# 統計物理 ジョギングコース 第1版1

2016年改訂中

#### 大野克嗣

Physics and IGB, UIUC yoono@illinois.edu (3111 ESB, 2411 IGB)

このコースを走り通すにどのくらいの前提が必要か?

数学的準備としては初等的な解析(一変数および多変数の微積分)と線形代数は必要である. 偏微分および偏微分方程式についての初等的知識は必要なだけ途中で提供する.物理学側からの準備としては力学(古典および量子力学)および電磁気学の初歩を知っていることが望ましい.力学については必要なことは途中で整理する(英語版のレフェリーは別に一講義ある といいと言っている).熱学については熱力学などについて物理入門に出てくる程度のことを おぼろげながら知っていれば十分.

この講義ノートは2012年秋学期に突然教えることになり2013年春学期,2014秋学期にも教 えたイリノイ大学物理学科の学部生向けの統計力学入門である(何人かの学部生や院生には 来年度教えることを期待されているが予定は不明). 伝統的にはこのコースはKittelらの熱物 理の教科書を使っているようだが,Kittelらが本当に統計力学や熱力学をわかっているのか と思わせる節もないわけではない(少なくとも昔見た版では)ので,物理学科を卒業したとい うならこれくらいは知っていていいだろうという内容を平衡非平衡にかかわらず(といって も伝統に引きずられて平衡偏重ではある)統計力学も熱力学もなるべく滑らかにつなぐよう に展覧するコースというものを考えた. もちろん,これを一学期でやるというのだから多少 の駆け足にはなった.ジョギングコースと呼ぶゆえんである.アメリカの学部生のコースと してはかなり厳しい. 学生(50-70名)の1/3が喜んでくれればいいというつもりだったがだ いたいそのようだった(参加していた院生たちは熱心だった).<sup>2</sup> この第一版では実際に半年の コースとして全部を見渡すというような制限は撤廃し,さらに講義スケジュールに縛られな いので,話が変われば短くとも別の節にしてメリハリをつけることとした(ただし,一学期

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>対応した英語版 (を増補改訂した版) が Cambridge University Press から出版される予定なので、それを完成する前に日本語版を増補改訂する.日本語版が出版される可能性はないので、長さその他についての顧慮は 一切しない. Cambridge との合意により日本語版は英語版が出版された後もこのままここに掲示される.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>誰も落第させてない. ところで、Cercignani による Boltzmann の伝記 Ludwig Boltzmann, the man who trusted atoms (Oxford UP, 1998) によると "Boltzmann, who was tender-hearted … Whenever a favor was requested from him, he was not able to say no. … In the last years of his life, no student failed an examination with him."

用のもとの形も最小限の改訂はするものの別に掲示する).著者は数学と物理を自習したが, 解答付きの問題集(裳華房の大学演習シリーズが主)に大変お世話になった.そこで節末の問 題は自習の便宜のためにすべて解答をつけた.解答には補足解説も多少つけ加えた.

念頭にあった本は橋爪夏樹先生の『熱・統計力学入門』(岩波全書 1981)である. この本は 熱力学から出発して巨視的揺動理論経由で統計力学に行く. しかし,話のつながりは論理的 というよりは「連歌的」である.全体をカバーするという理念は受け継いでしかも話の筋を もう少し自然にするためにここでは(少なくともはじめの方は)熱物理の歴史にだいたい沿っ て話を進める<sup>3</sup>.マクロ,メゾ,ミクロの三階層を強調するという路線も橋爪先生の方針を受 け継いでいるが,大数の法則と大偏差という確率論の中心的概念との関係をできるだけあら わにすることにした.

熱力学でも何でも公理的にエントロピーありきで始まったり数学としても完成した姿で提示するというのがこのごろのみんながなぜか忙しそうな世の流れではある.しかし,物理は経験科学なのだから,枢要な経験事実をもとにどのような考えて今のような理論体系になったのか,ということをないがしろにすべきではないと著者は思う.さらに経験事実を尊重すれば(形而上学とさえいえそうな)余計な理論的枠組みなしで物理は理解できるかもしれない.あるいは理論の単なる使用者でなく理論体系の建設者であろうとすれば,たとえば,非平衡系に理論を拡張しようと試みたいならば,やはりどういう経験事実を枢要だと思うか,ということは経験事実をもとにした理論のために無視できないことであるに違いない.そこでこのコースでは直接的に観測可能な現象を整理しその上に話を組み立てるという方針をできるだけ貫徹する.実験的検証が明らかでない主張はできるだけ話の筋に関係しないよう努力する.

この第1版は出版されることになっている英語版を作る前に、その準備としてまず「書きたい放題の版」として作る.前の版に比べさらに行き過ぎ言い過ぎなど読者を逆なですることが多いだろう.勧告、献策、示唆、質問、意見、批判、苦情、非難など yoono@illinois.edu に送ってくれるとありがたい.<sup>4</sup>

入門コースにしてはいろいろ小うるさい脚註がついていると思う諸君がきっといるに違い ない.英語版のレフェリーの一人は脚注がうるさいと文句を言ったが,著者はうるさく脚注 をつけ続ける.小うるさい脚注は著者の日本の友人達(畏友達)を念頭においてなかったとい えばウソになるが,かなりの部分は著者自身が化学工学関係や物理化学で熱・統計学入門と いういい加減なコースを習っていたときいろいろ気になったことについてである(小生意気 な学部生であった.が,教授連の学力にも問題が確かにあった).

さらに理論が建設されていた時代の文化的背景についての脚注もかなりあり、Cambridge

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>そこで山本義隆さんの名著「熱学思想の史的展開」1-3 (ちくま学芸文庫 2008-2009) に大変お世話になった. 統計力学を真面目に知ろうとする人は必ず読むべき本だと思う.

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup>すでに Université Paris Descartes の新垣貴史さんおよび東大の竹内信人さんから指摘された (いろいろア ホな) 誤りを訂正している. さらに Cambridge UP の審査で出会った 3 人の建設的レフェリーたちの要望をで きるだけ取り入れる.

のレフェリーたちには評判がよくなかった. 一人のレフェリーは学生たちは本筋でなく「ついての話」を憶えがちだから, 注意をそらさないためにこういう註はない方がいいと言った. 著者は,確信犯的に,それでいい,そうばかばかしいゴシップ的な註があるわけではなく(たとえば, Brown が Brown 運動の普遍性を認識した年に Beethoven が亡くなった),また読んだ人みんながみんな専門家になるわけでもないのだから,文化として印象に残ることがあればそれでいいと考え, 註を強化こそすれ減らすことは毛頭しない「運命」とか「合唱付き」を聞くときに Brown 運動とわれわれの生命を支えているメゾスケールの運動を思い起こすとすればそれはそれで粋なことだ.

https://www.dropbox.com/sh/49vzj26r0s1wain/AACiWTfCo\_y0WGMFcY6kHx0Ya?dl=0に Applicable Analysis という応用数学講義ノートが置いてありそのおしまいの方に, AMII-ElementaryCheckList.pdf として初等 微積分関係ののチェックリストがある.80年代にうちにホームステイにレニングラードから来ていた高校生は これは全部知っていると言っていた.この講義ノートは90年代(学生の数学のレベルが今より一桁上だった頃) のイリノイの物理数学のノートであるが香港大の Prof Shizhong Zhang が web にのせられるようにしてくれた もの.

## 第1講 コース概観

\* 科学は経験事実が基礎にある.

\* われわれの生きている世界は、ミクロ、マクロそしてその中間のメゾスコピックな記述を 許すようだ.

\* マクロな記述とはわれわれが日常的な時空スケールで意味のある事実や概念を使った記述である.ミクロな記述とは世界の基礎にあると言われている粒子や場の言葉での記述である.

\*メゾスケールでの記述は巨視的に観察できる量のゆらぎを尊重した記述である.

\*大数の法則とそれからの偏差の理解がマクロおよびメゾスケールの世界の理解に枢要だ.

この節では全コースを概観する.おおよその雰囲気を感じてくれるならきちんとわからな くていい.

身のまわりで見ることのできるものは原子や分子からできているとわれわれは教わってき たし、実際にそれらを、たとえば、原子間力顕微鏡 (atomic force microscope) で見ることさえ できる. しかし、ほんの 50 年くらい昔でも原子を見ることなどできなかった.<sup>5</sup> 100 年くらい 昔にはそもそもそんなものがほんとうにあると言えるのかと議論されてさえいたのだ.

物質すべては原子分子からできているという原子論はなんだかちょっと進んだ考え方のように聞こえるかも知れないが、この世界が個々バラバラの変化しない微細な粒子から出来上がっているなどという意味の原子論 (atomism) をそれほど独創的な考え方だと思ってはいけない.結局のところ、思弁的には、二つの撰択しかないようだ: この世界は(i)限りなく分割可能であって自然な切れ目などなく連続であるか、(ii)分割不可能な単位とそれを隔てる何もない空間とからなるか、の二つである. 古代ギリシアやインドの哲学者達は原子論を考えた.<sup>6</sup>

ギリシアではレウキッポス (Leucippus 5th c. BCE) が原子論の元祖とされている.<sup>7</sup> その 考えは弟子のデモクリトス (Democritus) によって系統的に整理された.初期の原子論者達は 自然世界を原子と何もない空間だけで説明しようとした.何もない空間は単に何もないこと, あるいは物質がないこととして理解された.もろもろの原子は,その本性として不変である とされているのだが,その大きさ,形にはいろんな種類があり,原子の位置 (向き) などは変わ りうると考えられた.原子は何もない空間を動き回り一時的にその形や表面構造に従ってク

4

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup>今では原子が見えるようになった、というのはほんとうに本当だろうか、ちゃんと自分で考えてみるべきではある.見えるとはどういうことなのだろう.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup>atom  $\leftarrow atomos: a = "not", tomos = "cutting"$ 

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup>http://plato.stanford.edu/archives/win2011/entries/atomism-ancient/ S. Berryman, "Ancient Atomism," *The Stanford Encyclopedia of Philosophy* (Winter 2011 Edition), Edward N. Zalta (ed.).

ラスターをつくる.<sup>8</sup> 原子論の立場では,巨視的世界でわれわれに観察できる変化は原子の離 合集散として理解された.こうして,原子論は新たに物質を生成することなしに無数の変化 が生じ得ることと,われわれの生きる巨視的世界の現象のうつろいやすさ(熱力学の第二法 則?)とを説明した.<sup>9</sup>

近代原子論と古代原子論の決定的違いは後者には動力学 (dynamics) の観念がまったくな いことだ.<sup>10</sup> たしかに古代の原子も動きまわって場所や集合状態を変えるとはされていたが, 動きそのものに特別の意味はなかった (近代原子論の熱運動の考え方はないし,原子間の力の 概念もない).<sup>11</sup>

上にも書いたように、すべてのものがそれよりも基本的なものに還元することのできない 単位から組み立てられるというのは自然な考え方である;<sup>12</sup> もし限りなく分割できないなら ば、ものはある分割できない要素からならざるをえまい.しかし、何が自然な単位であるかそ うそう思弁で分かるわけはない.誰もわれわれが細胞からなると(経験に基づかずに)考えた 人はいなかったということを忘れてはならない.細胞理論(cell theory; すべての生きものは 細胞かその産物よりなるという考え方)は今では生物学の二本の柱の一つ(もう一本はダー ウィニズム)とされているにもかかわらず、である.このことは、経験事実を顧慮しないとき の哲学者の限界を明示するものとして認識されるべきである.そもそも分子という考えが古 代原子論にはなかったことも、反省してみれば、限界の例である.世界はわれわれが考えて 自然だと思うような構造を必ずしも持っていないということを認識することは文化の本当の 進歩の徴かも知れない.<sup>13</sup>

力学も哲学者の能力を超えて彼らに把握できなかった事実である.ということは,近代原 子論というものはいかなる思弁的な哲学者にも到底到達可能でなかったということだ.経験

<sup>10</sup>アルキメデスの力学も本質的に静力学であったことを思い起こそう.

<sup>11</sup>エピクロスは無限の宇宙の中で原子は本来下降する傾向を持つとした.この下向きの方向は原子が単純に 落下する方向である.しかし,面白いことに,秩序だった平行運動を避けるために,原子が時々その落下軌道か ら特別の理由なしに(つまりランダムに)少しずれることを許した.

<sup>12</sup>単一の基本法則からすべてが説明できるという(今主流の)考え方も軌を一にしていることに注意.このような考え方が貫徹できるという理由は先験的には存在しない.

<sup>13</sup>円軌道が自然ではなかったというケプラーの発見もこの例だろう; ガリレオには受け入れ難かったことである.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup>原子間力というようなものは考えられていない. 接触した物体 (原子) の間の相互作用は考えたが何もない 空間を通して働く相互作用というものは想像を絶していたようだ.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup>原子論は世界の秩序がこれら原子の離合集散から生じるとするのだから、それを徹底させればわれわれも 例外ではないということとなり、古代の原子論者達は普通の宗教というものに批判的であった.エピクロス (Epicurus, 筆者のホームページの 'humanities link' の中のリンクが使える)は、ただ一冊だけ残って古代原子 論をルネサンス時代につたえたルクレティウス (Lucretius)の「物の本性について」ではほとんど救世主並み の扱いがされている。その理由は、魂も原子の組み合わせと考えるのだから死後にそれはもちろんあるわけが なく、エピクロスは死後についての思い患いから人間を解放することによって宗教からも人間を解放した「解 放者」(あるいは、宗教の破壊者)と見なされたからであった。これは深い思想である。涅槃の物質的裏付けかも しれない.

<sup>「</sup>われわれは, 旅の途上にあるかぎりは, これまでの道よりも, これからの道をより善いものとするように、 努むべきである。そして、旅の終わりに達したときには, いつもとかわらず明朗快活であるべきである.」(エピ クロス「断片 その1「エピクロスの勧め」から」48)

事実は尊重されなければならない.

自然科学は経験に基礎を置く活動である.<sup>14</sup>

テーブルスプーン一杯 (15 cm<sup>3</sup>) の水には水分子はどのくらいたくさん入っているだろうか? どうやって分子の大きさを決めるかというようなことを先に見ておくのが話の筋だろうが, ここでは答えを先に見ておこう.

ー人がテーブルスプーンから水分子を一度に一つずつ取り去っていくとき、それに同期してもう一人はテーブルスプーンを使って海の水を一杯ずつすくって宇宙に捨てていくことにする. もしこの二人が同時に各自の作業をはじめたとすると、どっちが先におわるか?<sup>15</sup> 勘定すれば分かるように、オーダとしては、必要な回数は同じである(比は3程度である). 50 m プールの縁に立ってそこに湛えられている水をテーブルスプーンで汲みだす気には多分ならないだろうから、ちょっとすくった水の中にも分子が呆れるほどたくさんあることだけは実感できる.

やたらと分子はたくさんあることが実感できたが、それはもちろん分子が小さいからだ. 何で分子はそんなに小さいか?だが、こんな質問はそのままでは意味がない、というのは大きいとか小さいということは比較に基づく相対的な概念だからである.たとえば、1mの棒が短いか長いかは何かと比べてはじめて意味のある言明だ.<sup>16</sup>そこで原子とわれわれ自身を較べよう.<sup>17</sup>先の質問を意味のあるかたちにすると、われわれと原子の大きさの比は何でかくも大きいのか、ということになる.こういうことを考えるとき、われわれも自然の産物であることを忘れてはいけない.だから、われわれと原子の大きさを比べるということは必ずしも人間中心のものの見方をすることにはならない<sup>18</sup>.

大きな動物,あるいはより一般に,いわゆる巨大真核生物(megaeukaryotes),はしばしばく り返し単位(たとえば体節)をもとにして構成されている.くり返し単位の大きさはいかに小 さくとも細胞の大きさよりは一桁くらい大きい.その結果,「進んだ」生きものの大きさはど うしても細胞の大きさよりは二三桁大きい.

<sup>15</sup>ここでテーブルスプーンを茶さじ $(5 \text{ cm}^3)$ に取りかえたらどうだろう?

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup>しかし, それと同時に, Newton, Maxwell, Darwin などの仕事に見るように, '純経験主義' だけではよい科 <sup>\* なわ</sup> 学はできないということも忘れてはならない. すなわち, 経験からあるいは自然から「学びて思わざれば 則 ち <sup>\* 5</sup> 罔く, 思いて学ばざれば則ち始うし.」[論語, 第二 為政篇 十五]

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup>この当たり前の事に気づくことが物理学できわめて重要な道具である次元解析 (dimensional analysis)) への第一歩である. ホームページの "Dimensional Analysis Introduction" あるいは拙著『非線形な世界』(東京 大学出版会, 2009) 付 3.5A: 次元解析 (p164-166) 参照.

<sup>&</sup>lt;sup>17</sup>プロタゴラス (Protagoras) を思いうかべるかも知れない:人間は万物の尺度である.しかし,プロタゴラス がそもそも意味しようとしたことはもっと狭かったようである.「万物」とここで訳されている言葉はもとも とは人間によって作られたもの (思想,感情,社会的存在,などなど)のみを指し,星とか山など自然物一般を意 味していたわけではないそうである.http://en.wikipedia.org/wiki/Protagoras 参照.

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup>もっとよく考えてみると,人間中心の見方をするのはよくない,と頭から決めつける理由はないだろう.

そうすると細胞の大きさこそが問題になる.<sup>19</sup> われわれは複雑な系 (complex systems) だ から, もちろん親を持っている. つまり, われわれをつくるための重要な情報や材料は自前で はない.<sup>20</sup> の世に幽霊はいないから (no-ghost principle), 必要な情報は何かある物質や場に運 ばれてわれわれにもたらされたのだが, それも安定にもたらされなくてはならないとすると, 情報をになった高分子が必要である. どんな高分子がいいのかというような問題は難しいが DNA のようなものを想定すれば, 幽霊はいないという原理は生きものがある長さよりは長い 情報高分子を持つことを要求する. DNA を代表として長さを考えるとこの長さは1 mm から 1 m の程度であり, それで毬をつくると直径は 0.1-1  $\mu$ m となる (こういうことはほぼ純粋に 物理の問題である<sup>21</sup>). そうするとわれわれの細胞の大きさは差しわたしが ~ 10  $\mu$ m (= 10<sup>-5</sup> m) になる (ここにはやがてみるようにメゾスケールでの分子の動き (Brown 運動) が絡んで いる). そこで体節の長さは最低 1 mm でありわれわれの体の大きさは最低 1 cm になる. 実 際これは一番小さな脊椎動物の大きさである. もし, 解像度のいい眼を持つことなどを要求 すればたちまちー二桁大きさは大きくなる. というわけでわれわれの大きさはどう見ても 1 m の程度になる.

どうして原子分子があんなに小さくてたくさんあるのかその理由が(ある程度)分かった.

科学は経験に基づく活動であり、哲学者的思弁では科学的世界観は得られないことを原子 論や細胞説を例に説明した.では誰が世界を経験するのか?もちろんわれわれが世界を観察 し経験して科学をつくるのだ.そうすると、少なくともちょっとばかりはわれわれに知能がな いといけない.知能を持つためにはたぶん10<sup>9~10</sup>倍くらい原子より大きくなくてはいけない. しかし、われわれが十分大きいだけでは知能を持つ保証はない.世界が知能の進化を許容し なくてはいけない.つまり、少しは知能を持ったわれわれがこの世界の中で進化できないと いけないのである.

世界に法則性がまったくないならば、あるいは、いいかえると、世界に秩序がないならば、<sup>22</sup> 知能は役に立たない.知能は、今わかっていることから次に何が起こるか推量するのに使われるのだから、もしも知能を使って得た推量結果が、たとえば、サイコロを振った結果と選

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup>DNA の量 (いわゆる C 値) と細胞の大きさにかなりの相関があることは昔から知られている (まとめ: T. R. Gregory, "Coincidence, coevolution, or causation? DNA content, cell size, and the C-value enigma," Biol. Rev. Camb. Philos. Soc. **76**, 65-101 (2001)). 細胞の大きさの下限がその中に含まれる DNA の量で決まる とは言ってよいようだ. もう少し立ち入った話が S. Sazer, M. Lynch, and D. Needleman, "Deciphering the evolutionary history of open and closed mitosis," Current Biology **24**, R1099 (2014) とその引用文献から分 かる.

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup>いわゆる「複雑系」の研究は、ある秩序ないし意味のある構造が自発的にいかにして無秩序から生じるか を研究する.しかし、自発的に何かが特別の準備なしに生じるならば,それはその何かのある種の簡単さの現れ に違いないから、このような研究は偽物の複雑系を相手にできるだけである.そのような系と対照的に、われわ れは自然発生したりしない.パストゥール (Pasteur) は命の根源的複雑さに気がついた:生命は生命からしか生 じない、つまり、短時間のうちに生命が自発的に生きものでないものから生じたりはしないのだ.

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup>原子分子を使って常温付近でたとえば1GBの情報を蓄えるにはどのくらいの大きさの物質が必要だろうか?

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> (秩序<sup>7</sup> というものは世界にある冗長性 (redundancy) として理解できるだろう; ある一つのことを知ると, 冗長性のおかげで, ほかのものについてもある程度知ることができる.

