に基づいて求めた状態数と比較すると

$$A = N! h^{3N}$$

ととればふたつの結果が一致することがわかる。従って、位相空間中の体積 $N! h^{3N}$ ごとにひとつの微視的狀態があるとみなせば、古典力学によって量子力学の結果を再現できる。³⁹

³⁵微分方程式なので少なくとも点の数が時間とともに増えることはない。方程式系が可逆であることから同じことは時間を逆にしても成り立つので、結局点の数は増えも減りもしない

³⁶Liouville の定理

³⁷ここまでの議論だけでは、 A がエネルギーに依存してもかまわないことになる。実際そうなのだが、それでは古典力学だけから状態密度を求めるという目標が達成できない。ここではむしろ A を定数とみなせる条件を調べているのである。

³⁸古典力学に基づくことを示すために cl という記号をつけた

³⁹どうりで古典力学では A の値が決められなかったはずで、プランク定数が現れたということは状態の“数”という概念自体が量子力学的だったということの意味している。はじめに立ち戻ってみると、状態数が数えられたのはハミルトニアン固有状態が離散的だという量子力学の性質そのもののおかげだったのである。あとで見るように、統計力学はこの状態数概念に全面的に基づいて定式化されるので、“古典統計力学”というものは本来ありえない。あるのは“統計力学の古典極限”だけである。もっとも、歴史的には逆で、統計力学は量子力学の成立以前に定式化されている。これは驚くべき想像力といえよう。むしろ、古典統計力学のもつ問題点を吟味するなかから、プランクはエネルギー-量子の概念に到達したのだった。

この計算は古典力学の範囲で近似を使わずに行ったものである。一方、量子力学での計算は荒っぽい仮定にもとづいた近似計算で、おおむね $E \gg N\epsilon_N$ の条件下で正しいと思われる。この両者が一致することから、 $E \gg N\epsilon_N$ という条件が量子力学の古典極限に相当していたことがわかる。⁴⁰

2.5.2 調和振動子

N 個の 1 次元調和振動子に対する古典力学のハミルトニアンは

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2}$$

で与えられる。エネルギー E の等エネルギー面は

$$\sum_{i=1}^N p_i^2 + (m\omega x)^2 = 2mE$$

なので、エネルギーが E 以下であるという条件を満たす位相空間中の領域の体積は

$$\int_0^L \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{i=1}^N dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi} \theta \left(2mE - \sum_{i=1}^N p_i^2 + (m\omega x)^2 \right)$$

である。これは、 $2N$ 次元の回転楕円体の体積だから、この領域に含まれる微視的状態の数は

$$\Omega_0^{cl}(E) = \frac{1}{A} \frac{\pi^N}{(m\omega)^N \Gamma(N+1)} (\sqrt{2mE})^{2N} = \frac{1}{A} \frac{1}{\Gamma(N+1)} \left(\frac{2\pi E}{\omega} \right)^N = \frac{1}{A} \frac{(eh)^N}{\sqrt{2\pi N}} \left(\frac{E}{N\hbar\omega} \right)^N$$

従って、古典力学に基づく状態密度は

$$\Omega^{cl}(E) = \frac{\partial \Omega_0^{cl}(E)}{\partial E} = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{N}{2\pi}} (eh)^N \frac{E}{N\hbar\omega}^{N-1} \frac{1}{N\hbar\omega}$$

である。

一方、量子力学に基づく状態密度は

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \frac{1}{\hbar\omega} \frac{\Gamma\left(\frac{E}{\hbar\omega} + N\right)}{\Gamma\left(\frac{E}{\hbar\omega} + 1\right)\Gamma(N)} \\ &= \frac{1}{N\hbar\omega} \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \left[\frac{\left(1 + \frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{1}{N}\right)^{1 + \frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{1}{2N}}}{\left(\frac{E}{N\hbar\omega}\right)^{\frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{1}{2N}} \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{1 - \frac{1}{2N}}} \right]^N \\ &= \frac{1}{N\hbar\omega} \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \left\{ \left[1 + \frac{N\hbar\omega}{E} \left(1 - \frac{1}{N}\right)\right]^{1 + \frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{1}{2N}} \left(\frac{E}{N\hbar\omega}\right)^{1 - \frac{1}{N}} \left(1 - \frac{1}{N}\right)^{1 - \frac{1}{2N}} \right\}^N \end{aligned}$$

である。古典力学によるものも量子力学によるものも Stirling の公式を使っただけでそれ以上の近似はしていないから、当然このままでは両者は一致しない。⁴¹ ここまでは、全エネルギーが微視的

⁴⁰ この不等式自体は明らかに高エネルギーまたは低密度の極限でなりたつから、これらの極限がすなわち古典極限なのである

⁴¹ 量子力学のほうでは、エネルギーについて粗視化することにより、(全ハミルトニアンの) エネルギー固有値が連続に分布するとみなした。ここで言っているのは、エネルギーの連続化だけでは古典力学と一致しないということである。

エネルギー尺度 $\hbar\omega$ よりも大きいこと、 $E \gg \hbar\omega$ を要求した。ここでさらに、一粒子あたりの平均エネルギーが $\hbar\omega$ よりも大きいこと、つまり $\frac{E}{N} \gg \hbar\omega$ を要請しよう。⁴²そこで、

$$\lim_{\frac{E}{N\hbar\omega} \rightarrow \infty} \left[1 + \frac{N\hbar\omega}{E} \left(1 - \frac{1}{N} \right) \right]^{\frac{E}{N\hbar\omega}} = e^{1 - \frac{1}{N}}$$

を用いると

$$\Omega(E; N) = \frac{1}{N\hbar\omega} \sqrt{\frac{N}{2\pi}} \left[e^{1 - \frac{1}{N}} \left(\frac{E}{N\hbar\omega} \right)^{1 - \frac{1}{N}} \left(1 - \frac{1}{N} \right)^{-1 + \frac{1}{2N}} \right]^N$$