ぶ<sup>23</sup>ところがないならば知能は進化しない. 成績がランダムにつけられるなら試験勉強など しないだろう(このコースはしかしそれでも勉強するという諸君のためのものである). われ われの脳はエネルギー消費量がきわめて大きな維持費の大変かかる器官であることを思い起 こそう.<sup>24</sup> われわれは進化できた, つまり脳のような一見不経済に見える器官を持った生物が うまくいってきたのだから, われわれが直接経験する世界(すなわち巨視的世界)は少なくと もある程度の規則性を持った法則的な世界(lawful world)なのである; 実際, われわれが迷信 的であるほどには世界は法則的である.<sup>25</sup>

しかし、世界の規則性や法則性が単純なものならば、また知能は不要である.たとえば世界がいつも同じことしか起こらないようなところであるならば、そこで(生きられるとしてであるが)生き抜くために知能は不要である.つまり、われわれが経験している巨視的世界は荒々しく乱雑な世界ではないが退屈な世界でもないのだ.<sup>26</sup>

このような巨視的世界と対照的に,原子や分子の微視的世界はめまぐるしく慌ただしい世界である.彼らはきわめて乱雑にそして予測できないふうに振る舞う.原子や分子は厳密に (量子)力学に支配されていると考えられているが,決定論的力学に従いながらこのような振る舞いをする理由は少なくともいろいろあるが,簡単のために古典力学的に考えても二つある.<sup>27</sup> カオスと外的擾乱である.

Maxwell は分子達は衝突のせいできわめて乱雑に振る舞うということを明瞭に認識していた. この点を最も簡明に示してくれる古典力学的例は Sinai の撞球 (Sinai billiard) だろう. まん中に丸い障害物の置かれた平らなテーブルの上を剛体球が慣性の法則と反射の法則に従って走り回るというモデルである (図 1.1, 次のページ). この系では, もしも粒子の動く向きがほんの少し変わると, 障害物との衝突によって、その向きの本来の向きからのずれが倍になる. そこで, 百回衝突した後の方向を予言することはきわめて難しい.<sup>28</sup> こんな粒子が多数飛び交いながら衝突している様子を想像してみよう. このような系で何が起こるか予言するなどということは想像を絶する. さらにまずいことに, 何が起こっているかわかったものではない系外の世界の影響を完全に取り除くこともできない. E. Borel がつとに指摘したように, もし1gの物質が11光年離れたシリウスの上で1 cm 動くだけで, 変化した重力場のために, ほんの少し未来の気体の力学的運動さえ全く分からなくなってしまう. 気体の中の分子の動きをまともに調べようとしたら, 実験者は息もできないどころか, 脈を打つのも御法度である.

- <sup>27</sup>量子力学的な話は力学を復習するところで考える.
- $^{28}2^{10} \simeq 10^3$  は憶えておくとよい.  $2^{100} \simeq 10^{30}$  ということだ.

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup>ここで撰択の判断のための「よりよい推定」とはその推定に従うことが生きものによりよい再生産 (繁殖) をゆるすということである.

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup>目方では 2%に過ぎないのにエネルギー消費量は基礎代謝量の約 20%だそうである. それどころか, 我々が 幼児であった時の成長速度は脳を発達させるためにかなりの程度遅くなっているという論文まである: C. W. Kuzawa et al., "Metabolic costs and evolutionary implications of human brain development," Proc. Natl. Acad. Sci., **111**, 13010-13015 (2014).

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup>相関関係を因果関係だと思ってしまうのが迷信のかなり重要な成分である.

<sup>&</sup>lt;sup>26</sup>これがこの世界が (あとで出て来る, 自明でない) 現象論的記述が可能な世界だという意味である.



図 1.1: Sinai の撞球: 左: モデルの動機: 二個の固い弾性円盤 (アイスホッケーのパックを思うといい) が周期 的境界条件を課された四角なテーブル (円板がテーブルの端から出ると反対側の端から同じ速度で現れる) の上 を走り回り, ときどき互いにぶつかり合う. これは閉じこめられた気体のモデルである. 右: もしも一つの円盤 の重心の位置を他の円盤の重心に座ってそれとともに動いている観測者から見ると, 前者の運動は質点の慣性 運動がときどき丸い障害物にあたって跳ね返される運動に見えるだろう. これが Sinai 撞球であり, 数学的に特 徴づけうる限りにおいて最大限にカオティックな運動をすることが知られている.

このように微視的世界はノイズに充ち満ちており、すべてが乱雑に見える(本来の力学は そうでないにも拘わらず). そこでわれわれのスケールで観測できる事柄を説明するための微 視的世界の記述は時空局所的な力学(多くの場合二体衝突の力学)と粒子一つ一つの状態(位 置や運動量)の統計的記述を継ぎ合わせた(気体)運動論(kinetic theory)で近似的に取り扱 うのが伝統である.この路線はBoltzmannによって大いに発展精密化されたが,二体より多 くの衝突をきちんとあつかうのはむつかしいので、理論そのものとしては,系が変化しつつ ある状態(非平衡状態)もあつかうことはできるものの,所詮希薄な系しか考えることができ ない.<sup>29</sup> そこでこのコースでは気体運動論についてはその初等的な部分をざっと見る程度の ことしかしない.

微視的世界はめちゃくちゃな世界であり,個々の分子の位置や速度など古典力学の場合で さえ予言しようもない.したがって,ある程度の法則性を持った世界は微視的スケールから 離れたスケールで意味をもつ量で記述できるような世界でなくてはならない.われわれの体 のスケールはもちろん微視的スケールよりはるかに大きい.たとえば時間スケールでいえば, 原子分子の世界は0.1 fs (= 10<sup>-16</sup> s)程度の時間刻みがないと記述できないが,われわれが判 別できる時間スケールはせいぜい10 ms であろう.つまり,われわれの世界に見える法則性 (われわれが知能を持つ根源的理由である)は微視的世界に充ち満ちている乱雑性(ノイズ)を 押さえ込まないと現れない.われわれの大きさ,スケールというものはそのために本質的に 重要なのである;たとえひとつの液滴の中の一つ一つの分子がきわめて乱雑な動きをしてい ても,多くの分子の動きを平均化すれば(液滴の重心の運動で分かるとおり)乱雑な動きは大

<sup>&</sup>lt;sup>29</sup>必ずしも気体しかあつかえないということではなく,固体でもそこに発生する励起状態が多くないならば 有効な手段ではある。

幅に軽減される.これを形式的に書き表すと次のようなことになる.

X<sub>n</sub>をランダム変数とする.<sup>30</sup> n はそのような変数がたくさんあるとしたときの第 n 番目の 変数を指定する添字である.たくさんあるランダム変数のひとつひとつが別々に勝手にいろ んな値を取る<sup>31</sup>としよう.このとき次のような関係が成り立つ:<sup>32</sup>

$$\sum_{n=1}^{N} X_n = Nm + o[N].$$
(1.1)

ここで*m*は*X<sub>n</sub>*の平均値 (= 期待値)である. この関係は大数の法則 (the law of large numbers) と呼ばれ確率論の最も重要な柱であり, 巨視的世界を理解するためのカギである. たとえば, コインを投げて表か裏かというゲームで表が出れば 1 ドルもらえるがそうでないときはもら えないとしよう. *X<sub>n</sub>*は *n* 回目のコイン投げでもらえる金額とする: もしも *n* 回目が表なら *X<sub>n</sub>* = 1; そうでなければ *X<sub>n</sub>* = 0. *N* 回コインを続けて投げると長さ *N* の 01 列ができる, 0100101101110101…001 というように. 儲けの総額はだいたい *N*/2 ドルだろうと思うだろ う. これが大数の法則である. このとき *N* が大きいというのが大切だ.

しかし、N が大きいだけではダメだろうと君たちは反論するかも知れない、この世界には きわめて激しいランダムな変化があり、あまりにぶれが激しければまともに期待出来ること などないのではないか. さらに、上に述べたような期待が確かめられるために必要な N がも のすごく大きいなら、(1.1) はわれわれにはほとんど無縁な関係になる; もしも世界の法則性 が千世代の経験を平均しないと見えてこないようなものだったら、そのような法則性は知能 の進化にたいして影響しないに違いない. つまり、われわれは大数の法則が成り立ちやすく 巨視的な法則というものがかなりはっきりした世界に生を受けているのである. それは微視 的に見るときたいへんにのんびりした変化をする量だけを相手にしていれば生きていける世 界("平衡に近い世界") である.<sup>33</sup>

平衡に近い<sup>34</sup>巨視的世界は現象論的に (phenomenologically) 熱力学で記述できる. ここで '現象論的に' ということの意味は, われわれが直接巨視的に観測した結果を, 直接観測可能な 量やものだけで記述できるような体系に整理できる, ということである. 熱力学は経験事実 の集積から蒸留された体系であり, したがって, 物理の理論体系の中ではもっとも経験事実に 直接している理論体系である. 物理は経験科学だから, この意味する所は, 熱力学が物理の理

<sup>&</sup>lt;sup>30</sup>「ランダム変数」とは何か、というようなことは後(3節)でもう少しきちんと説明するけれども、ここではきわめて常識的に、全く予測できない値を(ある範囲で)つぎつぎに取る変数と思っておけばいい.

<sup>&</sup>lt;sup>31</sup>各ランダム変数は統計的に独立だといわれる.これも後できちんと話す.

 $<sup>^{32}</sup>o$ はより高次の微少量を一般的に表す記号である.論じている極限で  $X/Y \rightarrow 0$  のとき X = o[Y] と書く (Y に比べて、この極限で、X は微小だ (より正確には、高次の微少量だ) と読む; X, Y それぞれが微小とは限ら ない).たとえば、 $N^{0.99}$  は N が大きければ o[N] である.  $N \rightarrow \infty$  の極限で  $N^{0.99}/N = N^{-0.01} \rightarrow 0$  だからだ.  $^{33}$ もしもあまり強力でない知能でも有用であるならば、そのような世界はすぐ検知できる簡単な法則が成り

立っているような世界でなくてはならない.ところで知能は進化の結果でなくてはならないから,あまり強力で ない知能でもそこそこ役に立つ世界でないと知能は進化しないことに注意.実際,われわれの巨視的世界は神 の恩寵さえ期待出来るほど大変に法則的な世界である.

<sup>&</sup>lt;sup>34</sup>平衡に近いとは,直観的には,急激な変化が終わったあとの状態と考えておいていい.

論体系の中では最も信頼できる理論体系だということである.<sup>35</sup>

のちに (xx 節) 学ぶように, 統計力学は熱力学の基本量である Helmholtz の自由エネルギー A (もちろんあとできちんと説明する; xx 節) を系の微視的な力学的記述から次の式で計算さ せてくれる:

$$A = -k_B T \log Z. \tag{1.2}$$

ここで $k_B$ はBoltzmann 定数, T は絶対温度, そして Z は (正準) 分配関数 ((canonical) partition function) とよばれ, 系のハミルトニアン H をもとに

$$Z = \sum e^{-H/k_B T} \tag{1.3}$$

のように計算される. この式に出ている和記号は系のすべてのミクロ状態 (microstate, 力学の立場で区別できる状態) について和をとるという意味である. *Z* がわかれば大きな系の平衡状態について知りたいことは 'すべて' わかる, というのが平衡統計力学の意義である.

 $e^{-H/k_BT}$ は温度 T (> 0)の滑らかな関数なので (1.3)に出てくる和が有限和ならば自由エネルギー Aには温度 Tの関数として何の目覚ましいことも起こらない.しかし、系が十分に大きいと (理想的には無限に大きいと<sup>36</sup>) Aは Tの関数として特異な振る舞いをしうることになる (たとえば微分可能でなくなる).これが相変化であり、統計力学の中心的課題である.

巨視的世界は、しかし、たいてい本当には平衡状態にないから、熱力学や統計力学が記述で きるのはそのほんの一部である.平衡からのずれがあまり大きくないならば統計熱力学の枠 組みを適当に拡張した体系(輸送現象論や流体力学)が利用可能であるが,これらのほとんど は本コースの先の話である.先の話ではあるのだが、今から説明するように、微視的でも巨視 的でもないその中間のスケール(メゾスケール)で観察できることに密接な関係を持っている.

メゾスケールで世界を見ると世界はどう見えるのだろうか?そこでは (1.1) の o[N] を無視 できなくなる. いいかえると、平均からのずれ、ゆらぎ (fluctuation)、が無視できなくなる. そ れは Brown 運動 (Brownian motion) が卓越する世界であり、単細胞生物が生きる世界であり、 われわれを構成している細胞が機能している時空スケールである. だからこのスケールで世 界がどのように見えるか理解できれば、われわれが生きている世界はかなりよく理解できた と言ってよい. メゾスケールの世界はゆらぎがきわめて大きいので物事の予測など考えられ

<sup>&</sup>lt;sup>35</sup>古典力学,電磁気学,量子力学などなどももちろん経験に基づいた信頼できる理論体系であるが,熱力学が その成立する範囲(平衡にある巨視的系にのみ成立)を意識して使われるのに対して,ほかの理論の場合は無制 限に成り立つと考えられる(考えられていた)という点でいろいろと怪しい.古典電磁力学は微視的世界でうま く行かないことがわかるまで究極の理論と思われていたことを教訓としよう.量子力学はどんなスケールでも 成立し,また一般相対論もいかなるスケールでも成立すると考えられているのでこの二つを統一することが目 下の大問題とされている.経験事実が背景に退いていることは否めない.

<sup>&</sup>lt;sup>36</sup>この無限の極限をとることを熱力学的極限 (thermodynamic limit) をとるという.

ない世界であり、知能は役に立たない. そのような世界でのもっとも有効な処世術は(ゆらぎで) '奇跡' が起こるのを辛抱強く待ち、一旦それが起こったらすかさずそれを逃さず利用する ことである. 大雑把にいうと、分子モータはまさにそうしてある方向に「歩いて行く」ので ある.

メゾスケールの世界では、観測量の期待値が巨視的世界の観測結果と整合する.特に、ゆ らぎが平衡に戻っていくときの挙動(再帰挙動 regression)を(たとえば同じ条件下で何回も 繰り返して)平均すると、巨視的観測量が平衡からずれたときどういうふうに平衡に戻ってい くかを記述する巨視法則が得られるだろう(Onsagerの再帰関係).もちろん個々の系の再帰 挙動はゆらぎのために平均から大きくずれているのであるが、それぞれの観測結果を集めて 平均すると巨視法則が見えて来るだろう.時間変化を支配する巨視法則の統計力学は、この コースでは多分遠くから眺めるくらいしかできないが、Brown 運動のイロハは熱力学を学ぶ 前に一通りながめる.

このコースは統計力学に関係しているから、確率論が関係していると想像している諸君は 多いだろう. 確率とは何か? これはあとでまともに論じるが (3節), ここでは直観的に話を続 けよう. 統計をとるとき、サンプル数を増やすと結果の精度が上がることは誰でも知ってい る. これは実はすでに述べた大数の法則である. 大数の法則は次のように書くことができる.  $N \to \infty$ の極限でいかなる正の  $\epsilon$  を選んでも

$$P\left(\left|\frac{1}{N}\sum X_i - m\right| > \epsilon\right) \to 0.$$
(1.4)

ここで P は括弧の中に書かれている事象 (event) の確率を表す. つまり, N サンプルの平均 値  $(1/N) \sum X_n$ (経験期待値とよばれる) を求めると, それが真の期待値 m からある正の量  $\epsilon$ 以上ずれることは ( $\epsilon$  がいかに小さかろうと) N を大きくするほどありそうになくなる (確率 がゼロに近づく) のである.系が平衡状態にあるとき, この極限が超高精度で成り立つ世界が 熱力学が記述する巨視的世界である.

ここでミクロとマクロの中間(メゾスケール)を大数の法則との関係で見直してみよう. N は十分に大きいというわけにいかないのだから,(1.4)に現れる極限がいかに到達されるか, つまり上の確率がいかにゼロに近づくかをみることに意味があるだろう.この近づき方は大 偏差原理(large deviation principle)に支配されることが知られている:

$$P\left(\frac{1}{N}\sum X_i \sim x\right) \sim e^{-NI(x)}.$$
(1.5)

 $\sim$ はその両側が大体近いということで多分あとでもう少しきちんと記述する. この式で *I* は 大偏差関数 (large deviation function **あるいは** rate function) とよばれ *x* が期待値 *m* に近い ときは通常二次関数で近似してよい:37

$$I(x) \simeq \frac{1}{2V} (x-m)^2.$$
 (1.6)

ここで*V*は正の定数,*m*は期待値である.

I(m) = 0が大数の法則である. N が適当に大きければ (つまり, メゾスコピックな大きさならば) (1.6) が与える確率は極端に小さくならないので平均からのずれ = ゆらぎが観測できる. (1.6) はメゾスケールのゆらぎはたいてい Gauss 分布にしたがうということを意味している. つまり, 平均ゼロ, 分散 V の Gauss 分布に従うノイズ w を使って

$$\frac{1}{N}\sum X_i = m + w \tag{1.7}$$

と書くことができるというのである. あとで見るように (xx 節), I はエントロピーが平衡か らのゆらぎのために減少することと関係していて, 上の関係は大きな系の (メゾスコピックな 程度に) 小さな部分に見られるゆらぎを理解するときに役に立つ.

系が巨視的に変化しない状態 (平衡状態) に到達しても原子や分子は跳びまわり続けているから、メゾスケールの世界は巨視的な平衡状態でも静かにはならないし、時間に依存した変化は見え続ける. こうして Brwon 運動が見える (6節). Brown 粒子の軌道はくしゃくしゃとランダムだしほとんどいたるところ微分不可能に見える. ということは、原子や分子のメゾスケールでの位置座標の微分 ' $\delta X/\delta t$ '<sup>38</sup>はほんとうの力学的微分ではないということだ. ' $\delta X/\delta t$ ' はメゾスケールの時間  $\delta t$  (たとえば 10<sup>-8</sup> s) にわたるほんとうの時間微分 dX/dt の平均値であると考えられる:

$$\frac{\delta X}{\delta t} = \frac{1}{\delta t} \int_{t}^{t+\delta t} ds \left(\frac{dX}{dt}(s)\right)_{true} = \frac{X(t+\delta t) - X(t)}{\delta t}.$$
(1.8)

 $\delta X/\delta t \in (tc)$ 、何回も同じ条件下でくり返した結果を) 平均すると (下の式で, 平均を取る操作は  $\langle \rangle$  で表されている), 得られる結果

$$\left\langle \frac{\delta X}{\delta t} \right\rangle = F(X) \tag{1.9}$$

は巨視的非平衡現象論の時間依存性 (巨視法則) のはずである (Onsager の再帰関係). つまり こうして得られた F(X) が巨視的な時間発展法則

$$\frac{dX}{dt} = F(X) \tag{1.10}$$

を与えるはずである.そこで、大偏差原理を時間平均 (1.8) に適用すると (今の文脈では  $\delta t$  が (1.5) の N にあたる<sup>39</sup>)

$$\underline{P\left(\left.\frac{\delta X}{\delta t} \sim \dot{X} \right| t\right)} \sim e^{-\delta t I(\dot{X})},\tag{1.11}$$

<sup>&</sup>lt;sup>37</sup>これは分散が有限な場合の中心極限定理でもある.

<sup>&</sup>lt;sup>38</sup>つまり、'微小変位'  $\delta X$  や '微小時間'  $\delta t$  はほんとうの力学的に微小な量でなく、メゾスコピックに見て微小に感じられる量.

<sup>&</sup>lt;sup>39</sup>あるいは N は (1.5) の  $\delta t/dt$  にあたると言った方がいいかもしれない.

のように書けるだろう. ここで大偏差関数は二次近似ができて

$$I(\dot{X}) \simeq \frac{\Gamma}{2} (\dot{X} - F(X))^2,$$
 (1.12)

そして Γ は正の定数である. これはメゾスケールでの微分が (1.7) とまったく並行な式

$$\frac{\delta X}{\delta t} = F(X) + \text{noise} \tag{1.13}$$

に従うということを意味する. このようなノイズ項のくっついた微分方程式を一般に Langevin 方程式とよぶ. ここでノイズの振幅は  $\Gamma^{-1}$  で代表される. のちに見るように,  $\Gamma$  はこの方程 式の結果が平衡ゆらぎを正しく表現するために適切に選ばれなくてはならない. それを与え る原理が揺動散逸関係 (fluctuation-dissipation relation) で, たとえば, これをもとに Brown 粒子の拡散係数と温度の関係のような実験でも大変重要な関係が得られる. より一般的に粘 性係数とか電気伝導度のような輸送係数を理論的に計算することができるようになる. この コースではこの関係を眺めるところまでは行きたい.

## 第2講 気体の原子論

まとめ

\* Gay-Lussac は気体の三つの基本的性質を明らかにした:  $PV \propto T$ , 断熱自由膨張で温度が 変わらないこと (一定温度の法則) および簡単な気体反応では反応系と生成系の体積が簡単な 整数比をなすこと (体積結合の法則).

\* Bernoulli は気体の力学的理論 (気体運動論) を作って温度が分子の (並進) 運動エネルギー に比例することを示した:  $\langle mv^2/2 \rangle \propto T$ .

\* しかし, (分子間の) 力によってすべて (圧力までも) を説明しようとする Newton による 自然観は気体運動論の発展を大幅に阻害し, Bernoulli は 100 年間忘れ去られた.

#### キーワード

Dalton の分圧の法則, Joule-Thomson の実験, エネルギー等分配

#### これだけは40

\* (断熱自由膨張での)一定温度の法則が説明できる。

\* Joule-Thomson の実験が Newton による気体の斥力モデルを葬り去る議論が再現できる.

\* (並進運動)エネルギー等分配の法則を説明できる.

\* 気体分子運動論の歴史から,時代時代の「学会」というものが間違ったことばかりするわけではないにしても,その誤りはしばしば根源的な考えかたにあるという教訓を汲みとろう.