さらに、 $N \gg 1$ から

$$\left(1 - \frac{1}{N} \right)^{-N + \frac{1}{2}} \simeq e^{1 - \frac{1}{2N}}$$

とおき、1 に対して $1/N^2$ を無視すれば、

$$\Omega(E; N) = \frac{1}{N\hbar\omega} \sqrt{\frac{N}{2\pi}} e^N \left(\frac{E}{N\hbar\omega} \right)^{N-1}$$

となり、たしかに古典力学による状態密度と同じ形に書けた。これから、調和振動子の場合には

$$A = h^N$$

ととればよいことがわかる。

自由粒子系、調和振動子系とも、古典力学に基づいて求めた状態密度は、同じ系を正しく量子力学で扱って求めた状態密度の高エネルギー極限に対応することがわかった。⁴³これは一般的な事情であって、他の系についても同じことが成り立つ。⁴⁴その際、系の自由度を f とすると (従って、位相空間の次元が $2f$) A の値は、 h^f ととればよい。⁴⁵ただし、同種粒子からなる自由粒子系のように粒子の入れ替えを考慮しなければならない系では、入れ替えの総数 $N!$ で割っておかなくてはならない。⁴⁶

⁴²古典力学では、全エネルギーはもちろんのこと、各粒子のエネルギーも連続値をとるのだから、この要請は自然だろう

⁴³高エネルギーとは、微視的エネルギー尺度 ϵ_0 に対して、 $E \gg N\epsilon_0$ を意味する

⁴⁴もちろん、対応する古典力学が構成できる場合に限る。たとえば、二準位系は本質的に量子力学的な系であって、古典極限を持たない。実際、 $E = N\epsilon_0$ が全エネルギーの最大値なので、 $E \gg N\epsilon_0$ は実現できない。なお、「古典系」と「量子系」の区別は文脈依存であって、必ずしも一意的には決められない。ここでは、エネルギー準位の離散性だけを問題にしている

⁴⁵ボア・ゾンマーフェルトの量子化条件を使えば、状態密度は自動的に [位相空間の体積]/ h^f となる。この量子化条件が準古典極限になっているからである。

⁴⁶粒子の同一性が問題になるのは量子力学の特性なので、古典力学で計算している限りどんなにまじめに計算しても $N!$ を導出することはできない。一方、あとで見ると、量子力学から出発して古典極限をとれば $N!$ は自然に現れる。

第3章 小正準集合の方法 — 殆ど閉じた系の統計力学 —

3.1 殆ど閉じた系でのエネルギーの役割

まず、外界とは接触のない完全に閉じた系を想定しよう。¹この系を特徴づける巨視的なパラメータとしては、時間とともに変化しない量、すなわち保存量を考えればよいだろう。つまり、巨視的な状態はいくつかの保存量の組で指定できるとするのが自然である。力学的な保存量としては、エネルギー、運動量、角運動量などを思いつく。その中で、運動量は空間の並進対称性に由来する保存量だから、箱に閉じ込められた場合のように並進対称性が破れている場合は保存量にならない。²また、角運動量は空間の回転対称性に由来するので、球に閉じ込められたのでもない限り保存量ではない。結局、一般に勝手な形の箱に閉じ込められた粒子系では、エネルギーだけが保存量となる。³したがって、閉じた系の巨視的な状態を指定する変数としてエネルギーを考えることに意味がある。

ところで、我々が扱いたいのは粒子数が $N \sim 10^{23}$ 程度の巨視的な系である。このような系を厳密な意味で閉じた状態におくことは事実上不可能だろうし、そうする積極的な理由もない。そのような巨視的な系では、むしろ、外界との(弱い)相互作用は不可避であって、その意味で「殆ど閉じている」とするのが現実的だろう。外界との相互作用があればエネルギーは厳密には保存せず、わずかに揺らぐはずである。そこで、全エネルギーは $[E, E + \Delta E]$ の範囲で変わりうるものと考えよう。ただし、あくまでも殆ど閉じた系なので、エネルギーの変わりうる幅は狭く、 $E \gg \Delta E$ であるとするとする。⁴

¹箱に閉じ込められた気体などを念頭に置いている。ただし、熱力学でいう孤立系は、むしろあとで考察する「殆ど閉じた系」のほうだと思う。

²箱まで含めれば全運動量は保存するのではないか、という疑問もあるかもしれない。それはまさにその通りなのだけど、今は箱が動かないと思っているので、箱の質量が中の粒子の全質量より圧倒的に大きい場合を想定している。したがって、運動量が保存するといっても、それは基本的に箱の運動量なのである。

³ハミルトニアンは時間に依存しないと思っている。依存する場合は、そもそも平衡状態がないので、平衡統計力学の範囲では扱えない。

⁴熱力学で「孤立系」と呼ばれるものは、微視的立場からはこの「殆ど閉じた系」とみなすべきだろう。

3.2 小正準集合

熱平衡状態を考える。巨視的な熱力学量は十分に長い時間をかけて測定される。⁵理想的には、物理量の長時間平均をもって熱力学的な測定値と思えばよい。

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt$$

ただし、 $A(t)$ は物理量 A の時刻 t での瞬間値を表す。 $A(t)$ は、系の力学によって決まり、従って原理的には初期状態を与えて運動方程式を計算してやれば求められる。もちろん、 10^{23} 個の粒子に対してそれを実行するのは今のところ不可能である。⁶そこで、別の計算法を考える。適当な初期状態から始めて、各時刻に系がどの微視的状态にあるかを追跡したとしよう。時刻 0 から T までのあいだに i 番目の微視的状态に滞在した時間を $S_i(T)$ と書くとしたら、 $\frac{S_i(T)}{T}$ は、 T までの時間のうちで状態 i に滞在した割合を表す。この長時間極限

$$P_i \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{S_i(T)}{T}$$

が、初期状態をどうとったかに関らず、決まった値になるとすれば、長時間平均 $\langle A \rangle$ を各微視的状态が確率 P_i で実現するとみなした平均

$$\langle A \rangle = \sum_i P_i A_i$$

で置き替えてかまわないはずである。ここで、 A_i は物理量 A の状態 i での値。また、和は全微視的状态にわたってとる。このように長時間平均を（初期状態に関らず）確率 P_i での平均に置き替えてよい場合を「エルゴード性」が成りたつという。⁷エルゴード性は一般的に証明されるようなものではないが、もっともらしい仮定として認めておこう。⁸これでもまだだめである。運動を追わなければ P_i を求められないのだとすると、エルゴード性を仮定したところでなんの解決にもならない。ところが、今問題にしているのは殆ど同じエネルギーをもつような微視的状态の集まりである。前節で議論したように、系の状態を記述する巨視的変数としてはエネルギーだけが意味をもつのだとすると、同じエネルギーをもつ微視的状态の実現確率に差をつける理由はないだろう。そこで、「等重率」を原理として要請する。つまり、今考えているエネルギー範囲 $[E, E + \Delta E]$ に

⁵本当はなにに比べて長いかをいわずにはならない。たとえば、室温で気体分子の平均速度は数百 m/s だから、気体が容器の両端を往復する時間がひとつの特徴的な時間になる。つまり、一辺が 1m 程度の容器なら (1/数百) 秒程度が目安になりそうである。粒子密度が高ければ、粒子同士が衝突するまでの時間のほうが重要だろう。量子力学的に考えるとすると、外界との相互作用でエネルギーが変化するのに要する時間を考えることになるのだろう。

⁶外界がない厳密な孤立系を古典力学で扱うとすると、現状の計算機で 10^6 個程度までは運動を追うことができる。

⁷ P_i が初期状態によらない値に決まる、というのは自明ではない。状態空間（古典力学なら位相空間）が初期状態によって分離している時（初期状態によって取りうる状態が制限されるとき）は、どの初期状態から出発するかで P_i が異なる値をとる。たとえば、なにか保存量があれば、その値によって状態空間が分離する。したがって、エルゴード性がなりたつというのは、どの初期状態からでもすべての状態（指定されたエネルギー範囲にあるすべての状態）に到達しようという要請をしていることになる。

⁸われわれは、外部との弱い相互作用のために充分長い時間のうちにはすべての微視的状态に到達しようと考えている。これは必ずしも標準的な見解ではないのだが、今のところ、これ以外に納得のゆく説明を思いつかない。外界がなくても（したがってエネルギーに幅をつけなくても）、系内部の粒子同士の相互作用だけでこれが実現するという記述も見かけるが、量子力学で考える限り、閉じた系の長時間極限は単に全ハミルトニアン（どんなに複雑なものであろうと）の固有状態のひとつに落ち着くだけであるから、全微視的状态に到達することはできない… はずである。一方、古典力学では、完全に閉じた系でもエルゴード性が成りたつと考えられており、実際、限られた系については証明もある。しかし、古典力学で考えること自体が、エネルギーを連続とみなすのだから、量子力学的なエネルギー準位間隔より大きいエネルギーの不定性を認めているのである（たぶん）。

含まれる微視的状態の実現確率 P_i はすべて等しいとするのである。われわれは「等重率になりたつ」ことを「熱平衡」と呼ぶことにする。⁹微視的状態の数は $W(E, \Delta E; N)$ だから、等重率の仮定のもとでは

$$P_i = \frac{1}{W(E, \Delta E; N)}$$

である。

ここまで決まれば、もともとが長時間平均だったことなどは忘れてもよい。かわりに、エネルギー範囲 $[E, E + \Delta E]$ に含まれる全微視的状態から構成される集合を考えよう。集合に含まれる状態はすべて同じ重み $\frac{1}{W(E, \Delta E; N)}$ をもつとする。これを小正準集合とよぶ。すると熱力学量は小正準集合での平均

$$\langle A \rangle = \frac{1}{W(E, \Delta E; N)} \sum_i A_i$$

により計算できる。

いくつかの熱力学量について調べておこう。¹⁰殆ど閉じた系であって、粒子数や体積は変化しないと思っているので

$$\langle V \rangle = \frac{1}{W} \sum_i V = V$$

$$\langle N \rangle = \frac{1}{W} \sum_i N = N$$

すなわち、熱力学量としての粒子数や体積は、単に与えた値そのものである。¹¹ハミルトニアン の平均値は

$$\langle H \rangle = \frac{1}{W} \sum_i E_i$$

で与えられるが、とりうるエネルギー範囲の幅 ΔE は E に比べて充分小さいと思っているので、この平均値を E としてかまわないだろう。系のエネルギーの平均値であるから、これを熱力学的な内部エネルギー U とみなすことができる。つまり

$$U = E$$

である。これで、小正準集合の方法によって体積、粒子数、内部エネルギーが得られた。¹²しかし、これだけでは足りない。熱力学を完全に記述するためには、内部エネルギーをエントロピーと体積と粒子数の関数 $U(S, V, N)$ として表さなくてはならない。¹³そのためにはエントロピーの計算が必要である。

そこで、エントロピーを以下のように「定義」しよう。

$$S = \langle \log P \rangle = -k_B \sum_i P_i \log P_i$$

⁹教科書を何冊かあたってみればわかるが、「エルゴード性」と「等重率の原理」の説明や導入のしかたはひと通りではない。ここに書いたのは個人的に納得できるものであって、誰でもがこれで納得するとは思わない。どのみち、どちらも一般的に証明されるようなものではなく、あくまで要請なので、自分が納得できる説明を採用すればいいのだと思う。

¹⁰例として、気体や液体を念頭において考える。

¹¹混乱はないと思うので、今後熱力学量としての粒子数や体積も平均値の記号を省いて単に N, V と書く

¹²trivial だけど

¹³熱力学の復習になるが、熱力学を完全に記述するには、 U をほかのどんな変数でもなく (S, V, N) の関数として知る必要がある。たとえば、温度 T によって $U(T, V, N)$ がわかったとしても不十分で、その場合はほかに状態方程式などの情報があってはじめて熱力学が完全に記述できる。