#### 以下の本は統計物理の前史を知るためになる41. 二番目の本は楽しめるだろう:

S. G. Brush, Statistical Physics and the Atomic Theory of Matter, from Boyle and Newton to Landau and Onsager (Princeton UP, 1983) Chapter 1.

D. Lindley, *Boltzmann's Atom*, *The great debate that launched a revolution in physics* (The Free Press, New York, 2001).<sup>42</sup>

#### 冒頭の註にある

山本義隆『熱学思想の史的展開』1-3 (ちくま学芸文庫, 2008-9)

<sup>40</sup>この項は実際に諸君ができるようにならなくてはいけないことあるいは留意すべきことのまとめである.

<sup>&</sup>lt;sup>41</sup>この講義に出て来る歴史に関する記述は大きく山本義隆『熱学思想の史的展開』1-3 (ちくま学芸文庫, 2008-9) に依存している. 感謝の意を表するとともにこれを明記する. その抜き書きを著者に無断で整理したものが筆 者のホームページに掲載されている. 科学史家有賀暢迪 (今は国立科学博物館) による感想 http://www.arigakagakushi.info/review/Yamamoto2008.html もきわめて興味深い.

<sup>&</sup>lt;sup>42</sup>この本は話題によっては Brush の本より詳しい. ゴシップめいた話がたくさんある. なんで Maxwell が Boltzmann の気体運動論をそう評価しなかったか, なぜ Thomson や Planck が気体運動論を嫌ったのかだとか, Mach と Boltzmann の意見の相違の本当の意味がわかるかもしれない.

を副読本として推薦する.

アリストテレス (384-322 BCE) の自然学 (Aristotelian physics)<sup>43</sup>では四つの性質, 温, 冷, 乾 および 湿はほかのより基本的性質に還元されない基本的性質であるとされ, それぞれが Empedocles (490頃-430頃 BCE) の四元素, 火, 水, 土および空気に対応している. この考え 方の基本的特徴は, われわれの感覚器官で直接検知できることがらが物質的な基礎と直結し ている, ということである.

このような考え方は「物象化」(thingification)とか「具象化」(reification)などと呼ばれる. 化学はその性質上いまだかなり自然にこの呪縛のもとにある;<sup>44</sup> ゲノム生物学はこの呪 縛<sup>45</sup>を断ち切ろうとがんばっているところだろう.

Galileo (1564-1642) でさえもはじめのうちはこの考え方の影響下にあったが、アルキメデ スに学んだあとでは力学的自然観を明確にするとともに、われわれが直接感じうる色とか匂 いなどというものは対象の性質なのではなくわれわれ感覚主体と感じられる対象の関係のう ちにあるものであり、したがって主観的かつ副次的性質だとみなすようになった;対象の幾何 学的形,数,配置(位置)および運動(位置の変化)のみが客観的であり、主要な性質である.

実際のところ、力学こそは物象化的思考を超克するカギであったのだ<sup>46</sup>.

それならば、Galileoは気体運動論を構築し、「温かさ」を'熱運動'として理解できたので はないか、と君たちは思うかも知れない. 実際、これは部分的には正しい推測である.

Galileo は '火の粒子' という特別の粒子を考え, その激しい運動が熱/温かさであると考えた. 彼は '微視的運動' を '巨視的運動' と区別したかったのではないだろうか. 熱機関というものを彼は知らなかったから, 熱と運動の関係を考える素材は火器しかなかった. そこで普通のゆっくりした運動と弾丸の運動とではその熱との関係が同一だとは思えなくても不思議ではないだろう.47

物質と運動とが根源的な事物であるという原理をはじめて受け入れたのは Boyle (1627-1691)であり、そうすることで彼はアリストテレス的な物象化主義から自由になった.彼は運

<sup>&</sup>lt;sup>43</sup>いま物理学と訳されている言葉 physica はそもそも自然学という意味だった.

<sup>&</sup>lt;sup>44</sup>もちろん,現代化学は色や匂いがそのまま原子分子の性質であるなどというような単純素朴な考え方はしないが,それでも化学では原子分子個々の性質でものの性質がかなりの程度説明できると普通考える.たとえば 有機酸ならカルボキシル基がたぶんある,などなど.

<sup>&</sup>lt;sup>45</sup>たとえば *FoxP2* は言語能力を支配する遺伝子だなどという迷信.

<sup>&</sup>lt;sup>46</sup>ガリレオは,円運動が基本的であるとしてケプラーを受け入れなかったことからわかるように,正確に言うと,アリストテレスの概念体系の批判者としては不徹底だった.科学革命を徹底したのは同じくアルキメデスに学んだデカルト(1596-1650)で「省察」(1641)で彼はこれを遂行した「我思う.ゆえに我あり」でデカルトが確立しようとしたのは「直接的経験」と独立に思考するわれわれの内に見いだされる数学的観念に従って物理的自然の構造を理論的に究明できるということだった.自然現象全体を少数の自然法則を原理として力学的(機械論的)に理解できるという数理科学的信念はデカルトによって設定されたのだった.小林道夫「科学の世界と心の哲学」(中公新書 1986, 2009)参照.

<sup>&</sup>lt;sup>47</sup>摩擦によって熱が発生することに Galileo が特別の注意を払っていたようには見えないが, たとえ彼がそこ に注目したとしても, 熱を組織だった運動に変えるのとは別の話である. あとで見るように Thomson でさえ (すくなくとも Clausius が熱力学を確立した時点において) この関係がほんとうには分かっていなかったと思わ れる.

動に微視的運動と巨視的運動とがあることを正しく洞察した.前者は熱として感じられるが われわれには運動としては感知されない;われわれに運動として感知されるのは物体の全体 としての進行する動き (progressive motion of the whole つまり系統的な運動)である.こう して彼は熱と (巨視的な)運動との相互変換を議論する下地を作った.この意味で Boyle は熱 の運動論の真の先駆者であった.

気体についての近代物理の最大の発見は Torricelli (1608-1647), Pascal (1623-1662) および von Guericke (1602-1686) による大気圧と真空の発見であった. これは中世と近世を区分す る発見であり, その重要性は太陽中心説に次ぐものである. Galileo でさえ水を 10 m 以上吸 い上げられないことを空気が真空を嫌う性質と重力との競合で説明していたのである.

アリストテレスの体系の中では空気と火は本質的に軽い元素とみなされ、大地から遠ざかる性質を持つとされた.それゆえ、空気の目方(質量)などという考えは生じようがなかった. つまり、真空の発見は決定的にアリストテレスにとどめをさしたのである.

ここまで来れば、近代原子論はいつ生まれても不思議ではない. そのとおりやがて Daniel Bernoulli (1700-1782)の気体モデル<sup>48</sup> (1738<sup>49</sup>)が現れた. 彼の理論はすぐあとで見る.

しかし、皮肉なことに、ニュートンの万有引力の成功は力学に基づいた原子論をほとんど 脱線転覆させ、Bernoulliの仕事は100年間忘れられてしまうのである.

Newton (1642-1727) は Boyle の法則 (PV = 一定, ここで P は気体の圧力, V は体積) を 粒子間に作用する斥力で説明しようとした. 粒子間に作用する力という考え方は, 実は伝統 的力学にはあまりなじみのない概念なのであった. したがって, 万有引力の導入による太陽 系の力学的説明は同時代の科学者達 (Newton 自身も含めて)にはたいそう強い印象を与えた. Newton の成功から汲みとられた教訓は, いろいろな現象を説明するためにはそれぞれの現 象にふさわしい力を発見せよというプログラムだった; Newton は『プリンキピア』の序文に 実際次のように書いている: "力学的原理にもとづいた同様の推論によってほかの自然現象 も導出できればよいと思う; というのも種々の理由から私はそれらすべての現象は物体中の 粒子に作用するある種の力に依存していると思うようになっているからである. 粒子達は今 までには知られていないいくつかの原因により, 互いに引きつけ合って規則的な形にまとま るか, あるいは退け合って互いに遠ざかる; このような力が知られていないがために, 学者達 の自然の探究は今までうまく行っていない; しかし, ここに措定された原理がここに述べら れた方法あるいはより真な何か別の方法に光をあてることを私は望む."<sup>50</sup>

要するにこの考えに立つならば、気体の圧力は粒子間の斥力が原因なのである.そして、その斥力の原因は、大体同じようなものと考えられていた、Galileoの火の粒子、Newtonのエー

<sup>48</sup>これは彼の流体力学の本の中にある.

<sup>&</sup>lt;sup>49</sup>バッハのロ短調ミサ (BWV 232) が同じ年. 西暦 1700 年は元禄 13 年である.

<sup>&</sup>lt;sup>50</sup>『プリンキピア』自序 (1686 年 5 月 8 日).

テル<sup>51</sup>や Boerhaave (1668-1738)の純粋の元素的な火 (pure elemental fire)であると考えられていた. どういうことかというと、Newtonの斥力相互作用をする(はね返る)分子は分子を取り巻くこのような粒子達の雲のせいであると想像されていたのである.

いずれにせよ, Newton プログラムのせいで気体運動論は約 100 年間逼塞を余儀なくされた.

Daniel Bernoulli (1740頃) と Maxwell (1831-1879) の近代的気体運動論 (1860頃) の間には 二つの重要なことが起こった:化学における原子論の受容 (1810頃) と現代的な意味での物理 学の誕生である.さらにこの間に以下に述べるような枢要な経験事実も蓄積され、その結果、 気体運動論がほぼ唯一の合理的な気体の理論であると認識されるようになった.

Dalton (1766-1844) は分圧の法則 (law of partial pressure) を主張した:<sup>52</sup> 混合気体の全 圧力は、その各成分気体がそれぞれ単独で同じ体積を占めたときにしめす圧力 (分圧 partial pressure と呼ばれる) の和になる. 図 2.1 にあるように、気体が相互作用しない粒子 (Dalton は原子とした) からなると考えるときわめて自然に説明できる法則である.



図 2.1: Dalton の分圧の法則の説明

**ついで** Gay-Lussac (1778-1850) は 1810 年頃次の三つの重要な法則を確立した:<sup>53</sup>

(i) 気体の熱膨張の法則 (Charles の法則とも呼ばれる; 体積 V が一定ならば  $P \propto T$ ).

(ii) 断熱自由膨張のもとでの一定温度の法則 (the law of constant temperature): 気体がより大

きな体積へと突然膨張する場合、膨張の前後で気体の温度は変わらない.http://www.falstad.com/gas/を使ってこれを見ることができる.

<sup>&</sup>lt;sup>51</sup>Newton 哲学 (あるいは自然観というべきか)の出発点はケンブリッジの新プラトン主義と錬金術だった; どちらも世界は活動原理によって活性化されていることを前提にしていた.エーテルは神によって創造され神自身の活動性を '信託された' 原形質 (protoplasm) であると理解されていた.初期において Newton は汎エーテル的宇宙観を考えていた.

プリンキピアの英訳を最初に作った Cote は Newton による太陽系の説明では神が惑星を太陽に送り込まない初期条件を課することを要求するのに対して、Descartesの渦理論は無神論につながると論じた.

<sup>&</sup>lt;sup>52</sup>Brush の本の p32 に強調されているように、Dalton は彼の原子論にそれほど帰納的に到達したのではな かった; Dalton の書いたものには気まぐれな考察とその結果が実際の実験結果とごちゃまぜになっている. そ れはまともに教育された Gay-Lussac の書くものとまったく違っている.

<sup>&</sup>lt;sup>53</sup>Gay-Lussac は科学者になるべく専門的に教育された専門科学者の最初の世代に属する.彼はフランス革命の産物であった.

(iii) 体積結合の法則 (the law of combining volume): 気相化学反応では反応系と生成系の体積比は簡単な有理比になる; これは気体を構成している <sup>(</sup>粒子<sup>)</sup> が一般には原子でないことを意味している (図 2.2 参照).<sup>54</sup>



図 2.2: 結合体積の法則は、一般に気体は分子からできていることを示している. この図では  $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$  が例示してある.

1811年<sup>55</sup> Avogadro (1776-1856) はすべての気体は体積, 温度および圧力が等しければ同数の分子を含むという Avogadro の仮説 (Avogadro's hypothesis):を提案した. しかし, この分子説は 1860年に Cannizzaro (1826-1910) が Karlsruhe で開かれた国際化学者会議で Avogadro の業績を強調するまで一般に受け入れられなかった. しかし, Clausius は 1850年まで に Avogadro の仮説を受け入れていた;<sup>56</sup> Cannizzaro は直接的には前の年の Clausius の気体 運動論の論文に触発されたらしい<sup>57</sup>).

気体粒子の間の相互作用は Newton が考えたように本当に斥力的なのだろうか? これの批 判的実験になったのが 1852 年から 1854 年にかけて行われた Joule-Thomson の実験 (Joule-Thomson experiment) である (図 2.3). 圧力  $P_1$  体積  $V_1$  の気体が多孔質のプラグ (たとえば綿



図 2.3: Joule と Thomson のスロットル (=絞り弁) 実験; はじめ気体は体積  $V_1$  でプラグの左にあるが, 終わ りには体積  $V_2$  で右側にある.

<sup>55</sup>[1811: **パラグアイ**, ベネスエラ独立]

 $<sup>^{54}</sup>$ しかし Dalton はこの解釈を受け入れず, Gay-Lussac の実験は不正確だなどと批判した. Dalton は物理学者であるよりも形而上学者であったのである.

 $<sup>^{56}</sup>$ Brush p51

<sup>&</sup>lt;sup>57</sup>C. Cercignani, *Ludwig Boltzmann, The man who trusted atoms* (Oxford University Press, 1998) による. C. Cercignani, "The rise of statistical mechanics," in *Chance in Physics*, Lect. Notes Phys. **574** (edited by J. Bricmont, D. Dürr, M. C. Gallavotti, G. C. Ghirardi, F. Petruccione and N. Zanghi) p25 (2001) も参照. これは Boltzmann の進歩のよいまとめにもなっている.

を詰めればいい)を通して圧力 P<sub>2</sub>体積 V<sub>2</sub>の状態にゆっくりと断熱条件下で(まわりと熱のやりとりがないようにして)押し出される.<sup>58</sup>

この過程で気体にされた仕事 W は  $W = P_1V_1 - P_2V_2$  である.<sup>59</sup> 熱のやりとりはないのだ から,それによる運動エネルギーの変化はない. さらにプラグのおかげで巨視的な運動エネ ルギーはいつもゼロである.そこで温度が変化したならば、当時でも気体分子の運動の活発 さが温度と単調に結びついていることは一般に受け入れられていたから (すぐ下で Bernoulli の考えを説明する),気体内部でのエネルギーのやりとりで運動エネルギーに変化が起こった と推測できるだろう.この実験で、特に  $V_1 < V_2$  でしかも W = 0 であるようにすることがで きる.このとき温度に変化があったなら、全エネルギーに変化はないので、粒子間の平均距離 が大きくなることによって粒子間にたくわえられるポテンシャルエネルギーが変化したと結 論せざるを得ない.

この実験を室温近くで行なうと多くの気体について温度の減少が認められた.よって,気体を作っている粒子間の相互作用は引力的だということになる.こうして Newton 的斥力相互作用モデルは実在する気体のモデルにはならないことが確立した.

ここで百年もどって一様な気体の性質を粒子の運動だけで説明する Daniel Bernoulliの仕 事を見ておこう. 壁に作用する圧力 Pの運動論的解釈は、単位時間単位体積当たりに気体が 壁に与える運動量である (力は単位時間当たりの運動量の変化であったことを思いだそう).



図 2.4: Bernoulliの理論 (あるいは気体の力学的モデル). ここでは粒子はきわめて小さく事実上互いにぶつか り合わないと考えている.

x-軸に垂直な壁を考えよう (図 2.4). 気体の各粒子の質量を m とし, 粒子の数密度を n = N/V

<sup>&</sup>lt;sup>58</sup>この過程を Joule-Thomson 過程 (Joule-Thomson process), この過程による気体の温度変化を Joule-Thomson 効果 (Joule-Thomson effect) と呼ぶ. 熱力学を理解するとわかるように, この過程は熱力学的には エンタルピーが一定の不可逆過程である.

<sup>&</sup>lt;sup>59</sup>あとでまたやるのだが, 圧力 P 一定のもとで気体の体積が  $\Delta V$  変化するとき気体にされる仕事は  $-P\Delta V$  であることを見ておこう (xx 節の図 14.1 参照). 体積変化は断面積 A のピストンを  $\ell$  だけ動かすことで実行さ れるとしよう;  $\Delta V = A\ell$ . この変化を引き起こすためにピストンに加えるべき力の大きさは PA である. 気体 を膨張させるときにはピストンの動く方向と気体の圧力による力の方向が一致するから, 気体はピストンを抑えている実験者に  $PA\ell = P\Delta V$  だけの仕事をすることになる. つまり  $W = -P\Delta V$  である. ここで符号の約 束は扱っている系に入ってくるものが+になるようにとってある. |W| の仕事を気体が外界にするのだから, 気体はこれだけのエネルギーを失うこととなる. そこで – がついている.

としよう.ここで V は一様な気体の体積であり N を粒子の総数とする:

(i) 速度が $v = (v_x, v_y, v_x)$  (ただし,  $v_x > 0$ ) である一つの粒子が図中の壁に衝突するとすると  $2mv_x$  の運動量が壁に受け渡される.

(ii) 一秒間に壁に受け渡される運動量の総和が*x*-方向に壁に働く力*PA*に等しい. ただし, *A* は壁の面積である. 壁に向かって進んでいる粒子が次の一秒間に壁にぶつかるためには壁から距離  $v_x$  よりは近いところにいないといけない. よって, 速度の*x* 成分が  $v_x^{60}$  (> 0) である分子で圧力に寄与するものは体積  $A \times v_x$  の中にいなくてはならない.

(iii)  $n(v_x)$  で速度の x 成分が  $v_x$  であるような粒子の数密度とする. このような粒子たちの圧 力への寄与は (i) と (ii) から  $n(v_x) \times Av_x \times 2mv_x$  と書ける.

(iv) そこで、ぶつかってくる粒子たちすべてについてこれを足し上げて(あるいは積分して)

$$PA = \sum_{v_x > 0} 2n(v_x) Am v_x^2.$$
 (2.1)

つまり,

$$P = \sum_{v_x>0} 2n(v_x)mv_x^2 = \frac{\sum_{v_x>0} 2n(v_x)mv_x^2}{\sum_{v_x>0} n(v_x)} \sum_{v_x>0} n(v_x) = 2n_+m\langle v_x^2 \rangle_+$$
(2.2)

が得られる. ここで  $n_+$  は  $v_x$  が正、つまり右に向かって走る粒子の数密度であり,  $\langle \rangle_+$  はそのような粒子についての平均を表すとする:

$$\langle v_x^2 \rangle_+ = \frac{\sum_{v_x>0} n(v_x) v_x^2}{\sum_{v_x>0} n(v_x)}.$$
 (2.3)

(v) 右に向かって走る粒子たちと左に向かって走る粒子たちの平均自乗速度が違うとは考え られないから  $\langle v_x^2 \rangle_+ = \langle v_x^2 \rangle$ . ただし、(今後とも)  $\langle \rangle$  は一般的に平均を表す記号である. さら に、半分の粒子が右に向かって走っているだろうから  $n_+ = n/2$  (後でちゃんと説明する大数 の法則をこっそり使っていることに注意). よって

$$P = nm\langle v_x^2 \rangle. \tag{2.4}$$

(vi) 気体の等方性から  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$  だろうから  $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$ . こうして

$$P = \frac{1}{3}mn\langle \boldsymbol{v}^2 \rangle. \tag{2.5}$$

あるいはn = N/Vであったことを思い出して

$$PV = \frac{2}{3}N\langle K\rangle. \tag{2.6}$$

ただし, K は気体粒子の並進運動エネルギー(K は一粒子についてであることに注意)

$$K = \frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2 \tag{2.7}$$

 $<sup>^{60}</sup>$ 精密に言えば区間  $[v_x, v_x + dv_x)$  にあるとしなくてはならず本文中の和も積分でなくてはいけないが、直感的に進むことにしよう.

である. この公式は Bernoulli の公式と呼ばれる.

この公式を理想気体の状態方程式  $PV = Nk_BT^{61}$ と較べると

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} k_B T \tag{2.8}$$

であることが分かる.

ここで質量の違う粒子からなる混合気体でも(それが'平衡にあるのなら')すべての粒子は 平均として(2.8)で与えられる同一の平均並進運動エネルギーを持つこと(運動エネルギー等 分配の法則;エネルギー等配則)を見ておこう.あとで学ぶように統計力学の一般論を使えば こんなことはほとんど自明になってしまうのだが,初等的理解というのも大切である.車の 運転ができないと現代を生きるには不便だろうが,藪こきのできない人に誰も行ったことの ない所の探検はできない.