これは、ボルツマン定数 k_B がかかっていることを除いて、情報論的エントロピーと同じ形である。

¹⁴これを小正準集合で計算すれば

$$S = -k_B \sum_i \frac{1}{W} \log \frac{1}{W} = k_B \log W(E, \Delta E; N)$$

となる。これは「ボルツマンの関係」と呼ばれ、統計力学の出発点となるものである。¹⁵¹⁶これで、エントロピーが (U, V, N) の関数として求められるので、他の熱力学量はすべてここから導出できる。特に温度・圧力は

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N}$$

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N}$$

により求められる。¹⁷

ボルツマンのエントロピーは熱力学のエントロピーが持つべき性質のうち少なくともひとつは満たしていることがすぐにわかる。ふたつの互いに独立な系 1 と 2 があるとき、全体の熱力学のエントロピーはそれぞれの熱力学のエントロピーの和である。

$$S_{1+2} = S_1 + S_2$$

一方、微視的状态数はそれぞれの系のとりうる状態数の積

$$W_{1+2} = W_1 W_2$$

であるから、全系のボルツマンエントロピーは熱力学のエントロピーと同様にそれぞれの系のエントロピーの和になる。

3.3 二準位系

小正準集合の方法を使う例として、まず殆ど独立な二準位系を考える。問題をきちんと設定しておこう。系は N ($\sim 10^{23}$) 個の二準位系 (各粒子はエネルギー準位として 0 と ϵ_0 をとる) から構成される。

1. 全系は外界と弱い相互作用をしており、そのためにエネルギーは $[E, E + |\Delta E|]$ の範囲で変動し、その範囲に含まれる微視的状态については等重率になりつつある。

¹⁴もちろん歴史的には逆で、統計力学との類推で情報論的エントロピーが導入されたのである

¹⁵右辺は力学 (量子力学) によって計算される量で、左辺は熱力学量だから、これはまさに力学と熱力学を結ぶ関係である。これが熱力学のエントロピーと一致することはあとで確かめる。熱力学のエントロピーと区別する必要があるときは「ボルツマンのエントロピー」と呼ぶことにしよう。ちなみに「出発点」と書いたが、実は別の出発点から統計力学を構成する流儀もある。

¹⁶本当は k_B など導入せずに、単に $S = \log W$ としたほうがすっきりする。その場合、エントロピーは無次元量になり、 TS がエネルギーの次元をもたねばならないことから、温度をエネルギーの次元にする必要がある。それには単に $k_B T$ を新たな「温度」とみなすだけでよい。そもそもボルツマン定数は、ケルビンエネルギーに換算するための役割しかもたないものであって、光速度定数や重力定数のような普遍定数とはまったく性格が異なる。これは、単に慣習上の理由からケルビンという単位を SI 単位系の中に残したために必要となるだけの定数に過ぎない。

¹⁷もちろん、二準位系や調和振動子系は体積に関係ないので、圧力を考えても意味がない

2. ただし、外界の効果は弱いため、微視的状态は外界がない場合のもので充分によく記述できる。
3. 粒子（二準位系）同士の相互作用は弱く、状態密度としては完全に独立な N 個のもので充分よく記述できるとする。

18

独立な二準位系の状態密度は既に求めてある。問題の設定から、この状態密度をそのまま使ってよく、エントロピーは

$$\begin{aligned} S &= k_B \log \Omega(E; N) \Delta E = k_B \log \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\Gamma}{\Gamma} \\ &= -Nk_B \left[\frac{U}{N\epsilon_0} \log \frac{U}{N\epsilon_0} \left(1 - \frac{U}{N\epsilon_0}\right) \log \left(1 - \frac{U}{N\epsilon_0}\right) + \frac{1}{2} \log 2\pi N + O\left(\frac{1}{N}\right) + \frac{1}{N} \log \frac{\Delta E}{\epsilon_0} \right] \end{aligned}$$

19

われわれが考えている系は $N \sim 10^{23}$ と膨大な粒子数を含むが、その対数 $\log N$ はせいぜい 100 以下程度にしかならず、 N に比べて圧倒的に小さい。したがって、エントロピーに 20 桁以上の精度を求めるのでない限り、 N に対して $O(\log N)$ の量は無視してかまわない。当然、 $\log N$ よりさらに小さい量である $O(N^0)$ や $O(\frac{1}{N})$ は無視できる。これを系統的に行うには、 N で割って $N \rightarrow \infty$ の極限をとったときに 0 になる項をすべて捨てればよい。この操作を熱力学的極限とよぶ。²⁰ 上で求めたエントロピーの表式はすでに N をくくりだしてあるから、 $[\]$ の中について $N \rightarrow \infty$ の極限をとる。ただし、内部エネルギー U は示量変数なので $O(N)$ とみなす。²¹ 最後の $\frac{1}{N} \log \frac{\Delta E}{\epsilon_0}$ の項は、 ΔE という気持ちの悪い量を含んでおり、若干の検討が必要だろう。 $E \gg \Delta E \gg \epsilon_0$ としているので²²、 ΔE はどれほど大きくとっても高々 $O(N)$ であり、また、 $\frac{\Delta E}{\epsilon_0} \gg 1$ がなりたつ。したがって、 $\log \frac{\Delta E}{\epsilon_0}$ は高々 $O(\log N)$ であるから、この項は熱力学極限でエントロピーに寄与しない。これは、エントロピーの値が ΔE をどうとったかによらないことを意味している。²³

結局、最終的なエントロピーの表式として

$$S(U, N) = -Nk_B \left[\frac{U}{N\epsilon_0} \log \frac{U}{N\epsilon_0} + \left(1 - \frac{U}{N\epsilon_0}\right) \log \left(1 - \frac{U}{N\epsilon_0}\right) \right]$$

が得られる。エントロピーが内部エネルギーと粒子数の関数として得られたので、他のすべての熱力学量はこれを微分することによって求められる。温度は

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N = \frac{k_B}{\epsilon_0} \left[\log \left(\frac{N\epsilon_0}{U} - 1 \right) \right]$$