二体衝突を考えよう<sup>62</sup>. 平衡状態では(つまり, 平均として時間がたっても何も変わらない 状態においては) *w* を二粒子の相対速度, *V* をそれらの質量中心の速度とすれば, この二つ はどのようにでも別々に変えられるから,

$$\langle \boldsymbol{w} \cdot \boldsymbol{V} \rangle = 0 \tag{2.9}$$

のはずである<sup>63</sup>. この (重心系から見るとほぼ自明な) 関係式をそれぞれの粒子の速度であらわに書き下してみよう. 粒子1 は質量  $m_1$  を持ちその速度は  $v_1$ , 粒子2 は質量  $m_2$  を持ちその速度は  $v_2$  であるとすると

$$\boldsymbol{w} \cdot \boldsymbol{V} = (\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2) \cdot \frac{(m_1 \boldsymbol{v}_1 + m_2 \boldsymbol{v}_2)}{m_1 + m_2} = \frac{(m_1 v_1^2 - m_2 v_2^2) + (m_2 - m_1) \boldsymbol{v}_1 \cdot \boldsymbol{v}_2}{m_1 + m_2}.$$
 (2.10)

粒子 1 と粒子 2 はてんでに勝手に動いていて互いに関係ないから  $\langle v_1 \cdot v_2 \rangle = 0$  だろう.<sup>64</sup> したがって、上式はすべての粒子の並進運動エネルギーは平均として同じであることを意味している. 粒子の質量が違っていてもこれは成立するのである.これをエネルギー等分配の法則 (エネルギー等配則 equipartition of energy) とよぶ.

質問. エネルギー等分配の法則を証明したけれども, それが正しくないような初期条件を気体に与えることだってできるはずである. そのときも十分長い間待てば等分配の法則が成り 立つようになるのだろうか?□

 $<sup>^{61}</sup>$ ここでは現代流の表記を使う. 当時の人たちは  $PV \propto NT$  であることは知っていたが, N を決めることはできなかった.

<sup>&</sup>lt;sup>62</sup>ちょっと待った,理想気体は粒子間に相互作用がないのでは? 粒子間相互作用が全くない系ははじめに平 衡状態になかったら未来永劫平衡に達しないから熱力学にさえ反するのであって理想気体といえども粒子間に (斥力)相互作用はなくてはならないのである.しかし,少しでも衝突があればここに書いてあることは長い時 間の後では正しい.状態方程式にも衝突の効果で多少の修正が入るだろうがこれが極めて小さくなるような稀 な衝突も (Sinai の撞球から想像できる通り)分子の長時間力学挙動には絶大な効果を発揮する.こういうわけ で理想気体の法則と分子間の(稀な)衝突による平衡状態への漸近は事実上両立するのである.

<sup>&</sup>lt;sup>63</sup>ここで平均〈〉は時間平均と見てもいろんな初期条件の違う同じ気体についての平均(アンサンブル平均) と考えてもいいが後者が普通.

<sup>&</sup>lt;sup>64</sup>すぐあとで学ぶ統計的独立性がなりたっているから別々に平均していい.

**2-1**.

(1) 平衡状態にある一成分理想気体の中の2分子の相対速度を*w*, ある一つの分子の速度を*v* としよう. *v* および *w* の根二乗平均値のあいだの関係はどうなっているか?

(2) 今度は平衡状態にある理想気体の混合物を考え w は質量 m の分子と質量 3m の分子の相対速度,そして v は質量 m の分子の速度とする. v および w の根二乗平均値のあいだの関係はどうなっているか?

(1) 相対速度をそれぞれの分子の速度を使って  $w = v_1 - v_2$  と書き表すと

$$\langle \boldsymbol{w}^2 \rangle = \langle (\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2)^2 \rangle = \langle \boldsymbol{v}_1^2 + \boldsymbol{v}_2^2 - 2\boldsymbol{v}_1 \cdot \boldsymbol{v}_2 \rangle.$$

それぞれの分子は統計的に無関係なのと、気体は全体としては動いてないことから $\langle \boldsymbol{v}_1 \cdot \boldsymbol{v}_2 \rangle = \langle \boldsymbol{v}_1 \rangle \cdot \langle \boldsymbol{v}_2 \rangle = 0.$ よって

$$\langle oldsymbol{w}^2 
angle = \langle oldsymbol{v}_1^2 
angle + \langle oldsymbol{v}_2^2 
angle = 2 \langle oldsymbol{v}^2 
angle.$$

つまり,根二乗平均速度の比は $\sqrt{2}$ となる.

(2) v'を質量 3m の分子の速度とする. 相対速度は w = v - v' なので (1) と同じ理屈で

$$\langle \boldsymbol{w}^2 
angle = \langle \boldsymbol{v}^2 
angle + \langle \boldsymbol{v}'^2 
angle.$$

運動エネルギーの等分配の法則から

$$\frac{1}{2}m\langle \boldsymbol{v}^2\rangle = \frac{1}{2}3m\langle \boldsymbol{v}'^2\rangle \Rightarrow \langle \boldsymbol{v}^2\rangle = 3\langle \boldsymbol{v}'^2\rangle.$$

よって,

$$\langle oldsymbol{w}^2
angle = \langle oldsymbol{v}^2
angle + rac{1}{3}\langle oldsymbol{v}^2
angle = rac{4}{3}\langle oldsymbol{v}^2
angle.$$

つまり,

$$\sqrt{\langle \boldsymbol{w}^2 
angle} = rac{2}{\sqrt{3}} \sqrt{\langle \boldsymbol{v}^2 
angle}.$$

一方の分子がたいへん重かったら明らかに w は v に近くなる.

2-2 [高校程度の問題]

ある惑星の上では水素が表面から離脱する(そして宇宙の果てまで行ってしまう)には表面温度が 320 K でなくてはならない. メタンが表面から離脱するにはどのくらいの温度があればよいか?

答.

半径 R 質量 M の惑星表面から水素分子 (分子の質量 m) が離脱するには分子の重力のポテン シャルエネルギー

$$U = GmM/R, (2.11)$$

が運動エネルギー  $3k_BT_{H_2}/2$  で供給されないといけない. メタンの場合はその分子の質量を m'とするとき U = Gm'M/Rのポテンシャルエネルギーが運動エネルギーで供給されないと いけない. それは  $3k_BT_{H_2}/2 \times (m'/m)$  だから温度としては  $T = T_{H_2}m'/m = 8T_{H_2} = 2560$  K となる.

 $\mathbf{2.3}$  Effusion and Graham's law and gas leakage

### 第3講 確率入門

まとめ

\*事象 (できごと) A の確率 P(A) は, 要するに, その事象 A が起きることについてのわれわれの確信の程度を 0-1 スケールで表現したものだ.

\* 確率は加法性を満たさなくてはならない: もしも事象 A と事象 B が決して同時に起きる ことがないならば, A または B の事象が起きる確率 P(A あるいは B) は P(A) + P(B) に等 しい.

\* 事象は集合として表現されるが,そうすると確率は事象の(規格化された)体積のように 見える.

\* 生存競争という賭に勝とうとすれば主観確率を (客観的なあるいは観測可能な) 経験確率 に合わせざるを得ないので、われわれに自然だと感じられる確信の程度はしばしば客観確率 と一致する.

キーワード

確率,要素事象,標本空間,事象,条件確率,統計的独立,確率変数,期待値,分散,標準偏差,定 義関数,確率変数の統計的独立

これだけは

- \* 事象と集合の関係 (事象をどうやって集合の言葉で記述するか)を理解すること.
- \* 簡単な場合に期待値や分散が計算できること.
- \* 確率と定義関数の関係  $P(A) = \langle \chi_A \rangle$  を理解し使えるように.

第二講で見た Bernoulli の気体運動論の先へ行こうとすると確率論が必要になる. 19歳の Maxwell は大陸の統計理論 (Gauss の誤差論など)を英国に紹介する記事を読んですっかり魅 了され, 友人に "この世界の真の論理は確率解析だ…"と書き送ったそうである.<sup>65</sup>

以下ではいわゆる測度論的確率論 (measure-theoretical probability theory)<sup>66</sup> (の精神) を 紹介する. このコースでは '測度' は体積や質量など「目方」を精密化一般化した概念である と理解しておけば十分なので測度論をわざわざ説明しない.<sup>67</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>65</sup>Brush p59

<sup>66</sup>つまり数学者がふつうに言う確率論

<sup>&</sup>lt;sup>67</sup>測度論の入り口なら拙著『非線形な世界』(東大出版会, 2009) p70 にある (体積とはなんだろうか, どう定義されるのだろうか?).

5つの白玉と2つの黒玉が中が見えない壺の中に入っているとしよう (図 3.1). 玉を一つだ け取り出すとして、それが白であることにどのくらい確信が持てるか. 確信の程度  $C_w$  を 0-1 スケールで表現することにしよう. この確信の程度は実際に我々がどう振る舞うか決めると きに使えなくては意味がない. そこで N 回繰り返す (取り出した玉はその都度元に戻してよ く混ぜる) とき  $N \times C_w$  回白玉が出ると信じることだとこの確信の程度を解釈する. われわ れの通常の感覚では、おおよそ 7 回のうち 5 回は白玉が取り出せると思うだろう. そうなら ば  $C_w = 5/7$  と置くのが自然に見える.



図 3.1: 壺の中を見ないで玉を一つ取り出す. 白玉が取り出せるとどのくらいの確信を持って言えるだろうか?

白玉が出れば1ドルもらえるがそうでないときはXドル払わなくてはいけないとしよう. この賭をやる気が起こるかどうかはX次第だろうが、やるかどうかの賢い判断基準は何であるか? N回このゲームをやっていくら儲けられるかということに基づいて判断するのが賢いだろう.<sup>68</sup> N回での儲け $G_N$ は確信の程度 $C_w$ の解釈から

$$G_N = (N \times C_w) \times 1 + [N \times (1 - C_w)] \times (-X)$$

$$(3.1)$$

になる.  $G_N$ が非負ならこの賭に乗ってもいいだろう:  $X \leq C_w/(1-C_w)$ ならいい. もちろんいかなる思想を持とうと君の自由だから  $C_w$ として0と1の間のいかなる数字を想定するのも勝手ではある. しかし, この世で生きるためには行動にそう自由はないということも忘れてはいけない. そのためには  $C_w$ が現実的でなくてはならない. 実人生では  $C_w = 5/7$ でなくてはならない (これと異なった信念を持っていると生きづらい)のである. その理由はやがて分かる. 何回もやってみれば何が合理的な確信の程度であるか客観的に確かめられるのである.

しかし、何回もやってみるわけに行かないところでも確率は使われる. そんな場合、確信 の程度はいかなるとき合理的だと判断できるのか? たとえば、明日の降水確率は70% であ る、という意味は、われわれは0.7の確信の程度で雨具を用意するのが合理的判断である(賭 をするならこの判断に従え)ということだ. しかし「明日」をくり返すわけにいかないから 判断の良さを確かめられないではないか. 実際にはこのようなときでも過去の似たような経 験に基づいて確信の程度は合理的に決めうるのであり、それが現実の事象の確かさにマッチ することになる.<sup>69</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>68</sup>これは実際にとる行動が判断と簡単な関係にあることを仮定しているのだが,判断と行動の関係がややこしい生きものは行動の敏速を欠くだろう(から生きづらいに違いない).

<sup>&</sup>lt;sup>69</sup>繰り返せそうにないような事象でも非常に多くの場合似たものは過去に何回も起こっているのであり(何 人あるいは何匹ものご先祖様が四十億年間に経験済みであり),われわれの判断の基礎にある情動は自然淘汰の おかげでそのような場合にもかなりに合理的確信の程度を見積もりうるのだ.

数学として確率論を構成するためには、事象 (event 生じうること) を集合で表現する必要 がある. そのとき集合の元で表現される事象を要素事象 (elementary event) という. 要素事 象はこれ以上分析できない事象 (原子的事象といわれる) である必要はない. サイコロを考え るとき、普通は要素事象として出る目を考えるので {1,2,3,4,5,6} が要素事象全体の集合と いうことになる. しかし、目が偶数であるか奇数であるかにしか注意を払わないとすれば、普 通のサイコロを使っていても、要素事象として偶か奇のふたつをとってもいいのである. 逆 に、賭に目だけでなく面の向きとかサイコロの止まる場所も使うとするならば '目' は要素事 象でなくなる.

統計力学では力学でそれ以上分析しない状態を要素事象とする.

考えたい系に生じうる要素事象全体の集まり $\Omega$ を標本空間 (sample space)) とよぶ (図 3.2 参照). 一般の事象 (event) は  $\Omega$  の部分集合  $A \subset \Omega$  と同一視される. 解釈は:「事象 A が生じるとは A に含まれている要素事象のどれかが実際に生じることである.」



図 3.2: このイラストでは標本空間は $\Omega = \{a, b, c, \dots, x, y, z\}$ であり小文字アルファベットが要素事象である; この系で実際に生じることはある一つの文字に対応した要素事象である.事象  $A = \{a, b, c\}$ が生じるとは,それに含まれる要素事象 a, bまたは c のどれか一つが実際に生じることである.

事象  $A \subset \Omega$  の確率 (probability) を P(A) と書く. 確率は事象が生じることへのわれわれ の確信の程度を 0-1 スケールで表現する<sup>70</sup>のだから

$$P(\Omega) = 1 \tag{3.2}$$

である:何かは必ず起こる.ということはもちろん何も起こらないということはない:空事 象について

$$P(\emptyset) = 0. \tag{3.3}$$

二つの排反事象 (mutually exclusive events) (絶対に同時に起こることのない事象)  $A \ge B$  を考えよう. A が生じるということはその中のある要素事象が実際に起こるということなの で,  $A \ge B$  が絶対に同時に生じないというなら A, B 双方に共通の要素事象があってはなら ない. つまり, A, B が排反事象であるとは  $A \cap B = \emptyset$  ということである. このとき

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B), \text{ if } A \cap B = \emptyset$$
(3.4)

<sup>&</sup>lt;sup>70</sup>確率を考える上で D. J. Hand, *The Improbability Principle—why coincidences, miracles, and rare events happen every day* (Scientific American/Farrar, Straus and Giiroux, New York, 2014) は参考になる.

を要求するのが自然である。これを確率の加法性 (additivity) という。

たとえばあるサイコロで1の目が出る確率が0.15であり,2あるいは3が出る確率が0.4 であると思っているならば(もちろん公平なサイコロだと思ってないわけだ)3以下の目が出 る確率は0.15+0.4=0.55のはずである.

加法性 (3.4) が成り立つ量をわれわれはいろいろ知っている; 長さ, 面積, 体積, 質量 (離散 的な場合は個数) などなど. 確率がわれわれの確信の「大きさ」(目方, 嵩)を測るならそれは 体積みたいな量であるべきなのだ.

集合に数を割りあてる関数(つまり,集合に数を対応させる写像)を集合関数(set function) というが,大雑把にいうと加法的で非負の集合関数が測度(measure)である.上に挙げた面 積,体積,などなどは測度として数学的に記述できる.とくに全集合についての値が1に規格 化されている測度が確率なのである.

ある図形を単位正方形の中に描いたとしよう(図3.3). これに点を均等に振りかける. 一つ の点が図形の中に落ちる確率(=われわれの確信の程度)は図形の面積に比例すると考える のが自然である(均等なふりかけということの意味はこういうことだろう). つまり,確率が 面積とか体積のような概念と密接に関係しているということの自然さが感じられるだろう.



図 3.3: 点を均等に単位正方形の上に振りかけることで面積 A を見積もることができる.

事象が与えられたとき、それが生じることへのある確信の程度はある確率によって表現で きる.その確信の程度が役に立つかとか合理的であるか、などということは確率論の知った ことではない.どんな確信の程度も最低満たさなくてはいけない条件からどんなことが言え るか、ということが確率論の関心事である.

例として硬貨を3回投げて表(head) H が出るか裏(tail) T が出るかという実験を考えよう.8つの要素事象があり標本空間は

$$\Omega = \{ \text{HHH, HHT, HTH, THH, HTT, THT, TTH, TTT} \}$$
(3.5)

と設定できる.硬貨が公平であるとはどの要素事象も同じ確からしさで出る,あるいは,われ われがどの結果も同じ 1/8 の確信の程度 (確率!)で出ると想定して生きていっても痛い目に あわないということである.しかし,表は続くように世界はできていると固く信じている人 は HHH の確率が 0.5, HHT か THH の確率はそれぞれ 0.2 であるという確信の程度を持って いるかも知れない.このような人にとっても確率の総和は 1 でなくてはならず,H が続かな い確率は  $1 - 0.5 - 2 \times 0.2 = 0.1$  でなくてはならない.

少なくとも二回表が出るという事象  $A \sqcup A = \{HHH, HHT, HTH, THH\}$ と書ける.要

素事象は互いに排反だから、この硬貨がおおよそ公平だと思う人には P(A) = 1/2、しかし、 上記信仰を持った人にとってはこの確率は明らかに 0.9 より大きい. この差は大きいから賭 をやれば (つまり実験をすれば) たちまちどっちがいいか悪いか分かる.

この例 (特に公平だと思っている人の確信の程度の計算) から分かるように, 多くの初等的 な場合に, (同程度に起こると信じられる) 場合の数を数え上げることが確率を求める問題の 技術的核心部分になる. しかし, それはあくまで技術的枝葉であって確率論そのものではな い. とはいうものの計算はできなくてはいけないので組み合わせ論の初歩の補習をこの節の 付録につける (付録 3A).

確率とは確信の程度であると言ったから,確率とは主観的なものだと君たちは思ったか も知れない. 主観的な概念が客観的である科学の役に立つなどということはないのではない か. もちろん上に出てきた「信仰」の例に見るように確信の程度がこの世を生き抜くために 役立つかどうかなど確率論としてはどうでもいいという意味において,それは主観的であっ てかまわない. しかし,上で見た賭の例で分かるように,現実的確率とそうでない純主観的気 まぐれな確信の程度はしばしば厳然と区別できるのであり,われわれの主観は変な信仰に歪 められない限りかなり現実的確率と整合的な主観確率を持つように過去 40 億年の間に選択 されてきたのである. その結果,多くの場合,主観的な確信の程度は客観確率のよい推定値を 与えるのだ.<sup>71</sup>

物理学に出て来るような確率は客観的確率であるべきである. 客観的というならそのよう な確率は実際に測定できなくてはなるまい. ある条件下でこれを保証してくれるのが大数の 法則である.この法則は次の節で証明するが,この法則を理解する準備として基本的な話を もう少し続けよう.

まず初等的事実からはじめよう. すぐ分かるように

$$P(A \cup B) \le P(A) + P(B), \tag{3.6}$$

$$A \subset B \Rightarrow P(A) \le P(B). \tag{3.7}$$

 $\Omega \setminus A \mathbf{\epsilon} A^c$  (補集合 (complement)) と書くと

$$P(A^c) = 1 - P(A)$$
(3.8)

である.

事象 *B* がすでに生じていることを知っているとき別の事象 *A* が同時に生じている確率はどのくらいだろうか? これは事象 *B* が生じた条件下で事象 *A* が生じる条件付き確率 (conditional

<sup>&</sup>lt;sup>71</sup> ほかの動物たちもかなりの程度の確率論的能力をもっていることはよく知られている.むしろ変な信仰が ないだけ彼らの確率推定能力の方が上かも知れないくらいだ.

probability) P(A|B)を問うているのだが、それは

$$P(A|B) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)}$$
(3.9)

と決めるのが合理的だろう. P(B | B) = 1 である. もっともである.

事象 A が生じても事象 B が生じるか否かについてなにも新たなことがわからず, また A と B の立場を入れかえても同様の場合, この二つの事象 A と B とは (統計的に) 独立である ((statistically) independent) という. 統計的独立ということと事象が互いに排反であること を混同しないように. 排反の場合は一方が生じるともう一方は絶対に生じないのだから片一方のことからもう一つの事象について何か新たに知ることができてしまう. 統計的独立とは 違う. もしも A と B が独立なら, B が起こったか否かと A が生じる確率は無関係なので

$$P(A|B) = P(A) \tag{3.10}$$

であるべきである. ここで  $P(A \mid B)$  はさっき導入した条件付き確率 (3.9) である.よって,事象  $A \ge B$  が統計的に独立 (statistically independent) であるということを

$$P(A \cap B) = P(A) \cdot P(B) \tag{3.11}$$

が成立することをもって定義しよう.

たとえば、二つの公正なサイコロ 'a' と 'b' があるとして、 'a' に 2 より大きくない目が出る 事象を A, 'b' に 3 より大きな目が出る事象を B としよう:  $A = \{1_a, 2_a\}, B = \{4_b, 5_b, 6_b\}$  であ る (ただし、  $n_x$  でサイコロ x に目 n が出る要素事象を表した). A, B は別々のサイコロの話だ からこれらの事象は統計的に独立のはずで  $P(A \cap B) = P(A) \cdot P(B) = 1/3 \cdot 1/2 = 1/6$ .

君たちは「確率過程 (stochastic process)」という言葉を聞いたことがあるかもしれない. 確率過程とは確率変数が時間とともにいろんな値を取る過程のことである. では確率変数と は何か?

 $\Omega$ を標本空間とし確率 *P* が与えられているとしよう.<sup>72</sup> このとき,  $\Omega$  からある数学的対象 (数, ベクトルなどなど)への関数 (写像)を確率変数 (stochastic variable) とよぶ.

 $\Omega = \{\omega_i\}$ であるとしよう. このとき, ある実確率変数 *F* は写像 *F* :  $\Omega \rightarrow \mathbf{R}$  (実数の集合) である. この確率変数 *F* がある値 *f* をとる確率は

$$Prob(F = f) = P(\{\omega \mid F(\omega) = f\}) = P(F^{-1}(f))$$
(3.12)

 $<sup>^{72}</sup>$ ここで  $\Omega$  に P が与えられているとは,  $\Omega$  のすべての要素事象で P の値がきまっているということである (もしも  $\Omega$  が離散的ならば; そうでないときは  $\Omega$  の適当な部分集合族の上で P が定義されていること, まとも にここを説明するには測度論の初歩がいる). ( $\Omega$ , P) は確率空間 (probability space) と呼ばれる. もし君がまと もな確率論の本を読むと ( $\Omega$ , B, P) というようなものが確率空間だと書いてあるだろう. ここで B は '可測集合 の族' だそうだ. このコースではこんなことは話さない. [ちょっとだけ話すと, 1+1=3 みたいなことは起こっ てほしくないなら, 標本空間が連続集合の時どんな部分集合でも確率を持つ, あるいは測度を持つというわけに いかなくなる. そのために B みたいなものを指定しないといけないのだ. すぐ後に出る  $F^{-1}(f)$  のような集合 が「可測」でないなら (B に入ってないなら) F のとる値についてその確率が論じられなくなりうるので F は 確率変数を定義しなくなる. そこでそういうことがないことを保証したりしないといけない.]