¹⁸ 2 と 3 の条件は一見似ているが内容はまったく違う。2 は状態密度の計算にあたって外界の効果は無視してよいということであって、粒子同士のあいだに相互作用があろうがなかろうが、これが成り立たないと小正準集合による計算はできない。一方、3 は粒子間の相互作用が無視できる場合を扱おうと言っているのである。つまり、2 は小正準集合が使えるための前提で、3 はモデルの設定である。

¹⁹ 対数関数の中身が常に無次元になるよう常に気をつけておくべきである。対数に限らず、べき級数展開されるものはすべて中身が無次元でなくてはならないのだが、対数関数の場合には割り算の対数が対数の引き算に書けるという特殊事情のために一見対数の中が次元を持つような形に書いてしまうという問題がある。もちろん、その場合にも次元をちょうど打ち消す項が必ずみつかるはずなのである。

²⁰ 1 粒子あたりの量が $N \rightarrow \infty$ で有限になるようなものだけを残す

²¹ 体積 V が顔を出す問題なら、もちろん V も $O(N)$ である。

²² これは要請であって証明ではない。しかし、これがなりたたない場合には統計力学をつかう根拠が怪しくなってしまう（と思う）。特に $\Delta E < \epsilon_0$ の場合は、統計力学ではなく、単に量子力学の問題だろう。

²³ エントロピーが勝手に決めた ΔE の値に依存してしまつては困るわけで、これで安心して小正準集合の方法で計算できる。

あるいは逆に解いて内部エネルギーを温度の関数として表せば

$$\frac{U}{N\epsilon_0} = \frac{1}{\exp(\beta\epsilon_0) + 1}$$

となる。ここで今後のために逆温度 $\beta \equiv \frac{1}{k_B T}$ を導入した。また、比熱は

$$c = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_N = k_B (\beta\epsilon_0)^2 \frac{\exp(\beta\epsilon_0)}{[\exp(\beta\epsilon_0) + 1]^2}$$

内部エネルギーは常に無次元の組み合わせ $\frac{U}{N\epsilon_0}$ の形で、また温度は常に無次元の $\beta\epsilon_0 = \frac{\epsilon_0}{k_B T}$ の形でのみ現れることに注意しよう。これはエネルギーをすべて ϵ_0 を単位として計れば、 ϵ_0 が異なる系でもすべて同じ表式になることを意味している。²⁴

ここで、これらの高温極限と低温極限を検討しておこう。高温とか低温とか言っても、なにに比べて高いのかあるいは低いのかを指定しないと意味がない。今の場合、温度が必ず $\frac{k_B T}{\epsilon_0}$ の形であられることから、 $k_B T$ を ϵ_0 を比べればよい。²⁵ まず、高温のほうから。高温極限は $\frac{\epsilon_0}{k_B T} \ll 1$ である。そこで、指数関数をテイラー展開して $\frac{\epsilon_0}{k_B T}$ の一次まで残せば

$$\begin{aligned} \frac{U}{N\epsilon_0} &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\beta\epsilon_0}{2} \right) \\ c &= \frac{k_B}{4} (\beta\epsilon_0)^2 \end{aligned}$$

したがって、 $T \rightarrow \infty$ で $\frac{U}{N\epsilon_0} \rightarrow \frac{1}{2}$ 、 $c \rightarrow 0$ である。²⁶ 低温極限は $\frac{\epsilon_0}{k_B T} \gg 1$ である。この場合は指数関数をテイラー展開できないが、 $\exp(-\beta\epsilon_0) \ll 1$ なので、これで展開して、

$$\begin{aligned} \frac{U}{N\epsilon_0} &= \exp(-\beta\epsilon_0) \\ c &= k_B (\beta\epsilon_0)^2 \exp(-\beta\epsilon_0) \end{aligned}$$

これより、 $T \rightarrow 0$ で $U \rightarrow 0$ となることがわかる。²⁷

ただし、これは $E \gg \epsilon_0$ を要請して導いたものなので、適用限界を検討しておくべきである。

$$1 \gg \frac{E}{\epsilon_0} \simeq N \exp(-\beta\epsilon_0)$$

だから、温度に関する条件として

$$k_B T \gg \frac{\epsilon_0}{\log N}$$

が得られる。結局、 $k_B T$ として、微視的なエネルギー尺度より小さい値まで許されるので、事實上、得られた結果は零度まで有効と思っかまわぬ。²⁸

²⁴これがわかっているので、 $u = \frac{U}{N\epsilon_0}$ 、 $t = \frac{k_B T}{\epsilon_0}$ などにおいてすべて無次元量のまま計算するのが簡単。最後に次元を戻すのは次元解析の練習問題。

²⁵この系を特徴づけるエネルギー尺度は ϵ_0 しかないのだから当然。

²⁶ $T \rightarrow \infty$ でも $\frac{U}{N\epsilon_0} \rightarrow 1$ とならないのは、 $\frac{U}{N\epsilon_0} > \frac{1}{2}$ ではエントロピーの微分で定義した温度が形式的に負になってしまうためである（エネルギーの増加につれてエントロピーが減少する）。これを単に病的な状態と思って排除するか、実際に温度が負なのだと思ふかは趣味の問題だろう。一粒子あたりのとりうるエネルギーに上限があるような系では、常にこのようなことが起き、高温極限と高エネルギー極限が一致しない。温度を制御するという立場からは $0 < \frac{U}{N\epsilon_0} < \frac{1}{2}$ の範囲の内部エネルギーしか実現できない。一方、外部からエネルギーを制御すれば、負温度の状態を作り出すことができる。

²⁷つまり、絶対零度では系の基底状態だけが実現する。

²⁸ $N \rightarrow \infty$ では、適用限界を問題にしなくてよい。

3.4 調和振動子系

殆ど独立な調和振動子系も殆ど同様に扱える。 $N(\sim 10^{23})$ 個の一次元調和振動子 (振動数 ω) からなる系に対して、問題の設定としては前節と同様に、