で与えられるとする (図 3.4).  $F^{-1}(f)$  は F で写像すると f を与えるような要素事象全体 (が作る  $\Omega$  の部分集合) のことだから, そのすべての要素事象についての確率を集めたものが F = f であるような確率のはずである. したがって, この確率が  $P(F^{-1}(f))$  で与えられると決める ことは非常に合理的だ. そこで確率変数 F が値 f を取る確率  $P_F(f)$  を

$$Prob(F = f) \equiv P_F(f) = P(F^{-1}(f))$$
 (3.13)

と定義しよう.



図 3.4: 確率変数 F がある値 f を取る確率

たとえば、サイコローつを振るとき ( $\Omega = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ )、目が奇数なら\$1もらえるが、 偶数なら\$1払わなくてはならないとしよう. このとき一回サイコロを振るごとの君の儲け  $F: \Omega \rightarrow \{-1, +1\}$ は確率変数であり、 $F^{-1}(-1) = \{2, 4, 6\}, F^{-1}(+1) = \{1, 3, 5\}$ というわけだ.

Fの期待値 (expectation value) (= 平均値 average) は(基礎にある確率が P であることを 明示したければ)  $E_P(F)$  あるいは  $\langle F \rangle_P$  などと書き,次のように定義する (ただし、しばしば 添字 P を書かない):

$$E_P(F) \equiv \langle F \rangle_P \equiv \sum_{\omega \in \Omega} P(\omega) F(\omega) = \sum_f P_F(f) f.$$
(3.14)

ここで一番右の等号は計算で確かめられる (先の図 3.4 も参照). F = f になる事象を  $ev(F = f) = \{\omega | F(\omega) = f\}$  と書くことにしよう:

$$\sum_{\omega \in \Omega} P(\omega)F(\omega) = \sum_{f} \left( \sum_{\omega \in ev(F=f)} P(\omega)F(\omega) \right) = \sum_{f} \left( \sum_{\omega \in ev(F=f)} P(\omega)f \right)$$
$$= \sum_{f} \left( \sum_{\omega \in ev(F=f)} P(\omega) \right) f = \sum_{f} P(ev(F=f))f = \sum_{f} P_F(f)f.$$
(3.15)

最後の所で $P_F$ の定義を使った.

事象が連続パラメタで指定されるときには上記の和は積分になる:

$$E_P(F) \equiv \langle F \rangle_P \equiv \int_{\omega \in \Omega} F(\omega) dP(\omega) = \int_{\omega \in \Omega} F(\omega) P(d\omega).$$
(3.16)

ここで  $P(d\omega)$  は体積要素  $d\omega$  の確率 (要素事象がこの体積要素の中に入っている確率) で,  $P(d\omega)$  は  $dP(\omega)$  とも書かれる. この式を Riemann 積分の定義式から理解してもいい.

Eを作用素 (operator) と考えると,<sup>73</sup> f および g が期待値が計算できる勝手な確率変数, そして  $a \ge b$  が勝手な実数のとき,

$$E(af + bg) = aE(f) + bE(g)$$
(3.17)

が成り立つ:線形和の期待値は期待値の線形和だ. (3.17) に対応した式が成り立つ作用素を 線形作用素 (linear operator) という:期待値作用素は線形作用素である.

確率変数の大体の値だけでなくその広がりにも興味がある. 広がりの尺度として有用な量は分散 (variance) である. 確率変数 X の分散は

$$V(X) = E([X - E(X)]^2) = E(X^2) - E(X)^2$$
(3.18)

のように定義される. その平方根  $\sigma(X) = \sqrt{V(X)}$  は X の標準偏差 (standard deviation) と呼ばれる.

事象 (あるいは集合; これらはしばしば同一視される) A の定義関数 (indicator)  $\chi_A$  は次の ように定義される:

$$\chi_A(\omega) \equiv \begin{cases} 1 & \text{if } \omega \in A, \\ 0 & \text{if } \omega \notin A. \end{cases}$$
(3.19)

この関数は「ある要素事象  $\omega$  が A に入っているかどうか」に 'yes' (1) あるいは 'no' (0) で答える.  $\chi_A = 1$  なら事象 A が生じていると考えていい. (3.14) を適用するとたちまちわかることだが,

$$\langle \chi_A \rangle_P = \sum_{\omega} \chi_A(\omega) P(\omega) = \sum_{\omega \in A} P(\omega) = P(A)$$
 (3.20)

が成り立つ. これは確率を計算するときにしばしば役に立つ重要な関係である.

 $\Omega$ で定義されている確率変数 X は次のように表現することができる. 確率変数とは  $\Omega$  上で定義されている関数  $X(\omega)$  ( $\omega \in \Omega$ ) だったから, X = x であるという事象は  $\{\omega | X(\omega) = x\}$ とあらわに書けるが, これを先にやったように ev(X = x) であらわすことにすると

$$X(\omega) = \sum_{\omega \in \Omega} x \chi_{ev(X=x)}(\omega).$$
(3.21)

もちろんこの関係は (3.14) と整合している: X = x である確率を  $P_X(x)$  と書くと

$$\langle X(\omega) \rangle = \sum_{x} x \langle \chi_{ev(X=x)}(\omega) \rangle = \sum_{x} x P_X(x).$$
(3.22)

 $<sup>^{73}</sup>$ 作用素とは関数などを数あるいは別の関数に写す写像のこと. たとえば、 微分作用素 d/dx は微分可能な関数 f をその導関数 f' に写像する作用素であり、線形作用素である.

ここで期待値の計算〈〉は線形作用素であったことと

$$\langle \chi_{ev(X=x)}(\omega) \rangle = \sum_{x} \chi_{ev(X=x)}(\omega) P(\omega) = P(ev(X=x)) = P_X(x)$$
(3.23)

を使った.この計算は(3.15)と同様な計算である.

二つの確率変数 X<sub>1</sub> および X<sub>2</sub> が統計的に独立であるということはどのように定義したら いいだろう? 合理的な定義は:

$$E(F(X_1)G(X_2)) = E(F(X_1))E(G(X_2))$$
(3.24)

がどんな関数<sup>74</sup>F, Gについても成立するならば確率変数  $X_1 \ge X_2$  は統計的に独立である, と することである. 特に,もしも  $X_1 \ge X_2$  が独立な確率変数ならば

$$E(X_1X_2) = E(X_1)E(X_2)$$
(3.25)

である.

なんで (3.24) は合理的なのか? 確率変数  $X_1 \ge X_2$  が統計的に独立ならば事象  $F(X_1) = a$  および  $G(X_2) = b$  はいかなる (許容された) 値 a, b についても統計的に独立なはずである. つまり,

$$Prob(F = a \& G = b) = Prob(F = a)Prob(G = b)$$
(3.26)

であるべきだ (cf. (3.11)). 任意の二つの集合  $A \ge B$  について  $\chi_A \chi_B = \chi_{A \cap B}$  であることがすぐわかる から, これは任意の a, b について (事象 { $\omega | F = a$ } を ev(F = a) などと書くことにして)

$$E(\chi_{ev(F=a)}\chi_{ev(G=b)}) = E(\chi_{ev(F=a)})E(\chi_{ev(G=b)})$$
(3.27)

であることを要求する. しかし, これは (3.24) がなりたつならばもちろん正しい;  $F = \chi_{ev(F=a)}, G = \chi_{ev(G=b)}$  と置きさえすればいい.

一般に(ここでは関数の値が離散的な場合しかきちんと書いてないが;(3.21)参照)

$$F(\omega) = \sum_{a} F(a)\chi_{ev(F=a)}(\omega)$$
(3.28)

だから,<sup>75</sup> 逆に (3.27) は (3.24) を意味する.

もしも確率変数 X および Y が統計的に独立ならば

$$V(X+Y) = V(X) + V(Y)$$
(3.29)

が成り立つ. これは憶えておいていい. もしも一般に二つ以上の確率変数があるならば, その間の統計的関係がどうなっているかに興味をもつのは自然だが, *X* および *Y* を二つの確率変数とするとき

$$C(X,Y) = E([X - E(X)][Y - E(Y)]) = E(XY) - E(X)E(Y)$$
(3.30)

<sup>74</sup>、どんな関数でも'という意味は'どんな積分可能な関数でも'ということだがややこしいことをいうのはやめておこう.

 $^{75}$ これは  $\chi_{\{\omega \mid F=a\}}$  の線形和でどんな関数でも構成できるということである.

は $X \ge Y$ の共分散 (covariance) とよばれ、いろんな変数がある場合にゆらぎを調べるときに 重要になる量である.

もしも  $X \ge Y$  が統計的に独立ならば, C(X,Y) = 0 だが, 逆は正しくない. X をある確 率変数とするとき, ± の符号を硬貨投げでランダムに決めることにして  $Y = \pm X$  とおくと, C(X,Y) = 0 だけれどもいつでも  $X^2 = Y^2$  だから, これは統計的独立性の定義に反する; 直 観的にも  $X \ge Y$  が無関係だなどとは言えないことは明らかだ.

確率変数を定義したから確率過程というものを (かなり) きちんと定義できる.確率空間  $(\Omega, P)$  が設定されているとしよう;  $\Omega$  は要素的確率事象全体の集まりであり, その上に確率 測度 P が定義されている. つまり,  $\Omega$  の部分集合 (ある事象)A の確率 P(A) が指定されている. この時,実数値を取る  $(\Omega, P)$  で定義されている確率過程とは  $\mathbb{R}$  に値をとる関数時間 t で パラメタ付けされた関数  $f(t, \omega) : \Omega \to \mathbb{R}$  のことだ.

二次元正方格子  $\mathbb{Z}^2$ の原点から出発した歩数 1000 のある散歩の軌跡は、一歩で今いる格子点からその隣の格子点に移るとすると、第n歩目にいる格子点を $r_n$ と書いて  $\{r_0, r_1, r_2, \cdots, r_{1000}\}$ と表すことができる.いろんな異なった散歩が可能だからその一つ一つを区別するパラメタ $\omega$ を導入するとすべての散歩経路の集合は  $\Omega = \{\omega\}$ で表現される. $\omega$ を「勝手に」選ぶことにするとn歩目での位置はnを時間と解釈して $r(n,\omega)$ という確率過程と考えることができる.つまり、ある人が原点から勝手な散歩を始めるということは $\omega \in \Omega$ を選ぶことであり、その散歩を実行することは第n歩目の位置が $r_n = r(n,\omega)$ であるように格子に沿って動いていくことだ.普通はどの散歩経路も同じくらい確からしく選ばれると考えて $P(\omega)$ は $\omega$ に依らないとする.この時、確率過程 $r: \mathbb{N} \times \Omega \rightarrow \mathbb{Z}^2$ を二次元正方格子上の(歩数1000の)ランダムウォーク(酔歩 random walk)と呼ぶ;時刻(歩数) $n \in \{0, 1, \dots, 1000\}$ において、今実行している特定の酔歩 $\omega \in \Omega$ で散歩者は $r(n, \omega) \in \mathbb{Z}^2$ にいる.

長さが 1000 歩のランダムウォークの軌跡はモノマーが 1000 つながった高分子のある配座 (conformation) と解釈することもできる.そうすると  $\Omega$  は (正方格子にはめ込まれているが) この高分子のすべての配座の集合と考えることができる.今のモデル ( $\Omega$ , P) の設定ではどのコンホメーションも同じくらい起こりやすい. コンホメーション  $\omega$  の末端間距離  $R = |r_{1000} - r_0|$  は $\omega$  に依るので  $R(\omega)$  と書こう. この高分子の差し渡しはだいたいどのくらいだろうか?  $R^2(\omega)$ の期待値 (平均自乗末端間距離)  $\langle R^2 \rangle$  は良い尺度だろう. 期待値の定義から

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{\omega} R^2(\omega) P(\omega)$$
 (3.31)

と書ける. こうして  $\omega$  に依存するどんな量の期待値もこのように書くことができる. 実際に は各コンホメーションはエネルギーが異なったりして実現しやすさにムラがある. そこでそ れも考えに入れてコンホメーション空間  $\Omega$  の上に高分子の研究により好都合な新たな確率重 み (確率測度) $P_E$  を設定した確率空間 ( $\Omega$ ,  $P_E$ ) で改めて実際の観測によりよく合う期待値

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{\omega} R^2(\omega) P_E(\omega)$$
 (3.32)

を考えることができる.この和は酔歩で考えると「経路」('path') についての和になっている.今考えているΩは離散的な空間だが長い高分子や酔歩を考える時は連続曲線の集合と考える方が都合が良くなったりする.そうすると上の和は「積分」を考えるべきだろう.こうして現れたのが経路積分 (path integral) である.

# 付録3A: 組み合わせの数<sup>76</sup>

すでにのべたように、初等的な確率の計算ではいろいろなものをならべたり組み合わせたり する場合の数を数えることがしばしば技術的核心になる.初等的統計力学でも要素的事象 (つまりミクロ状態)の総数を数えることがエントロピー<sup>77</sup>の計算の核心部分になる.いかに 数えるかがいわゆる組み合わせ理論 (combinatorics)の主要な話題である.

n 個の区別できる対象から (くりかえし選択なしに) 長さrの順序づけられた列 (順列) を作る方法の数: $_nP_r$ 

n個の区別できる対象があるとしよう. これからくりかえしを許さずにr個をつぎつぎに(つまり順序にも注意を払って)選んでいく方法はいくつあるだろうか? この数は $_{n}P_{r} \equiv P(n,r)$ と表記される.

この数のあらわな表現を得る方法は二つある:

(i) 第一の対象を選ぶ方法はn通りある. 第二の対象を選ぶ方法は,残りn-1から選ぶのだから,(n-1)通りある. ここで個々の対象が互いに区別できるということが重要である. この議論を続けて結局

$$P(n,r) = n \cdot (n-1) \cdots (n-r+1) = \frac{n!}{(n-r)!}$$
(3.33)

が得られる.上の式でn!はnの階乗(factorial)で $n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots (n-1) \cdot n$ と定義される.nの階乗はn 個の区別できる対象を一列に並べる方法の数である.

$$(n)_r \equiv n \cdot (n-1) \cdots (n-r+1) \tag{3.34}$$

という記号 (*n*の下降 *r*積, Pochhammer symbol) も使われる.

(ii) もう一つの方法は (3.33) の最右辺の解釈に基づく. 互いに区別できる対象を異なったモ ノマーだと考えこれから長さnのポリマーを作る.n! 個のことなったポリマーができる. こ こでこれらのポリマーをはじめのr 個のモノマーの並べ方(つまり,長さrの部分ポリマー) で分類すると何種類のポリマーがあるか?長さrの各部分ポリマーを長さnのポリマーにま だ使っていないモノマーを使って完成する方法は(n-r)!通りある.そこでn!/(n-r)!種類 に分類できることがわかる.

(i) の考え方から n 個の区別できる対象からくりかえし選択を許して r 個の対象を選ぶ方法の数は  $n^r$  であることがわかる. r をとめて n を大きくすると  $(n)_r/n^r \rightarrow 1$  であることが示せる. つまり母集団が大きくなればくりかえしを許すか許さないかなどということはどうでもよくなる (直感的に明らかなように).

<sup>&</sup>lt;sup>76</sup>W. Feller, An Intorduction to Probability Theory and Its Applications (Wiley, 1957) volume 1, Chapter II は有益である.

<sup>&</sup>lt;sup>77</sup>もちろんこの重要な量については後できちんと説明する.
n個の区別できる対象から (くりかえし選択なしに)r個の対象からなる組を選ぶ方法の数: $_{n}C_{r}$ 

すぐ上と同様対象が区別できるという条件のもとで,選ばれる r 個の対象の順序は無視する ことにする. つまり,次の質問に答えたい: n 個の区別できる対象からくりかえしなしに r 個 の対象を選んで部分集合を作るなら,いくつ異なった部分集合ができるか?

r個の対象を選ぶ順序を無視するのだから上の順列の場合 r! の場合が同一視されることに なるので答は

$${}_{n}C_{r} \equiv \binom{n}{r} \equiv \frac{{}_{n}P_{r}}{r!} = \frac{n!}{(n-r)!r!}$$
(3.35)

である. 以下の (3.38) から理由が明らかなように  $\binom{n}{r}$  を二項係数 (binomial coefficient) とよぶ.

練習 1. 次の等式を確かめよう. これらは組み合わせ論的な議論で自然に出せる等式である. その議論を工夫してみよう.

$${}_{n}P_{r} = \left(\begin{array}{c}n\\r\end{array}\right) \cdot {}_{r}P_{r}, \tag{3.36}$$

$$\begin{pmatrix} n \\ r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n-1 \\ r-1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} n-1 \\ r \end{pmatrix}.$$
(3.37)

練習 2. 二次元正方格子  $\mathbb{Z}^2$  で原点を出発して格子点 (x, y) に到達するような最小歩数の酔歩の数は  $\binom{x+y}{x}$  である.

二項定理 (binomial theorem)

x + y の n 乗を考えよう. これは次のような二項展開の公式 にまとめられる:

$$(x+y)^{n} = \sum_{r=0}^{n} \binom{n}{r} x^{n-r} y^{r}.$$
(3.38)

どうしてこうなるかは次のように考えるとわかりやすい: (x + y)のn乗をまともに書き下す:

$$\overbrace{(x+y)(x+y)(x+y)\cdots(x+y)\cdots(x+y)}^{n}.$$
(3.39)

たとえば, 展開で出て来る  $x^2y^{n-2}$  をとりあげる. この項を上の掛け算の式から出すには n 個の (x + y) から二つ x を選ばなくてはいけない. これには  $\binom{n}{2}$  だけのやりかたがあるので, この項にかかる係数は  $\binom{n}{2}$  でなくてはならない.

二項係数を勝手な複素数 α に対して

$$\binom{\alpha}{k} = \frac{\alpha(\alpha-1)\dots(\alpha-k+1)}{k!} = \frac{(\alpha)_k}{k!}$$
(3.40)

と定義すると二項定理は(一般には無限級数として;二項級数 binomial series と呼ばれる)

$$(1+x)^{\alpha} = \sum_{k=0}^{\infty} {\alpha \choose k} x^k = 1 + \alpha x + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2} x^2 + \cdots$$
(3.41)

のように拡張できる.この最も簡単な証明はx = 0の周りに Taylor 展開することだ.この等式が形式的に成立することを最初に見抜いたのは Newton である.

多項係数 (multinomial theorem)

k種類の異なった粒子があるとしよう. 第i種は $q_i$ 個だけ粒子がある. 同一種類の粒子は互い に区別できないものとする. 粒子数の総計は $n \equiv \sum_{i=1}^{k} q_i$ だ. これらの粒子を一次元の鎖に ならべるとするといくつ異なった鎖ができるか?

もしもすべての粒子が区別可能であるとするともちろん n! だけ異なった並べ方がある.しかし,同一種の粒子達を区別できないのでそれらを並べかえても異なった並べ方にはならない.つまり,第 i 粒子については因子 q<sub>i</sub>! だけ数えすぎていることになる.これはすべての種類について別々に成り立つ話だから,正しい場合の数は

$$\frac{n!}{q_1!q_2!\cdots q_{k-1}!q_k!}.$$
(3.42)

これを多項係数 (multinomial coefficient) という. その心は以下の定理から明らか.

多項定理 (multinomial theorem)

変数の数が2よりも多い場合への(3.38)の一般化は次の多項展開である. これは二項展開の 説明と同じく(3.39)のようにあらわに積を書き下して(3.42)を見ればわかる:

$$(x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_m)^n = \sum_{q_1 + q_2 + \dots + q_m = n, q_i \ge 0} \frac{n!}{q_1! q_2! \cdots q_m!} x_1^{q_1} x_2^{q_2} \cdots x_m^{q_m}.$$
 (3.43)

n個の区別できない対象をr個の区別できる箱に入れる場合の数

区別できないn個の対象をr個の区別できる容器に分配したい.何通りのやり方があるだろうか?(もちろん空の容器が残っていい)

容器は区別できるのでそれをある特定の順序にならべそこに区別できない粒子をばらまく (図 3.5). 図 3.5 から見て、この問題は n 個の区別できないボールと r - 1 個の区別できない



図 3.5: 区別できない粒子の区別できる容器への配分

棒をならべる問題と等価である.そこで (3.42) あるいは (3.35) が適用できて,答は

$$\frac{(n+r-1)!}{n!(r-1)!} = \binom{n+r-1}{n}$$
(3.44)

この問題はr個の区別できる対象から繰り返しを許してn個選んで集合を作る問題でも ある.何通りのn個の取り方があるか?区別できる対象を箱と考え,それが何回選ばれる かボールを入れて投票する.投票総数はnであると考えれば図3.5の黒丸がその対象が選ば れる数である.この文脈では組み合わせの数は第2種の二項係数 (the binomial coefficient of the second kind)と呼ばれて次の記号で書かれる:

$$\left( \left( \begin{array}{c} r\\ n \end{array} \right) \right) = \frac{(n+r-1)!}{n!(r-1)!}.$$
(3.45)

もしも, $r \gg n$ ならば繰り返しを許すかどうかなど殆どどうでも良くなるだろうから

$$\left( \left( \begin{array}{c} r\\n \end{array} \right) \right) = \left( \begin{array}{c} n+r\\n \end{array} \right) \simeq \left( \begin{array}{c} r\\n \end{array} \right). \tag{3.46}$$

上の右二つの表現の差は *r<sup>n-1</sup> のオーダ*で対数をとったり比を考えるときには気にしなくて いい.

第2種の二項係数については

$$(1-x)^{-r} = \sum_{n=0}^{\infty} \left( \left( \begin{array}{c} r\\ n \end{array} \right) \right) x^n \tag{3.47}$$

が成立する.78 これを示すには上に出てきた二項級数

$$(1-x)^{-r} = \sum_{n=0}^{\infty} {\binom{-r}{n}} (-x)^n \tag{3.48}$$

と二項係数のあらわな計算を使う:

$$\binom{-r}{n} = \frac{(-r)(-r-1)(-r-2)\cdots}{(-r-n)(-r-n-1)(-r-n-2)\cdots n!} = \frac{(-r)(-r-1)\cdots(-r-n+1)}{n!}$$
(3.49)

$$= (-1)^{n} \frac{(r+n-1)!}{n!} = (-1)^{n} \frac{(r+n-1)!}{(r-1)!} = (-1)^{n} \left( \left( \begin{array}{c} r\\ n \end{array} \right) \right)$$
(3.50)

では上の問題で粒子が区別できるとするとどれだけの配分の仕方があるだろうか?第一の 粒子は r 個の容器のどれかに入れられる.第二,第三,…の粒子についても同様だから,答は r<sup>n</sup> である.

まだ二つの場合が考えられる:

(i) *n* 個の粒子は区別できるが, *r* 個の容器は区別できない場合は何種類の分配が可能か? [こ れはやさしい]

(ii) n 個の粒子もr 個の容器も区別できない場合は何種類の分配が可能か? [これは簡単ではない. この問題は正整数 n をr 個の正整数の和としていく通りに書けるかという問題 (自然数の分割問題) である. http://en.wikipedia.org/wiki/Partition\_(number\_theory)参照.]

練習 2. n 個の区別できるボールを n 個の区別できる箱に入れるやり方は幾通りあるか?

練習 3. n 個の区別できるボールをn 個の区別できる箱に入れてちょうど一つの箱だけ空に なるような入れ方は幾通りあるか?  $[\binom{n}{2}n!]$ 

練習 4.4人の作業員と彼らが作った4個の欠陥製品がある.ある特定の作業員が三つの欠陥 製品を製造した確率はいかほどか?どの作業員も同じ程度の技能の持ち主と仮定する.

攪乱順列 (Derangement)

攪乱順列 (完全順列ともいう) は対象を並べかえるとき、どれももといた場所にはいないよう な並べかえのことである [http://en.wikipedia.org/wiki/Derangement]. n 個の区別でき る対象の攪乱順列の数を  $D_n$  とすると  $n \ge 3$  について次の漸化式が成り立つ:

$$D_n = (n-1)D_{n-1} + (n-1)D_{n-2}.$$
(3.51)

 $D_1 = 0, D_2 = 1 \text{ cbs}. \text{ chb}$ 

$$\frac{1}{n!}D_n = \sum_{k=2}^n (-1)^k \frac{1}{k!} = \frac{1}{2!} - \frac{1}{3!} + \frac{1}{4!} - \dots + (-1)^n \frac{1}{n!}$$
(3.52)

<sup>&</sup>lt;sup>78</sup>もっといろいろ J. Konvalina, "A Unified Interpretation of the Binomial Coefficients, the Stirling Numbers, and the Gaussian Coefficients," Am. Math. Month. **107**, 901 (2000) にある.

## 第3講. 確率入門

が得られる. これは大きなnで1/eに収束する.

**3-1**.

(1) 六面のサイコロが公平であるとして次のどっちの確率がより大きいか?

(a) 4個のサイコロを同時に振って少なくとも一つの1が出る.

(b) 2個のサイコロを同時に 25回振って少なくとも一回同時に両方のサイコロが 1を出す.

(2) 仔猫が二匹いる. 少なくとも一匹は雄だと教えられた. 二匹とも雄である確率はどれほどか? (生まれる仔猫の性比は1対1と仮定する.)

(3) 5 つの箱 A-E があり,そのひとつに百万円入っている. 君はどれかひとつの箱をまず選ぶようにいわれる. 君がひとつ選んだあとでこのゲームの司会者は残りの箱のうち三つを開け放ってそれらがすべて空であることを見せてくれる. そのあとで司会者は君に 25 万円払うならば君は選んだ箱を変えていいと言う. どうするのがいいだろうか (できるだけお金儲けしたいとして)? そしてそのときの君の獲得金額の期待値は?

#### 答.

(1)

(a) '少なくとも一つ' の否定は '全然ない' だから,  $p \in 4$  個のサイコロを同時に振って一つも 1 がでない確率とすると1-pが答であるに違いない ( $P(A) = 1 - P(A^c)$ ). よって,  $1 - (5/6)^4 = 0.5177$ .

(b) たいへんよく (a) に似ている. 二つのサイコロを同時に投げたとき同時に1がでない確率 はどっちも1であることの余事象だからその確率は1-1/36 = 35/36だ.そこで (b) の余事象 (つまり 25 回投げて同時に1が出ることは絶対にない) の確率を p とするとそれは  $(35/36)^{25}$ だから  $1 - (35/36)^{25} = 0.5055$ .事象 (a) の方がちょっと起こりやすいことが分かった.

賭け事の好きなフランスの貴族 Chevalier de Méré は (もちろん, 純経験的に) (a) の確率の 方が (b) で 25 回でなく 24 回投げる場合 (この場合の確率は 0.4914 つまり 5% ほど上の問題 の場合より小さい) よりも大きいと感じていたがこれを証明するには彼の数学力は十分でな かったので彼はこれを Pascal に聞いた. Paskal は de Méré が正しいことを証明した.<sup>79</sup> 上の 問題では 25 回振る場合でもまだ (a) の方がより起こりやすいことが分かった.

(2) 仔猫が二匹いると (仔猫は区別できることをちゃんと考えに入れること), そのオスメス の組み合わせは mm, mf, fm, ff の 4 通りあるが, この中の 3 つ mm, mf, fm のどれかが実際に 起こったことを教えられている. これらはどれも同じくらい起こりやすいので確率 1/3 でも う一匹も雄だ.

(3) もしも君が君の撰訳を変えなければ期待金額は百万円×(1/5) = 20万円だ.

残りの4つの箱のどれかに賞金が入っている確率は4/5である.司会者はそのうちの3つ に賞金が入ってないと見せてくれたのだから,残りの一つに賞金が入っている確率は4/5で ある.つまり,撰択を変えることにすると獲得金額の期待値は80万円になる.これなら25万 円払っても撰択を変えるだけのことはある.25万円払っても55万円は期待できる.

この例では新たに知った情報が条件を変えることに注意. 変わった条件下で君は確信の程

<sup>&</sup>lt;sup>79</sup>基本的に Wikipedia による.

第3講. 確率入門

度を再調節すべきなのだ.

いま述べた解では (この種の問題でふつう仮定されるように) 司会者はどこに賞金がある かは知っているとしている. もしも司会者も知らなかったらどうなるか? この仮定は不自然 だから,風で三つの箱の蓋が取れて中が見えたまたまそこに賞金はなかったと仮定しよう. こ の場合君はどうするのがいいか? この場合たまたま三つの箱がランダムに選ばれたときに空 であるという条件下で考えると,君がはじめに選んだ箱に賞金が入っているときには4通り 開き方があるのに対して入っていないときには一通りしかない.つまり,撰択を変えても得 はない. 特に変更料をとられるのでもとのままがずっと得である.

J. Rosenhouse, *The Monty Hall Problem* (Oxford, 2009) には似たような問題がいろいろ 並んでいておもしろい.

3-2. 400人の学生が試験を受けている. ある教授は誰がカンニングをしているか調べるため にまちがった答えのありそうにない一致に目をつけた. ある一組の学生が完全に一致した間 違いを犯しそのような一致の確率は10<sup>-5</sup>よりも小さいことを教授は論証した. そこで彼はこ の2人の少なくとも一方がカンニングをしたと結論した. この教授は理性的判断をしたと言 えるだろうか?

答.

学生のペアの数は $\binom{400}{2} = 200 \times 399 = 79800 \simeq 80000$ だから,平均するといつでも 0.8 ペア にこの一致が見られることになる.つまり,誰もカンニングしていなくても一組の学生がだ いたいいつも捕まることになる.この教授(実在する)は思慮が足りない.

たくさんの統計的に独立なサンプルがあるとき(ゲノム統計などではしょっちゅう起こる; たとえばわれわれは2万近い遺伝子を持っているのだから),「偽陽性」(false positive)の危険はきわめて大きい.これを避けるためにいろいろな方法が考案されているが最も単純なのはBonferroni補正といわれるものである.これがなんだか調べてみるといい.

**3-3** 特別な工夫をしないで硬貨を 1,000 回投げたところ表が 632 回出た.この硬貨はまともか?

3. 三っつの事象がある.それぞれ二つずつはペアとして統計的に独立である. $P(A \cap B \cap C) = P(A)P(B)P(C)$ は成り立つか?

**3.** [Simpson's paradox]

3. Bayes' theorem

# 第4講 大数の法則

まとめ

\*同一のオブザーバブルを多数回くりかえし測定して結果を平均すればするほど小さい誤差 でその値を推定することができる(大数の法則).

\*大数の法則を使って(自然科学に出てくるような)確率は経験的に観測することができる. \*大数の法則を使って高次元積分などを近似的に計算することができる(Monte Carlo 法に よる数値積分). 乱数の威力を感じるべきである.

#### キーワード

Chebyshev の不等式,大数の法則

これだけは

\* 大数の法則が尤もらしいことを理解すること. もちろんちゃんとした証明がきちんと追え ることは望ましいが.

\* 大数の法則は確率の測定可能性を意味するから経験科学にとって枢要な数学的命題だと いうことを認識しよう.

\* 大数の法則をもとにしてどのくらいのサンプル数が統計的推測や計算に必要か見積もれ るように.

図 3.3 で考えた問題をもう一度見よう.  $\chi_A$  は図形 A の定義関数とする. 点を正方形の上に均一に撒布することにして, 第 i 点 (その位置ベクトルを  $x_i$  と書くことにしよう) が A に載っていれば  $\chi_A$  は 1, そうでなければ, 0. N 点をばらまくとき  $\chi_A$  が 1 であるような点の数を  $N_1$  とすれば  $N_1/N$  は面積に近く, それは点が図形 A の上に落ちる確率にも近いだろう. つまりわれわれは N を十分大きくすれば

$$\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\chi_A(x_i) \to E(\chi_A) = P(A) \tag{4.1}$$

となることを期待する.実際にこの期待が正しいことが確率論で最も重要な定理,大数の法則,で保証される.

質問. 公正な硬貨 (fair coin) があるとする. それを 10 回投げて 6 回以上表が出るのと 100 回 投げて 55 回以上表が出るのはどっちがより起こりそうか?□

 $X_n$ を公正な硬貨をn回目に投げたときに表が出る事象の定義関数とする(つまり,n回目

の結果が表なら $X_n = 1$ , そうでなければ 0). そうすると,

$$\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}X_n \to \frac{1}{2} \tag{4.2}$$

となることを期待したい. Jakob Bernoulli (1654-1705) はこれを証明した (図 4.1).<sup>80</sup>



図 4.1: 左: 大数の法則の絵解き、N 回硬貨を投げたときの表のパーセントがプロットされている [http://www.mathaholic.com/?tag=law-of-large-numbers による. "Why casinos don't lose money"と いうこの記事を推薦する]. 右: Jacob Bernoulli (1654-1705) が大数の法則を証明した (彼の死後 1713 年に出版 された) [1994 に発行されたスイスの切手].

大数の法則の最も重要な点は確率を(漸近的にせよ)測定可能にすることである.第3講で 事象 A の確率 P(A) をその事象が起こることへのわれわれの確信の程度であるとして導入し たが、その確信の程度が現実的かどうか多くの場合に経験的に調べることができるのである. われわれの直観的あるいは情動的判断はわれわれの神経系の作用であり、その神経系は少な くとも過去 10億年にわたる進化の賜物であるということを忘れてはいけない.その結果、わ れわれの主観的判断といえどもしばしば客観的世界と整合的なのである.

次のサイトは大数の法則がどんな風に成り立つか経験させてくれる: http://demonstrations.wolfram.com/IllustratingTheLawOfLargeNumbers/ 収束は決して速くないということが実感できるだろう.

大数の法則 (LLN) の正確な表現は次の通り:

 ${X_i}$ は統計的に独立だが同一の分布にしたがう (independently and identically distributed しばしば iid と略される) 確率変数の集合であるとする.  $X_i$  の分布があまりに広がっていな いならば  $(E(|X_1|) < \infty$  ならば; 分散  $V(X_1)$  が有限ならばこれは成り立つ<sup>81</sup>), このときどん

<sup>&</sup>lt;sup>80</sup>彼の遺著 Art Conjectandi (1713) にあるそうである. eを導入したのも彼である. 2013 年は 300 年記念の年 でありアメリカ数学会から記念の総説が出ている: M. Denker, "Tercentennial anniversary of Bernoulli's law of large numbers," Bull. Amer. Math. Soc., **50**, 373 (2013). 推薦するが, 相当のことを知ってないと楽しめな い. 気体運動論ですでに出てきた Daniel Bernoulli は Jakob の甥.

 $<sup>^{81}</sup>$ すべての $X_n$ が同じ確率法則にしたがうので $X_1$ を右代表に使える. そこで $E(X_1)$ などが以下に現れるのである.

なに小さな正数 € をとっても

$$\lim_{N \to \infty} P\left( \left| \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} X_n - E(X_1) \right| > \epsilon \right) = 0$$
(4.3)

が成立する.

大数の法則は次のようにも書ける:82

$$\sum_{n=1}^{N} X_n = NE(X_1) + o[N].$$
(4.4)

(4.3) は次のように解釈する: N 回実験を繰り返して経験期待値 (empirical expectation value) $(1/N) \sum_{n=1}^{N} x_n$  を観測するものとする. この一連の N 個の実験の組をひとつの測定と考え, そのような一連の測定を何度もくり返すことを想像しよう (図 4.1 左の曲線の一つ一つ がこの意味の一つの実験に当たる). このとき (4.3) は次のことを意味する: 一連の測定から得 られる経験期待値が真の期待値から  $\epsilon$  ずれる確率は N を大きくすればどんどん小さくなる.

注意: 部分和  $S_N$  から経験期待値  $S_N/N$  を作るとして, もしもこれが真の期待値  $E(X_1)$  よりも 大きくなったとしよう. そうすると君は近い将来この「ずれ」を補償するように X の値の小 さいものが多く観測されると期待するかも知れない. これが有名な賭博者の誤謬 (gambler's fallacy) である. それについて, 特にその心理学的側面については次を参照:

http://en.wikipedia.org/wiki/Gambler's\_fallacy

前の節の註の中で紹介した Hand の The Improbability Principle にもいい説明がある (p49 の あたり).□

以下では分散が有限という条件のもとで大数の法則を証明する.本書では数学的命題の完 壁な証明はほとんど与えないが、大数の法則だけは統計力学がよって立つ基本定理なのでま ともに証明する.しかし,証明は成り立つことが納得いってからするものだ.そこで証明す る前に、大数の法則が何でもっともらしいか理解することにしよう.

経験期待値  $S_N/N$  は真の期待値  $E(X_1)$  のまわりにゆらぐだろう. その大きさは経験期待値の分散で見積もれるだろう (次の計算では  $V(cX) = c^2V(X)$  であることと '加法性' (3.29) に注目):

$$V\left(\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}X_{n}\right) = \frac{1}{N^{2}}V\left(\sum_{n=1}^{N}X_{n}\right) = \frac{1}{N^{2}}\sum_{n=1}^{N}V(X_{n}) = \frac{1}{N}V(X_{1}).$$
(4.5)

つまり, N を大きくすればするほど  $S_N/N$  は  $E(X_1)$  のまわりに固く集まるようになるのだ. これが大数の法則のエッセンスである.次のサイトはこれを目に見せてくれる:

 $\tt http://demonstrations.wolfram.com/ChebyshevsInequalityAndTheWeakLawOfLargeNumbersForIidTwoVect/$ 

<sup>&</sup>lt;sup>82</sup>本当はこっちの方は大数の強法則といわれてもっと強力な定理なのだが、統計物理に出て来る例では、上に 述べた大数の法則(詳しくは弱大数の法則とよばれる)の成り立つときはいつも強法則も成り立っているよう であるのでこのコースでは区別しない.強大数の法則の最も能率のよい証明は H. McKean, "Probability, The classical limit theorems" (Cambridge University Press, 2014)の2.1節であろう.

大数の法則のまともな証明<sup>83</sup>のカギは Chebyshev の不等式 (Chebyshev's inequality) である:

$$a^{2}P(|X - E(X)| \ge a) \le V(X).$$
(4.6)

その証明は次の通り (簡単のため *X* からその期待値をさっ引いて X - E(X) をあらためて *X* と考えることにして E(X) をいちいち書かないことにする).<sup>84</sup> 図 4.2 に証明の絵解きがある.



図 4.2: (4.9) の絵解き. 密度分布関数 f を導入すると (4.9) は次のようになる:  $V(X) = \int X^2 f(X) dX \ge \int_{|X| \ge a} X^2 f(X) dX \ge a^2 \int_{|X| \ge a} f(X) dX = a^2 P(|X| \ge a)$ . これらの式に出て来る積分は灰色の面積の計算に相当する. よって, 不等式は図から直ちにわかる.

まず,分散の定義式から出発する:

$$V(X) = \int X^2 dP(\omega). \tag{4.7}$$

ここで積分域は X の値域全体である. |X| < a の部分を積分から除外しよう. 除かれた部分 のもとの積分への寄与は正だからもちろん

$$\int X^2 dP(\omega) \ge \int_{|X|\ge a} X^2 dP(\omega) \tag{4.8}$$

である. この積分域では  $|X| \ge a$  つまり  $X^2 \ge a^2$  なので, 明らかに

$$\int_{|X| \ge a} X^2 dP(\omega) \ge \int_{|X| \ge a} a^2 dP(\omega) = a^2 \int_{|X| \ge a} dP(\omega).$$
(4.9)

これから

$$V(X) \ge a^2 P(|X| \ge a) \tag{4.10}$$

がわかる.  $X \sqcup E(X)$  だけずらしたものだったからこれが Chebyshev の不等式 (4.6) そのものである.

 $<sup>^{83}</sup>$ ここでは大数の法則を少し強い条件  $V(X) < \infty$ の下でしめす.本来の  $E(|X_1|) < \infty$ の条件下での証明はこう簡単ではない.

<sup>&</sup>lt;sup>84</sup>あるいは、どんな定数 a に対しても V(X) = V(X - a) であることを使う; 分布の広がりは分布の場所をず らしても変わらないはずだからこれは当然である.

Chebyshev の不等式 (4.6) を経験期待値  $(1/N) \sum X_n$  に使いたい. (4.6) に現れる諸量を置 きかえて  $(X \to (1/N) \sum X_n, a \to \epsilon)$  (4.5) を使うと

$$P\left(\left|\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}X_n - E(X_1)\right| \ge \epsilon\right) \le \frac{V(X_1)}{\epsilon^2 N}$$

$$(4.11)$$

が得られる.  $N \rightarrow \infty$  をとれば大数の法則が得られる.

今証明した大数の法則の結果である (4.1) を使えば, 事象の確率が測定できることをここ で見ておこう. 硬貨が公正であることを確認するには何回ぐらい投げないといけないか? Nを硬貨を投げる全回数,  $N_H$  はそのうち表が出た回数であるとすると, 表の出る経験確率は  $N_H/N$  である.  $N_H/N$  の期待値は表の出る確率  $p_H$  である.  $X_i$  が第 i 回目に表が出る事象の 定義関数ならばその期待値は  $p_H$  であり,  $N_H = \sum_i X_i$  である.  $V (\leq 1/4)$  を  $X_i$  の分散であ るとする. そうすると Chebyshev の不等式 (4.11) から

$$P\left(\left|\frac{N_H}{N} - p_H\right| \ge \epsilon\right) \le \frac{V}{\epsilon^2 N}.$$
(4.12)

が得られる. 硬貨がいびつであるほどそれを検知するのは容易になる  $(V = p_H - p_H^2$  だから), とは言え, 10%程度の不公正さをきちんと調べるのはそう楽ではないことがわかる.

注意:大数の法則を使えば確率が漸近的に測定できるとは言ったが,実際の場面では定理の 前提条件,個々の測定値が独立かつ同法則に従うという条件を忘れてはいけない.独立性は 無関係なサンプルをするということで実現は比較的容易かもしれないが「同法則に従う」と いうことはそう簡単ではないのだ.特に生物関係のデータなどたとえ同じクローン個体群と いえども育ちが同じでなかったり(生き物だから)その日の気分でも測定量が従う分布の法則 性は大きく変わりうる.だから無条件にサンプル数がある程度大きいからよいと思うのは危 ない.