1. 外界との弱い相互作用のためにエネルギーは $[E, E + |\Delta E|]$ の範囲で変動し、その範囲に含まれる微視的状態については等重率がなりたつ。
2. 微視的状態は外界がない場合のもので充分によく記述できる。
3. 振動子間の相互作用は弱く、状態密度としては完全に独立な N 個のもので充分よく記述できる。

とする。

小正準集合の方法を用いれば、エントロピーは

$$\Omega(E; N) = \frac{1}{\hbar\omega} \frac{\Gamma(\frac{E}{\hbar\omega} + N)}{\Gamma(\frac{E}{\hbar\omega} + 1)\Gamma(N)} = \frac{1}{N\hbar\omega} \frac{N\Gamma(N(\frac{E}{N\hbar\omega} + 1))}{\Gamma(N(\frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{1}{N}))\Gamma(N)}$$

である。前節での注意と同様、エネルギーは $\frac{E}{N\hbar\omega}$ という組み合わせでのみ現れる。これは無次元でかつ $O(N^0)$ (N に比例しない大きさの量) なので²⁹、エネルギーと粒子数がこの形でまとまっている限り、粒子数のオーダーには寄与しない。そこで、式変形の際にこの組み合わせを壊さないように注意する。見やすいように $u \equiv \frac{E}{N\hbar\omega}$ とおいて整理すると

$$\Omega(E; N) = \frac{1}{N\hbar\omega} \frac{N\Gamma(N(u+1))}{\Gamma(N(u+\frac{1}{N}))\Gamma(N)} = \frac{\sqrt{N}}{\sqrt{2\pi}N\hbar\omega} \frac{(u+1-\frac{1}{N})^{N(u+1-\frac{1}{N})}}{x^{N(u+\frac{1}{N})}(1-\frac{1}{N})^{N(1-\frac{1}{N})}}$$

となる。ただし、最後の式に移る際に Stirling の公式を使った。

これより

$$\log \Omega(E; N)\Delta E = N \left[(u+1-\frac{1}{2N}) \log(u+1-\frac{1}{N}) - (u+\frac{1}{2N}) \log u - (1-\frac{1}{2N}) \log(1-\frac{1}{N}) + \frac{1}{2N} \log \frac{N}{2\pi} + \frac{1}{N} \log \frac{\Delta E}{N\hbar\omega} \right]$$

あとはテーラー展開 $\log(1+a) \simeq a + \dots$ を用いて対数を展開すればよい。対数にかかる係数は明らかに $O(N)$ なので、展開は $O(N^0)$ までで充分である。³⁰ これを実行すると、

$$\log \Omega(E; N)\Delta E \simeq N \left[(u+1) \log(u+1) - u \log u + \frac{1}{2N} \log N + \frac{1}{N} \log \frac{\Delta E}{N\hbar\omega} + O(N^0) \right]$$

熱力学極限をとれば、エントロピーの表式として

$$S(U, N) = Nk_B \left[\left(\frac{U}{N\hbar\omega} + 1 \right) \log \left(\frac{U}{N\hbar\omega} + 1 \right) - \frac{U}{N\hbar\omega} \log \frac{U}{N\hbar\omega} \right]$$

が得られる。³¹

²⁹例によって、エネルギー E は $O(N)$ の量とみなしている。これは一振動子あたりのエネルギー $\frac{E}{N}$ が意味のある値になると要請することにほかならない

³⁰ N の逆べきの展開である。また、テーラー展開なので、ここから $\log N$ のような項が新たに現れないことは明らか

³¹ $\frac{1}{N} \log \frac{\Delta E}{N\hbar\omega}$ の項は、 $E \gg \Delta E \gg \hbar\omega$ であることから、前節での議論と同様に、高々 $\frac{1}{N} \log N$ である。

これより、温度は

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_N = \frac{k_B}{\hbar\omega} \log \left(1 + \frac{N\hbar\omega}{U} \right)$$

あるいは逆に解いて内部エネルギーを温度の関数として表せば

$$\frac{U}{N\hbar\omega} = \frac{1}{\exp(\beta\hbar\omega) - 1}$$

また、比熱は

$$c = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_N = k_B (\beta\hbar\omega)^2 \frac{\exp(\beta\hbar\omega)}{[\exp(\beta\hbar\omega) - 1]^2}$$

32

高温極限は $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \ll 1$ である。指数関数をテイラー展開すれば

$$\begin{aligned} \frac{U}{N\hbar\omega} &= \frac{k_B T}{\hbar\omega} - \frac{1}{2} + O\left(\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^{-1}\right) \\ c &= k_B \left(1 + O\left(\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^{-2}\right) \right) \end{aligned}$$

したがって、 $T \rightarrow \infty$ で $U \rightarrow Nk_B T$ 、 $c \rightarrow k_B$ である。これはエネルギー等分配則にほかならない。古典極限の状態密度を用いると $U = Nk_B T$ 、 $c = k_B$ が得られることは容易に確かめられるので、高温極限=高エネルギー極限=古典極限であることがわかる。³³

一方、低温極限は $\frac{\hbar\omega}{k_B T} \gg 1$ である。前節と同様に $\exp(-\beta\hbar\omega) \ll 1$ で展開して、

$$\begin{aligned} \frac{U}{N\epsilon_0} &= \exp(-\beta\hbar\omega) \\ c &= k_B (\beta\hbar\omega)^2 \exp(-\beta\hbar\omega) \end{aligned}$$

これより、 $T \rightarrow 0$ で $U \rightarrow 0$ となることがわかる。³⁴低温での適用限界はふたたび

$$k_B T \gg \frac{\hbar\omega}{\log N}$$

と見積もられる。

3.5 熱力学第3法則

二準位系、調和振動子系ともに、 $T \rightarrow 0$ でエントロピーは0に近づく。これが熱力学第3法則であるが、導出の過程から明らかのように、基底状態が縮退していないことに起因している。じつさい、基底状態の縮退度が a^N (a は $O(N^0)$ の量) というような膨大なものでない限り、熱力学極限で絶対零度のエントロピーは0になる。