最後に、高次元の定積分を数値的に評価するモンテカルロ積分法 (the Monte-Carlo integration method)) を大数の法則の応用としてみておこう.次の 1000 次元定積分の値が知りたい:

$$I = \int_0^1 dx_1 \cdots \int_0^1 dx_{1000} f(x_1, \cdots, x_{1000}).$$
(4.13)

たとえば, 各座標の値を二点だけサンプルするとしても $2^{1000} \sim 10^{300}$ 個の点が要ることになって全く実用にならない.

この積分の計算は f を 1000 次元単位超立方体の上で平均することと解釈できる:

$$I = \frac{\int_0^1 dx_1 \cdots \int_0^1 dx_{1000} f(x_1, \cdots, x_{1000})}{\int_0^1 dx_1 \cdots \int_0^1 dx_{1000}}.$$
(4.14)

そこで超立方体から点 $r_n$ をサンプルして

$$I = \lim_{N \to \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} f(\boldsymbol{r}_n)$$
(4.15)

というふうに計算できるはずである. この積分を誤差  $10^{-2}$ の程度で見積もりたい. しかし, 方法は確率的だから不幸にも誤差がこれより大きくなるということも何回の計算にいっぺん かは許容しなくてはいけない. 1000回に一度くらいは誤差が  $10^{-2}$ より大きくなることを我 慢しよう. 何点があれば十分だろうか?<sup>85</sup> 答えは (4.11) からすぐわかる:  $V(f(X_1))10^7$ であ る. ここで f の分散は max  $|f|^2$ のオーダであり定数だから重要な量ではない. これを上に出 てきた  $10^{300}$ と較べてみよ. 乱数の威力がわかるだろう. 以上がモンテカルロ積分法の原理で ある. この方法では計算コストが積分の次元に全くよらないことに注目.

この収束がどのくらい速いか遅いかは円板に点をばらまくことでπがどのくらいの精度で もとまるかから実感できるかもしれない:

http://demonstrations.wolfram.com/MonteCarloEstimateForPi/

<sup>&</sup>lt;sup>85</sup>ここで不等式を使っているから,得られた見積もりは十分安全な N であり,実際にはこれより少なくていい.

50

**4-1**. 次の 1200 次元積分を計算したい:

$$I = \int_{-1/2}^{1/2} dx_1 \cdots \int_{-1/2}^{1/2} dx_{1200} \frac{x_1^6 + \cdots + x_{1200}^6}{1 + x_1^4 + \cdots + x_{1200}^4}.$$
 (4.16)

解析的に計算するのは問題外だろうし,正直な区分積分法もあまり有効とは見えないので,*I* を (この節で説明した) 確率的な手段で見積もることにしよう.*I* の近似値を ±0.01 で見積も りたい.使う方法は確率的だからこの精度を 100%確実に実現するというわけにはいかない. そこでこの見積もりを実行するとき 1000 回に一回はうまく行かない (誤差が 0.01 の範囲に おさまらない) ことを許容することとしよう.これを実現するには何点くらいサンプルすれ ば十分か?

答.この積分は次の関数

$$f = \frac{x_1^6 + \dots + x_{1200}^6}{1 + x_1^4 + \dots + x_{1200}^4}$$

の 1200 次元単位立方体上での積分である. つまり, f のこの単位立方体上での期待値を計算 すればいい. Chebyshev の不等式をつかって, 望ましくないことが生じる確率を上から抑え ることができる:

$$P\left(\left|\frac{1}{N}\sum f(X_N) - I\right| > 0.01\right) < \frac{V(f)}{N(0.01)^2}$$

この上からの限界が1/1000より小さければ十分なサンプル数の見積もりが可能になる. そ こで

$$\frac{V(f)}{N(0.01)^2} \le 10^{-3} \Rightarrow N > V(f)10^7$$
(4.17)

を要求しよう. V(f)を見積もらなくてはならない. かなり雑に考えて

$$V(f) = E(f^2) - E(f)^2 < E(f^2) < \max f^2$$

であることはすぐ分かる. [-1/2, 1/2]では  $x^6 \le x^4/4$  だから

$$\max f = \frac{x_1^6 + \dots + x_{1200}^6}{1 + x_1^4 + \dots + x_{1200}^4} \le \frac{1}{4} \frac{x_1^4 + \dots + x_{1200}^4}{1 + x_1^4 + \dots + x_{1200}^4} < \frac{1}{4}.$$

この見積もりによれば N = 10<sup>7</sup>/16 = 625,000 なら十分安全だ.<sup>86</sup>

これで悪くないが *f* を見積もるのにも大数の法則を使うことができる  $(1/\sqrt{1200} = 0.03$  は  $^{86}(\max f \ o \psi \cup f \ e \delta \cup f = 0$ ) 原点で *f* = 0 であり *f* は原点から遠ざかるほど増加するように見えるから *f* は立方体の角で最大になると推測できる. つまり,

$$f(\pm 1/2, \cdots, \pm 1/2) = \frac{1200/2^6}{1+1200/2^4} = 75/307 = 0.24671$$

と見積もれるだろう. この推測が正しいことは f が上の値よりこの立方体上で大きくならないことが示せば示 せる:

$$\max f \le \frac{1}{4} \frac{\sum_{i} x_{i}^{4}}{1 + \sum_{i} x_{i}^{4}} = \frac{1}{4} \frac{1 + \sum_{i} x_{i}^{4} - 1}{1 + \sum_{i} x_{i}^{4}} = \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{1}{1 + \sum_{i} x_{i}^{4}} \right) \le \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{1}{1 + 1200/16} \right) = \frac{75}{307}$$

証終.

十分小さいから):  $f = (1200/7 \cdot 2^6)/(1 + 1200/5 \cdot 2^4) = 75/446 \sim 1/6$  がたいていの場合成り 立つ. ということは V(f) は実は 1/16 よりずっと小さいということだ.

4-2. 二つのエネルギー状態 A, B を取りうる粒子が N 個ある. 状態 A は状態 B よりもおお よそ  $U = 0.2k_BT$  だけポテンシャルエネルギーが高い. 状態 A の相対占有数  $(N_A/N)$  の一回 の測定でこの U を (相対誤差) 1%の精度で決めるには温度 T の平衡状態で何粒子 N あれば いいか? [この問題では測定値が誤差範囲内に収まらない場合も何度か測定すれば確率的に 起こり得るのでそれについての条件を君は適当に採用しなくてはいけない).

答.

確率  $p_A = N_A/N$  を測定したいのだからこれは大数の法則の問題である. だいたい  $N_A/N_B = e^{-U/k_BT} \simeq e^{-0.2} = 0.8187$  であることを知っている (Boltzmann 係数の話で後で出てくる; ここではこれを認めておこう) ので, おおよそ

$$p_A = 1/(1 + e^{\beta U}) \simeq 0.45$$
 (4.18)

である.  $P_A$ がAの真の確率ならば $p_A$ の分散を $V(p_A)$ と書くとき大数の法則は任意の  $\epsilon$  (> 0) について

$$P(|p_A - P_A| > \epsilon) < \frac{V(p_A)}{\epsilon^2 N}$$

$$(4.19)$$

であることを教えてくれる. ただし,  $V(p_A) = P_A(1 - P_A) \simeq p_A(1 - p_A) = 0.248$  である. の相対誤差は 1% (つまり  $\Delta U/U \sim 0.01$ ) なので許容誤差は

$$|\Delta p_A| = p_A^2 e^{\beta U} \beta U(\Delta U/U) = 0.45^2 \times e^{0.2} \times 0.2 \times 0.01 = 0.000494$$
(4.20)

したがって,  $\epsilon = 0.0005$  が要求される.

$$\frac{V(p_A)}{\epsilon^2 N} = \frac{0.248}{(0.0005)^2 N} \tag{4.21}$$

なので,1000観測中一回くらいは誤差が大きすぎてもしょうがないと諦めるとすれば

$$N > 248/(0.0005)^2 = 1. \times 10^9.$$
(4.22)

4.3 分散が大きいいと話にならない. Cauchy 分布の場合.

## 第5講 Maxwell分布

### まとめ

- \* 粒子の平衡速度分布を記述する  $Maxwell 分布 \propto e^{-mv^2/2k_BT}$ を'導く'.
- \* Gauss 積分の計算法を学ぶ.
- \* Boltzmann 因子  $e^{-\beta U}$ を導き、それをもとにまた Maxwell 分布を導く.

キーワード

密度分布関数, Maxwell 分布, Boltzmann 因子, Gauss 積分

これだけは

\* (密度)分布関数の使い方(期待値の計算). 確率の計算のために定義関数をどう使うか理解 する.

- \* 直観的に Boltzmann 因子が使える.
- \* 気体中での分子の速さは音速の程度であることが説明できる.

気体運動論を定量的にするには粒子の速度の分布についてもっと詳しいことを知る必要が ある. 粒子の速度は連続的に変化する量なので速度が厳密にvに等しい確率は明らかにゼロ である. 今のわれわれに興味がある状況は標本空間 $\Omega = \{v | v_x, v_y, v_z \in \mathbb{R}\} = \mathbb{R}^{387}$ で記述さ れるので,  $\Omega$  の上の'確率測度'P(規格化された体積あるいは重みのようなもの)<sup>88</sup>として速 度の分布を記述しなくてはならない. そこで今回はまず一般的に連続的な分布を表現する方 法を整理しておこう.

いま考えている状況では、速度空間の中の部分集合 (生じうることの集合、つまり事象である) Aの実際の (3次元ベクトル空間での) 体積<sup>89</sup>がゼロに行く極限で  $P(A) \rightarrow 0$ なので<sup>90</sup>確率 密度 (probability density) が定義できる (図 5.1 参照)<sup>91</sup>:

$$f(\boldsymbol{v}) = \frac{P(d\tau(\boldsymbol{v}))}{d\tau(\boldsymbol{v})}.$$
(5.1)

上の式で、 $d\tau(v)$ は $\Omega$ の (vに位置する)体積要素であるが(図 5.1 参照),簡単のために,体 積要素に含まれる点の集合とその体積(分子に出ている方)を同じ記号で書いている.この空

<sup>&</sup>lt;sup>873</sup>次元実ベクトル空間

<sup>&</sup>lt;sup>88</sup>'確率測度'というような言葉が出てきても驚くほどのことはない.前講で説明したように直感的に1に規格化された質量分布のようなものだと思っていればいい.

<sup>&</sup>lt;sup>89</sup>数学者が Lebesgue 測度とよぶものである.

<sup>&</sup>lt;sup>90</sup>確率測度 P は絶対連続 (absolutely continuous) である、と数学者はいう.

<sup>&</sup>lt;sup>91</sup>これはまさに微分のようなものなので  $d\tau$  を使うことは理にかなっているのである. 測度論で (5.1) は Radon-Nikodym 微分 (Radon-Nikodym derivative) とよばれるもの.

間は $v_x, v_y, v_z$ を座標とする三次元空間なので体積要素 $d\tau(v)$ は $d^3v = dv_x dv_y dv_z$ と書くこと もできる.事象 *A* の確率は

$$P(A) = \int_{A} d^{3}\boldsymbol{v} f(\boldsymbol{v})$$
(5.2)

のように計算される. しばしば, f は密度分布関数 (density distribution functions) と呼ばれる.



図 5.1: 速度空間の体積要素 dτ と密度分布関数 f

Maxwell は "Illustrations of the dynamical theory of gases" (1860) で平衡状態の気体粒子 の速度の密度分布関数 f(v) を導入した. 平衡状態とはなにか? ここでは箱に入れられて孤 立した気体が、準備されてから長い時間たった後に到達する状態のことだ. 中に流れはない し、系は空間的に一様で時間変化もない (巨視的に観測するならば).

彼の論理を追ってみよう.彼は平衡状態にある気体を構成している粒子の速度の直交成分 は統計的に独立であると仮定した.さらに空間の等方性(isotropy)—どんな方向も統計的に 同じである—も仮定した.そこで速度の密度分布関数 f は各速度成分の統計的独立性と等方 性から適当な関数 ψ をとって

$$f(\boldsymbol{v}) = \psi(v_x^2)\psi(v_y^2)\psi(v_z^2) \tag{5.3}$$

の形に書けると仮定していい. 分布の等方性から f(v) は  $v^2 \equiv |v|^2$ の関数だから  $f(v) = F(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$ と書いて (5.3) は

$$F(x+y+z) = \psi(x)\psi(y)\psi(z) \tag{5.4}$$

と書き直せる.

Maxwellのオリジナルでは出て来る関数の微分可能性なども仮定したが、ここでは密度分

布関数の連続性のみ仮定する.密度分布関数の関数形を決めれば規格化定数などはあとで決められるので  $\psi(0) = 1$  とおく $^{92}$ . そうすると

$$F(x+y) = \psi(x)\psi(y) = F(x)F(y).$$
(5.5)

Fは正だから $G(x) = \log F(x)$ を定義できて(5.5)はCauchyの関数方程式(Cauchy functional equation)

$$G(x+y) = G(x) + G(y)$$
 (5.6)

になる. 連続な一般解は定数 c を使って G(x) = cx と書ける (すぐ次の細字のところで証明 してある).<sup>93</sup>

Cauchy の方程式の解法

(5.6) からすぐG(2x) = 2G(x) がわかる. これをくり返すとどんな正の整数 n についてもG(nx) = nG(x) であることがわかる. これから nG(1/n) = G(1), つまり G(1/n) = G(1)/n であることがわかる. そこで、また別の任意の正の整数 m をとると G(m/n) = mG(1/n) = (m/n)G(1) が成り立つ. また、G(0) = 2G(0) なのでG(0) = 0 であることがわかる. これは G(x) = -G(x) をも意味する. こうして任意の有理数  $q \in Q$  (Q は有理数の全体) にたいして G(q) = cq であることがわかる. ただし、c = G(1) は任意の定数である. G は連続だと仮定しているから任意の実数について G(x) = cx でなくてはならない.

よって  $F(x) \propto e^{-cx}$ の形が解である (指数に – を付けたのは後の都合による); ただし, 規格化定数はあらためて決めなくてはならない, とにかく正の定数 c (> 0) を使って

$$f(\boldsymbol{v}) \propto e^{-c\boldsymbol{v}^2} \tag{5.7}$$

であることはわかった.94

Maxwell の理論を完成するには規格化定数と *c* を決めなくてはならない. 規格化定数を決める簡単な (最も簡単な?) 方法は次のようなスマートな方法である. *f* は正だからその積分 値も正なので, 積分の自乗を計算しよう ( $c = 1/2\sigma^2$  と書いた. ここで  $\sigma > 0$  とする):

$$\left[\int_{-\infty}^{\infty} dx \, e^{-x^2/2\sigma^2}\right]^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \, e^{-x^2/2\sigma^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy \, e^{-y^2/2\sigma^2} = \int_{\mathbf{R}^2} dx \, dy \, e^{-(x^2+y^2)/2\sigma^2}.$$
 (5.8)

上の真ん中の式では積分変数はダミー変数なので何と書いてもいいことを利用して y を使っている. ここで積分変数を直交座標から極座標に取りかえる:  $(x, y) \rightarrow (r, \theta)$  [以下の変形に出ている  $z = r^2/2$ ;  $dz = d(r^2/2) = rdr$ ]:

$$\underbrace{\int_{\mathbf{R}^2} dx dy \, e^{-(x^2 + y^2)/2\sigma^2}}_{\mathbf{R}^2} = 2\pi \int_0^\infty e^{-r^2/2\sigma^2} r dr = 2\pi \int_0^\infty dz \, e^{-z/\sigma^2} = 2\pi\sigma^2. \tag{5.9}$$

 ${}^{92}$ それが嫌なら,ある定数 aをとって  $\psi(0) = a > 0$ とおく.そうすると (5.6) のかわりに,  $b = 3 \log a$ とおけば G(x + y) = G(x) + G(y) - bが得られる.g = G - bを導入すると g(x + y) = g(x) + g(y)が得られ,結局,  $F(x) \propto e^{cx}$ .

<sup>93</sup>Gの連続性は Fの連続性を仮定したことによる.これを仮定しないと Cauchy の関数方程式は非可算無限 個の異なった解を持つはなはだ厄介な方程式であるが,解の連続性を仮定するとその微分可能性も出て来た.

<sup>94</sup>ただし、Maxwell 自身は上の議論が好きでなかった. 直交する方向の速度の統計的独立性を正当化する理由 がはっきりしないからである. さらに 1 次元平衡気体でも Maxwell 分布は成り立つのだが、一次元空間ではこ この論法は使いようがない. よって

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \, e^{-x^2/2\sigma^2} = \sqrt{2\pi}\sigma. \tag{5.10}$$

Gauss 密度分布関数 g(x) は上で決めた規格化定数をかけて

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} e^{-(x-m)^2/2\sigma^2}$$
(5.11)

となる. ただし, E(x) = m,  $V(x) = \sigma^2$  である. つまり, 期待値と分散を知れば Gauss 分布は 決まってしまう.<sup>95</sup>

先の講義から  $\langle v_x \rangle = 0$  および  $V(v_x) = (2/m)(k_BT/2) = k_BT/m$  をすでに知っている (後者はエネルギー等分配の法則である) ので x 方向の速度成分の分布関数は

$$\phi(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_x^2/2k_B T}$$
(5.12)

ときまる.よって(平衡状態での)気体を構成する粒子の速度の密度分布関数が得られた:

$$f(\boldsymbol{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-m\boldsymbol{v}^2/2k_B T}.$$
(5.13)

これが Maxwell 分布 (Maxwell's distribution) である ('分布' と言ってはいるがほんとうは密度分布関数である). Maxwell 分布をもとにしていろいろな事象の確率や期待値を計算できなくてはいけない.

母関数の方法

この機会に Gauss 分布が関係する計算を系統的に実行するテクニック (母関数の方法) を紹介しておこう.  $\alpha$  をある複素数として  $e^{\alpha x}$  の期待値を計算しよう:

$$\langle e^{\alpha x} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \, e^{\alpha x - (x-m)^2/2\sigma^2}.$$
(5.14)

 $\alpha = -s$ のとき、これは密度分布の Laplace 変換 (Laplace transformation) を与える; もしも k を実数 として  $\alpha = ik$  ならば  $\langle e^{ikx} \rangle$  であるが、これは密度関数の Fourier 変換であり、結果は母関数 (generating function) とよばれる.<sup>96</sup>

この積分を計算する標準的トリックは指数に現れている二次式を完全平方型に書き換えることだ:

$$\alpha x - \frac{1}{2\sigma^2}(x-m)^2 = \alpha(x-m) + \alpha m - \frac{1}{2\sigma^2}(x-m)^2 = -\frac{1}{2\sigma^2}(x-m-\sigma^2\alpha)^2 + \frac{\sigma^2\alpha^2}{2} + \alpha m.$$
(5.15)

よって、(5.14)を次のように書き換えることができる:

$$\langle e^{\alpha x} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \, e^{-(x-m-\sigma^2\alpha)^2/2\sigma^2 + \sigma^2\alpha^2/2 + \alpha m}.$$
(5.16)

<sup>&</sup>lt;sup>95</sup>ゆらぎを理解するには多変数 Gauss 分布が必要なのでまた議論するが,期待値と共分散を知れば多変数 Gauss 分布は決まる.

<sup>&</sup>lt;sup>96</sup>http://www.yoono.org/ApplicableMath/ApplicableMath.htmlの32,33章にFourierおよびLaplace変換の実用的まとめがある.

$$\langle e^{\alpha x} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \, e^{-x'^2/2\sigma^2 + \sigma^2 \alpha^2/2 + \alpha m}.$$
(5.17)

というわけで積分はすでに計算したもので規格化因子を与えるだけなので

$$\langle e^{\alpha x} \rangle = e^{\sigma^2 \alpha^2 / 2 + \alpha m} \tag{5.18}$$

がすぐ見て取れる.この式を元に期待値

$$\left. \frac{d}{d\alpha} \langle e^{\alpha x} \rangle \right|_{\alpha=0} = E(x) = m \tag{5.19}$$

や分散

$$\left. \frac{d^2}{d\alpha^2} \langle e^{\alpha(x-m)} \rangle \right|_{\alpha=0} = V(x) = \sigma^2 \tag{5.20}$$

がすぐ求まる.

以上は3次元空間で考えたが、一般の0次元空間<sup>97</sup>での Maxwell 分布をすぐ求めることが できるだろう.

練習. 粒子の速さのモード  $v_M$  とは粒子の速さが  $v_M$  と  $v_M + dv$  の間の微小区間にある確率 が最大になる速さのことである. 空間次元  $\mathfrak{d} \to \infty$ の極限で  $\langle v \rangle / v_M$  はどうなるか?  $\Box$ 

Maxwell 分布を使って Bernoulli の気体運動論をやりなおそう. 壁に作用する圧力の気体運動論的解釈は単位時間単位面積に気体から与えられる運動量 (単位時間当たりの力積 = 力) である. x 軸に垂直な壁を取ろう (前にやったのと状況は同じにする). 速度の x 成分が  $v_x$  と  $v_x + dv_x$  の間にあり単位時間にこの壁の単位面積に衝突する粒子の総数は

$$nv_x dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z f(\boldsymbol{v})$$
(5.21)

である. ただし, n は気体分子の数密度 (単位体積当たりの個数) である. ここで y および z 成分について全域の積分が実行されているのはこれらの x と直交する方向の成分はなんでもいいからだ. 各粒子は壁にぶつかると  $2mv_x$  だけの運動量を壁に与えるので, 壁に衝突しうる分子 ( $v_x > 0$ の分子) をみな集めて

$$P = \int_{v_x \ge 0} d\boldsymbol{v} \, 2mnv_x^2 f(\boldsymbol{v}) \tag{5.22}$$

が得られる. Maxwell 分布は各速度成分の偶関数だから上の式で $v_x$ を $-v_x$ に取りかえても答えは同じである. よって速度についての積分を速度空間全体にわたるものとして

$$P = \int d\boldsymbol{v} \, mnv_x^2 f(\boldsymbol{v}) = \frac{1}{3}mn\langle \boldsymbol{v}^2 \rangle \tag{5.23}$$

<sup>&</sup>lt;sup>97</sup>この講義では空間次元を一般的に表すときドイツひげ文字の d である o を使い微分 d といつでも区別しているが,差し支えない限り d で構わない.