³²前節同様、内部エネルギーは常に無次元の組み合わせ $\frac{U}{N\hbar\omega}$ の形で、また温度は常に無次元の $\beta\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ の形のみ現れる。すなわち、これはエネルギーをすべて $\hbar\omega$ を単位として計れば、表式は ω に依存しない。

³³状態密度の計算で、高エネルギー極限=古典極限がわかっている。内部エネルギーと温度の関係から、高温極限=高エネルギー極限がわかった。

³⁴低温極限のふるまいは二準位系とまったく同じである。

3.6 理想気体

理想気体は粒子間の相互作用が運動エネルギーに比べて無視できるような気体と考えられる。したがって、微視的状态は自由粒子系のもので充分によく記述できるとする。この系を小正準集合の方法で扱う。前節までと同様に、エネルギーが $[E, E + \Delta E]$ の範囲で等重率になりたつとする。

N 個の自由粒子の状態密度はすでに求めてあるので、エントロピーは

$$S = k_B \log \Omega(E; N) \Delta E = N k_B \left[\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{N} \right) \log \left(\frac{4\pi e^{5/3}}{3} \frac{E}{N \epsilon_N} \right) + \frac{1}{N} \log \frac{3}{2\sqrt{6}\pi} + \frac{1}{N} \log \frac{\Delta E}{N \epsilon_N} \right]$$

ただし、

$$\epsilon_N = \frac{h^2}{m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3}$$

である。したがって、熱力学極限で

$$S(U, V, N) = \frac{3}{2} N k_B \log \left(\frac{4\pi e^{5/3}}{3} \frac{U}{N \epsilon_N} \right)$$

が得られる。これから、温度・定積比熱はそれぞれ

$$k_B T = \frac{2U}{3N}$$

$$c_v = \frac{3}{2} k_B$$

となり、エネルギー等分配則がなりたっている。また、圧力を求めれば

$$pV = \frac{2U}{3N}$$

が得られる。これらは、熱力学で定義した理想気体を再現する。

周知のとおり、理想気体の熱力学的エントロピーは、適当な基準状態での1粒子あたりの内部エネルギー・体積・エントロピーをそれぞれ u_0, v_0, s_0 とすれば

$$S(U, V, N) = N \left[s_0 + \frac{3}{2} \log \frac{U}{N u_0} + \log \frac{V}{N v_0} \right]$$

で与えられる。上で得たボルツマンエントロピーも、基準状態からの差を計算すれば、たしかに熱力学的エントロピーとまったく同じ式になることが容易に確かめられる。ただし、ボルツマンエントロピーのほうは基準状態を決めなくても値が確定している。あるいは、基準状態も決められているのだと思ってもよい。じっさい、ボルツマンエントロピーが0になる条件を求めると

$$\frac{U}{N \epsilon_N} = \frac{3}{4\pi e^{5/3}}$$

あるいは、1粒子当りの量で書くと

$$u_0 v_0^{2/3} = \frac{3}{4\pi e^{5/3}} \frac{m}{h^2}$$

を満たす u_0, v_0 を基準状態に選んだことに相当している。あきらかにこれは熱力学第3法則に従わない。しかし、状態密度は

$$\frac{U}{N \epsilon_N} \gg 1$$

の条件を仮定して求めたものだったから、実は基準状態の近くではエントロピーの表式が自体が有効ではない³⁵これが有効なのは、高エネルギー極限または低密度極限である。また、高エネルギーの条件を温度になおすと

$$\frac{k_B T}{\epsilon_N} \gg 1$$

なので、これはまた高温極限でもある。³⁶つまり、熱力学第3法則が成り立たないのは、この式が $T \rightarrow 0$ までは使えないためである。^{37,38}

結局、状態密度を

$$\Omega(E; N) = \frac{1}{\epsilon_0} \tilde{\Omega}\left(\frac{E}{N\epsilon_0}; N\right)$$

と書いた時、エントロピー

$$S = k_B \log \Omega(E; N) \Delta E = k_B \log \tilde{\Omega}\left(\frac{E}{N\epsilon_0}; N\right) + k_B \log \frac{\Delta E}{\epsilon_0}$$

の第一項が N に比例するエントロピーを与え、第二項は $O(\log N)$ なので無視できるという形式になっていることがわかった。というわけなので、実ははじめから

$$S = k_B \log \tilde{\Omega}\left(\frac{E}{N\epsilon_0}; N\right)$$

としてしまってもかまわない。もとの Ω に戻すと

$$S = k_B \log \Omega(E; N) \epsilon_0$$

である。さらに、エントロピーが示量性をもつために $\tilde{\Omega}$ の主要部分（エントロピーに寄与する部分）は $\frac{E}{N\epsilon_0}$ だけの無次元関数 $\tilde{\omega}$ によって

$$\tilde{\Omega}\left(\frac{E}{N\epsilon_0}; N\right) \sim \tilde{\omega}\left(\frac{E}{N\epsilon_0}\right)^N$$

という形にまとめられるはずである。したがって、一粒子あたりのエントロピーが

$$\frac{S}{N} = k_B \log \tilde{\omega}\left(\frac{U}{N\epsilon_0}\right)$$

と得られることになる。

3.7 平衡条件

この節ではふたつの系が接触しているときの平衡条件を検討し、ボルツマンエントロピーが確かに熱力学的エントロピーと同じ性質をもつことを確かめる。

³⁵基準状態は $\frac{U}{N\epsilon_N} \sim 1$ である。

³⁶古典極限でもある。

³⁷量子力学的に正しく扱えば、 $T \rightarrow 0$ まで有効な式が導け、熱力学第3法則も成立することがわかる

³⁸上で調べた基準状態は、高エネルギー極限の結果をそのまま低エネルギーまで延長すれば、形式的に u_0, v_0 を基準にとったとみなせる、という意味である。繰り込みの一種とも言える。

3.7.1 温度平衡

二つの系1と2が透熱壁を隔てて接触し、エネルギーのやりとりがある場合を考えよう。それぞれの体積は不変とする。ふたつの系の相互作用は弱く、それぞれの系の微視的状态はふたつが相互作用しないとした時のもので十分に記述できるものとしよう。系1のエネルギーが $[E_1, E_1 + \Delta E_1]$ 、2のエネルギーが $[E_2, E_2 + \Delta E_2]$ の範囲にそれぞれ含まれるとき、合成系のとりうる微視的状态数は両系の状態密度 Ω_1, Ω_2 を用いて

$$\Omega_1(E_1; N_1)\Omega_2(E_2; N_2)\Delta E_1\Delta E_2$$

と表される。これが全体としては殆ど閉じているものとして、ふたつの系の合成系に対して小正準集合の方法を用いる。全系のエネルギー E が $[E, E + \Delta E]$ ($E \gg \Delta E$)の範囲に含まれるとすると、微視的状态数は

$$\begin{aligned} W(E, \Delta E) &= \int_{E \leq E_1 + E_2 \leq E + \Delta E} dE_1 dE_2 \Omega_1(E_1; N_1)\Omega_2(E_2; N_2) \\ &= \int_E^{E + \Delta E} dE' \int_0^{E'} dE_1 dE_2 \Omega_1(E_1; N_1)\Omega_2(E_2; N_2)\delta(E_1 + E_2 - E') \\ &= \int_E^{E + \Delta E} dE' \int_0^{E'} dE_1 \Omega_1(E_1; N_1)\Omega_2(E' - E_1; N_2) \\ &= \Delta E \int_0^E dE_1 \Omega_1(E_1; N_1)\Omega_2(E - E_1; N_2) \end{aligned}$$

従って、全系の状態密度は

$$\Omega(E) = \int_0^E dE_1 \Omega_1(E_1; N_1)\Omega_2(E - E_1; N_2)$$

である。系1,2のそれぞれは熱平衡にあつて、系ごとに等重率がなりたっているとすると、ボルツマンの関係より

$$\begin{aligned} \Omega_1(E_1; N_1)\epsilon_0^{(1)} &= \frac{1}{k_B} S_1(E_1, N_1) \\ \Omega_2(E_2; N_2)\epsilon_0^{(2)} &= \frac{1}{k_B} S_2(E_2, N_2) \end{aligned}$$

$\epsilon_0^{(1)}, \epsilon_0^{(2)}$ はそれぞれの系の特徴的なエネルギー尺度である。³⁹これを全系の状態密度に代入すれば

$$\Omega(E) = \int_0^E dE_1 \exp \left[\frac{1}{k_B} (S_1(E_1, N_1) + S_2(E - E_1, N_2)) \frac{1}{\epsilon_0^{(1)} \epsilon_0^{(2)}} \right]$$

指数の肩には粒子数に比例する大きさの巨大な量が載っているため、積分に寄与するのは肩の値が最大となる付近だけである。そこで

$$\frac{\partial}{\partial E_1} (S_1(E_1, N_1) + S_2(E - E_1, N_2)) = 0$$

となる E_1 の値を E_1^* とおくと、全系の状態密度は

$$\begin{aligned} \Omega(E) &\simeq \exp \left[\frac{1}{k_B} (S_1(E_1^*) + S_2(E - E_1^*)) \right] \int_0^E dE_1 \exp \left[\frac{1}{2k_B} \frac{\partial^2}{\partial E_1^2} (S_1(E_1, N_1) + S_2(E - E_1, N_2)) \Big|_{E_1=E_1^*} (E_1 - E_1^*)^2 \right] \\ &= \exp \left[\frac{1}{k_B} (S_1(E_1^*) + S_2(E - E_1^*)) \right] \end{aligned}$$

³⁹ どうせまた log をとるので、ほんとはもうなんでもいいのである。次元が合わなくなることさえちゃんと認識しているなら、はずしてしまってもいい

と近似できる。

積分範囲を $(-\infty, \infty)$ に広げれば⁴⁰

$$\int_{-\infty}^{\infty} dE_1 \exp \left[\frac{1}{2k_B} \frac{\partial^2}{\partial E_1^2} (S_1(E_1, N_1) + S_2(E - E_1, N_2))|_{E_1=E_1^*} (E_1 - E_1^*)^2 \right] = \sqrt{\frac{\pi k_B}{|S_1'' + S_2''|}}$$

である (S_1'', S_2'' は S の二階微分)。⁴¹

全系が熱平衡にあつて、全体について等重率が成りたつならば、この状態密度から全エントロピーが求められる。上の議論に従えば、このとき、系1および2それぞれについては、圧倒的な確率で E_1^* および E_2^* のエネルギーを持つ状態だけが実現する。熱力学極限で合成系のエントロピーは

$$S(E) = k_B \log \Omega(E) \Delta E = S_1(E_1^*) + S_2(E - E_1^*)$$

である。すなわち、合成系のエントロピーは、それぞれの系のエントロピーを E_1^* および E_2^* で評価したものの和である。⁴² さて、これを導くにあたっては、指数の肩が最大値をとるという条件を使った。これを改めて書くと、

$$\frac{\partial}{\partial E_1} (S_1(E_1, N_1) + S_2(E - E_1, N_2))|_{E_1=E_1^*} = 0$$

だったので、整理すると

$$\frac{\partial S_1}{\partial E_1}|_{E_1^*} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2}|_{E_2^*}$$

が得られる。つまり、平衡状態ではふたつの系でエントロピーのエネルギー微分が等しい。エネルギーをそれぞれの系の内部エネルギーと同一視すれば、この微分は温度の逆数を与えるものだから、ふたつの系の温度が等しいという熱力学で知られた結果が再現されたことになる。

⁴⁰ 指数的に小さい量を無視した

⁴¹ $S_1'' + S_2'' < 0$ を仮定した。

⁴² ふたつの系のあいだに相互作用がない場合については、合成系のエントロピーがそれぞれの系のエントロピーの和になることをすでに見た。ここでの主張は、系のあいだに弱い相互作用があつても、両者のエネルギーがうまく配分されて、合成系のエントロピーはやはり個々の系のエントロピーの和になるということである。個々の系の内部エネルギーは独立に設定できるのではなく、合成系が熱平衡にあるという条件から決まってしまうことに注意