が得られる. ただし、等方性  $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle = (1/3) \langle v_x^2 + v_y^2 + v_x^2 \rangle$ を使った. 系の体積 *V* をかけると *N* = *Vn* は粒子の総数であり, *K* を一粒子の並進運動エネルギーとして、再び、し かし今度は純機械的に、Bernoulli の式が導けた:

$$PV = \frac{2}{3}N\langle K\rangle. \tag{5.24}$$

重要な注意. Boyle-Charles の法則が得られたけれどもここまでの理論的考察が分子について は何も語っていないことに注意. ここまでの理論は $\langle K \rangle$ を教えてくれない. もちろんそれが温 度に比例することは経験則からわかるが *PV*を測定しても *N* はわからない. 当時 Boltzmann 定数  $k_B$  はもちろん知られていなかった.

多分きわめて重要な事実は平衡にある巨視系を観察測定しても分子や原子の大きさはわからないということである.実は、大きさどころか原子や分子の存在さえ分からない.

気体が粒子からなることをかなり実感させてくれる体積結合の法則(第2講)は恐ろしく 非可逆な化学反応でないと観察できない.分子のある方向のスピードの分布は気体の入って いる箱に小さな穴を開けて分子ビームを取り出せば原理的には測定可能である.しかし,も ちろんこれは平衡からほど遠い系の研究であることに注意.さらにこれだけでは(*K*)はわか らない.

しかし,分子の(根二乗平均)速度は分子の質量を知らなくても正しく計算できる. *PV/Nm* しか必要ないからだ. だから 1857 年に Clausius は 0°C での分子の速さを正しく見積もるこ とができた (この話はまた後でする):酸素 461m/s,窒素 492m/s,水素 1,844m/s. これはそ れぞれの気体中での音速に近いことに注意.<sup>98</sup> □

ここで '初等的に' Maxwell 分布を求めることを考えよう.<sup>99</sup> ただし, '初等的導出' は必ず しもわかりやすいとは限らない. 以下の話は読者にかなりの成熟を要求するように見えるか ら一読しただけで判然と理解できなくても気にしない. しかし, 途中で出て来る Boltzmann 因子の出し方のところまでは容易に分かるだろう.

地球表面の重力場に置かれた断面積が A の気体の垂直カラムを考える. 高さ  $h \ge h + dh$ の間にある体積素片に作用する力のつり合いを考えよう (図 5.2). 気体分子の質量を m, 数密度がこの高さで n であるとすると, 理想気体の状態方程式  $P = nk_BT$  を使って

$$Anmg\,dh = -A\,dP = -Ak_BT\,dn,\tag{5.25}$$

つまり, (これからしばしばするように)  $\beta = 1/k_BT$  と書いて

$$\frac{dn}{dh} = -\beta nmg \tag{5.26}$$

<sup>&</sup>lt;sup>98</sup>(標準状態での音速) 酸素 317 m/s, 窒素 337 m/s, 水素 1270 m/s. 気が付いたようにこれらは分子の速さの大体 2/3 である. 理想気体ではこの比は正確に 2/3 である.

<sup>&</sup>lt;sup>99</sup>実は, Feynman 物理の受け売りである.



図 5.2: 気体のカラムでの力のつり合い (5.25)

が得られるので、これを積分して

$$n = n_0 e^{-\beta mgh} \tag{5.27}$$

がわかった.この関係式はコロイド粒子の沈降平衡 (sedimentation equilibrium)を理解するためにも使える.

この式は分子の相対的な数 n/n<sub>0</sub> がポテンシャルエネルギーの差にどうよるかを示唆して いる.実際, mg を一般のポテンシャルエネルギー U を持つ保存力で置きかえて上と同じ議 論をすれば (もちろんカラムの向きは力の方向に平行にとる)

$$n(\mathbf{r}) = n(\mathbf{0})e^{-\beta[U(\mathbf{r}) - U(\mathbf{0})]}$$
(5.28)

が得られそうなことはすぐわかるだろう. つまり, Boltzmann 因子 (Boltzmann factor) と呼 ばれる因子  $e^{-\beta U}$  が平衡状態では(相互作用していない)分子の分布を支配していることがわ かった. ここで Boltzmann 因子がえらく簡単に導入されたが,その物理的意味はたいへん 重要である. (5.28) は次のこのとを意味する. (互いに相互作用しない) 粒子が二つの状態 Aと B の間でやりとりされていてしかも粒子の相対的分布が変わらない状態になったなら (つ まり,平衡状態になったなら) この二つの状態の間での粒子数密度の比  $n_A/n_B$  は

$$n_A/n_B = \exp[-(E_A - E_B)/k_B T]$$
(5.29)

と書ける. ここで  $E_A(E_B)$  は状態 A(B) にある一粒子あたりのポテンシャルエネルギーである (もちろん較べられる状態のポテンシャルエネルギーは共通の原点から測らなくてはならない).

はじめの目的、Maxwell 分布の導出, に戻ろう. まず重力場の中で平衡状態にある理想気体 (互いに相互作用しない粒子の集まりと見なせる気体)のカラムで考えよう. 速度の z 成分が  $v_z > u > 0$  であり, 高さ z に置かれた水平断面を上向きに単位時間に通過する粒子の数を  $n_{>u}(z)$  としよう (図 5.3).



図 5.3:  $mu^2/2 = mgh \$ が成り立っていれば  $n_{>u}(0) = n_{>0}(h)$  である.

分布は定常のはずなので $mgh = (1/2)mu^2$ が成り立つ高さhについて $n_{>u}(0) = n_{>0}(h)$ でなくてはならない. よって

$$\frac{n_{>0}(h)}{n_{>0}(0)} = \frac{n_{>u}(0)}{n_{>0}(0)}.$$
(5.30)

上向きに走っている粒子と下向きに走っている粒子の総数は同じだろうから $n_{>0}(h)/n_{>0}(0) = n(h)/n(0)$ である. そこでちょっと前に導いた Boltzmann 因子を使うことができて

$$\frac{n_{>u}(0)}{n_{>0}(0)} = e^{-\beta mgh} = e^{-\beta mu^2/2}$$
(5.31)

となる. ここまでは理想気体を考え粒子間に衝突はないが, しかし, ここの議論はエネルギー の釣り合いを追跡しているのだから衝突がエネルギーを保存する限り衝突の有無はどうでも いい. よって上の関係式は一般の気体で正しいはずである.

n(0,u)でもって高さ0で速度のz成分がuであるような粒子の数密度を表すことにする. これでもって $n_{>u}(0)$ を書き表そう.これは単なる数密度でなく単位時間に上向きに単位水平 断面を通過する粒子の数だから速い粒子は余計にこれに寄与することを考えなくてはいけない.よって

$$n_{>u}(0) = \int_{u}^{\infty} u \, n(0, u) \, du \propto e^{-\beta m u^2/2}$$
(5.32)

となる.これをuで微分すると $n(0,u) \propto e^{-\beta m u^2/2}$ が確かに得られた.

気体のカラムの上の方と下の方で密度は当然違うが,温度はどうなのだろう?上に行くためには運動エネルギーを失うから分布はMaxwellでも温度は上の方が低いのではないか?江沢先生の『だれが原子を見たか』<sup>100</sup>の第6章ではp306からはじまって釣り合いの議論で温度が高度に依らないことが懇切丁寧に説明されている.

分子の輸送量 (XX 講に出てくる流束である) が平均速度かける密度であるということを認めれば以下の ような計算が可能だ.ちょっとややこしくなるが簡略化した形で温度が高さによらないことを説明して おこう.温度変化の可能性を考えに入れると (5.25) のかわりに

$$nmgdh = -k_B T dn - k_B n dT. ag{5.33}$$

ところで上からやってくる粒子の流束と,下からやってくるのが釣り合っていないといけない.これから流束は密度掛けるの流速なので後者が運動エネルギーKの平方根に比例することをつかって(z-方向

<sup>100</sup>江沢洋「だれが原子を見たか」(岩波現代文庫/学術 281, 2013; 原書 1976).

で考えるので  $(mv_z^2/2 + d(mv_z^2/2) + mgdh)/(m/2)$  の平方根が下向きのスピードになる):

$$(n+dn)\sqrt{\frac{k_BT+k_BdT+2mgdh}{m}} = n\sqrt{k_BT/m}$$
(5.34)

つまり微小量についての一次の近似で

$$dn\sqrt{k_BT/m} + n\sqrt{k_BT/m}\left(\frac{dT}{2T} + \frac{mgdh}{k_BT}\right) = 0.$$
(5.35)

ここで (5.33) から dn を求めて上の式に入れると

$$-n\frac{dT}{T} - \frac{nmg}{k_BT}dh + n\left(\frac{dT}{2T} + \frac{mgdh}{k_BT}\right) = 0.$$
(5.36)

これから dT = 0 がわかる.

5-1. *D*-次元空間の理想気体を考えよう (D > 1). 一粒子の速度は *D* 次元ベクトル  $v = (v_1, v_2, \dots, v_D)$  であり質量 m の一粒子の運動エネルギーは  $mv^2/2 = (m/2)(v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_D^2)$  である.

(1) D次元空間での Maxwell 分布 (つまり速度の密度分布関数)を求めよう.

(2) D次元空間で最もありふれた速さ $v_D$  (速さの密度分布関数が最大になる速さ, 速さのモード (mode)) は?

(3) このモード速さ  $v_D$  と根二乗平均速度の比は空間次元が大きな極限  $D \rightarrow \infty$  でどういう 値になるか?

(4)(3)の答は大数の法則と整合しているか?

### 答.

(1) 3次元での結果から類推できるように答は一次元の結果を D 個掛けあわせたものになる (ここでは単なる類推でこうだといっていいがそれがいやなら Maxwell の証明をくりかえせ ばいいが、 すべて F(x + y) = F(x)F(y) に帰着してしまうから 3 次元の場合と変わらない.)

$$f(\boldsymbol{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{D/2} e^{-m|\boldsymbol{v}|^2/2k_B T}.$$

(2) 速さ v = |v| の分布密度関数 F(v) が必要である.

$$F(u) = \langle \delta(u - |\boldsymbol{v}|) \rangle = \int d^D \boldsymbol{v} \, \delta(u - |\boldsymbol{v}|) \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{D/2} e^{-m|\boldsymbol{v}|^2/2k_B T}$$

注意  $\delta$ -関数を含む積分の計算ルールを適用するには積分変数 (今の場合は v) は  $\delta$ -関数にあらわれている独立変数 (今の場合は |v|) と一致していなくてはならない. そこで  $\delta$ -関数か積分変数のどちらかを双方が一致するように変更しなくてはならない. ここでは,以下のように,積分変数を v から |v| へと取りかえる.

D-次元空間の極座標で積分を書こう.  $S_{D-1}$ をD - 1-次元単位球面 (3 次元空間での  $4\pi$  に対応)の体積とすると

$$d^D \boldsymbol{v} = S_{D-1} v^{D-1} dv$$

*S<sub>D-1</sub>*の具体的な形を計算する簡単な方法はあるがここではその形は不要なのでこのままにしておく. 速度についての積分を実行すると

$$F(u) = S_{D-1} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{D/2} u^{D-1} e^{-mu^2/2k_B T}$$

このピークを探すには $mu^2/2k_BT - (D-1)\log u$ を最大にすればいい:

$$\frac{mu}{k_BT} - (D-1)\frac{1}{u} = 0,$$

つまり $u^2 = (D-1)k_BT/m$ . こうしてモード速さは

$$v_D = \sqrt{\frac{(D-1)k_BT}{m}}$$

と求まった.

(3) エネルギー等分配の法則から

$$\left\langle \frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2 \right\rangle = \frac{mD}{2} \langle v_x^2 \rangle = \frac{D}{2}k_BT$$

なので、根二乗平均速度は $\sqrt{Dk_BT/m}$ である. そこで欲しい比は1に収束することが分かる. (4) 大数の法則から、正の $\epsilon$ についても

$$P\left(\left|\frac{\boldsymbol{v}^2}{D} - \frac{k_B T}{m}\right| > \epsilon\right) < \frac{V(v_1^2)}{\epsilon^2 D}$$

だから

$$D\left(\frac{k_BT}{m} - \epsilon\right) < \boldsymbol{v}^2 < D\left(\frac{k_BT}{m} + \epsilon\right)$$

であるような確率は, Dを大きくすると, 1 に近くなる. そこで F(u) のピークもこの範囲に なくてはいけない. よって (3) で考えた比は 1 にならざるをえない.

5-2 [相対速度の密度分布関数]

δ-関数を使う方法は第6講で説明するがここでは初等的にやってみよう.

(1) 温度 T の平衡にある一成分理想気体の中に分子 1 と 2 があるとしよう. これらの速度  $v_1$  と  $v_2$  の同時密度分布関数  $f(v_1, v_2)$  をまず書き下そう. 分子の質量は m とする.

(2) つぎにこれを質量中心の速度 V と相対速度  $w = v_1 - v_2$  をつかって同時密度分布関数 g(w, V) に書き換えよう.

(3) これから w の密度分布関数を求めよう.  $\langle |w| \rangle$  を求めて根二乗平均速度  $\sqrt{\langle w^2 \rangle}$  と較べよう.

答.

(1) Maxwell の密度分布関数を f(v) とすれば, dv を速度空間の体積要素として

$$P(d\boldsymbol{v}) = f(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v} \tag{5.37}$$

である.二つの粒子は統計的に独立であることを知っているので

$$P(d\boldsymbol{v}_1, d\boldsymbol{v}_2) = P(d\boldsymbol{v}_1)P(d\boldsymbol{v}_2).$$
(5.38)

つまり,  $f(v_1, v_2)$  は二つの Maxwellian 分布の掛け算になる:

$$f(\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3 e^{-m(\boldsymbol{v}_1^2 + \boldsymbol{v}_2^2)/2k_B T}.$$
(5.39)

(2)  $\boldsymbol{v}_1 = \boldsymbol{V} + \boldsymbol{w}/2$  および  $\boldsymbol{v}_2 = \boldsymbol{V} - \boldsymbol{w}/2$  から

$$v_1^2 + v_2^2 = 2V^2 + \frac{1}{2}w^2.$$
 (5.40)

62

密度分布関数に興味があるのだから

$$f(\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2) d\boldsymbol{v}_1 d\boldsymbol{v}_2 = g(\boldsymbol{V}, \boldsymbol{w}) d\boldsymbol{V} d\boldsymbol{w}$$
(5.41)

が要求される. つまり,

$$f(\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2) \frac{\partial(\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2)}{\partial(\boldsymbol{V}, \boldsymbol{w})} = g(\boldsymbol{V}, \boldsymbol{w}).$$
(5.42)

ここにあらわれているヤコビアンは1なので

$$g(\boldsymbol{V}, \boldsymbol{w}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3 e^{-(2m\boldsymbol{V}^2 + (m/2)\boldsymbol{w}^2)/2k_B T}$$
(5.43)

質量中心の運動エネルギーは  $(1/2)(2m)V^2$  であり相対速度の運動エネルギーは, 換算質量が m/2 なので  $(1/2)(m/2)w^2$  である. これが上の密度分布の式から読み取れることに注意. (3) 周辺分布 g(w) は V について上の同時分布を積分してしまえば求まる. あるいは, V と w が統計的に独立であることをつかって g(V, w) を分割すればよい:

$$g(\boldsymbol{w}) = \left(\frac{m}{4\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-m\boldsymbol{w}^2/4k_B T}.$$
(5.44)

よって

$$\langle |\boldsymbol{w}| \rangle = \left(\frac{m}{4\pi k_B T}\right)^{3/2} \int d\boldsymbol{w} |\boldsymbol{w}| e^{-m\boldsymbol{w}^2/4k_B T} = \left(\frac{m}{4\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty w^3 e^{-mw^2/4k_B T} dw \quad (5.45)$$

この積分はできて

$$4\pi \int_0^\infty w^3 e^{-mw^2/4k_B T} dw = 2\pi \left(\frac{4k_B T}{m}\right)^2,$$
(5.46)

つまり,

$$\langle |\boldsymbol{w}| \rangle = 2\pi \left(\frac{4k_BT}{m}\right)^2 \left(\frac{m}{4\pi k_BT}\right)^{3/2} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{k_BT}{m}\right)^{1/2}.$$
 (5.47)

他方

$$\langle \boldsymbol{w}^2 \rangle = \left(\frac{m}{4\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty w^4 e^{-mw^2/4k_B T} dw = \left(\frac{m}{4\pi k_B T}\right)^{3/2} 48\pi^{3/2} \left(\frac{k_B T}{m}\right)^{5/2} = \frac{6k_B T}{m}.$$
(5.48)

つまり  $\sqrt{\langle w^2 \rangle} = 3\sqrt{2}\sqrt{k_B T/m}$  ということだが、これはつぎの講義の平均自由行程の計算の ところで使う. これは  $\langle w \rangle$  よりも大きくなくてはいけない; w = |w|の分散 (i.e,  $\langle w^2 \rangle - \langle w \rangle^2$ ) は正でなくてはいけないからである.

**5-3**. 温度 *T* の平衡状態にある気体中の質量 *m* および *M* の異なった分子の根二乗平均相対 速度を求めよう.

後に次の講義に出てくる δ-関数を使った機械的計算を書いておくので次の講義の後で振り

返って欲しい. ここでは「物理的に」相対運動は換算質量で動く一つの粒子の問題であるということ(前の問題は例だった)を使うことにする.

(1) 相対速度wの密度分布関数をF(w)を書き下せ.

(2)  $\langle w^2 \rangle$  を計算しエネルギー等分配の法則を使った結果と一致することを確認しよう.

(3) デルタ関数を使って(1)をやり直してみよう.

### 答.

(1) 換算質量はmM/(m+M)なので Maxwell 分布は直ちにわかる:

$$F(\boldsymbol{w}) = \left(\frac{mM}{2(m+M)\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mM}{m+M}\boldsymbol{w}^2/2k_B T}.$$
(5.49)

(2) 期待値は上の式から読み取れて

$$\langle \boldsymbol{w}^2 \rangle = 3 \frac{m+M}{mM} k_B T.$$

この結果はエネルギー等分配の法則による結果

$$\langle \boldsymbol{w}^2 \rangle = \langle \boldsymbol{v}_1^2 \rangle + \langle \boldsymbol{v}_2^2 \rangle = \frac{3k_BT}{m} + \frac{3k_BT}{M} = 3\frac{m+M}{mM}k_BT.$$

と一致する.

(3) まず  $\delta$ -関数を使って形式的に相対速度 w の密度分布関数を F(w) と書くと

$$F(\boldsymbol{w}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{M}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int d^3 \boldsymbol{v}_1 \int d^3 \boldsymbol{v}_2 \,\delta(\boldsymbol{w} - (\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2)) e^{-m\boldsymbol{v}_1^2/2k_B T - M\boldsymbol{v}_2^2/2k_B T}.$$
(5.50)

v<sub>2</sub>についての積分を実行しよう. 答えは見ただけでわかる:

$$F(\boldsymbol{w}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{M}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int d^3 \boldsymbol{v}_1 e^{-m\boldsymbol{v}_1^2/2k_B T - M(\boldsymbol{w} - \boldsymbol{v}_1)^2/2k_B T}$$

つぎに $v_1$ についての積分を実行してF(w)を求めよう. この Gauss 積分を実行するには平方 を完成すればいい:

$$mv_1^2 + M(w - v_1)^2 = (m + M)v_1^2 + Mw^2 - 2Mwv_1$$
(5.51)

$$= (m+M)\left(\boldsymbol{v}_1 - \frac{M}{m+M}\boldsymbol{w}\right)^2 + M\boldsymbol{w}^2 - \frac{M^2}{m+M}\boldsymbol{w}^2 \quad (5.52)$$

$$= (m+M)\left(\boldsymbol{v}_1 - \frac{M}{m+M}\boldsymbol{w}\right)^2 + \frac{mM}{m+M}\boldsymbol{w}^2.$$
 (5.53)

よって,前と同じ答えで

$$F(\boldsymbol{w}) = \left(\frac{mM}{2(m+M)\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mM}{m+M}\boldsymbol{w}^2/2k_B T}.$$
(5.54)

自然に換算質量があらわれていることに注意.

5-4. 平衡状態においては平均の並進運動エネルギー *E* はエネルギー等分配の法則で求まることを知っている. こうして求まる平均運動エネルギー 3*k*<sub>B</sub>T/2よりも大きな運動エネルギー を分子が持つ確率は3次元空間でどのくらいか?

答.

付録 4B ですでに *E* の分布を求めたからそれを使ってもいいがここでは一歩一歩進むことに しよう. *f* を Maxwell 分布として

$$P \equiv P(E \ge 3k_BT/2) = \langle \chi_{\{\boldsymbol{v}:v^2 \ge 3k_BT/m\}} \rangle = \int_{\{\boldsymbol{v}:v^2 \ge 3k_BT/m\}} f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{v}.$$
(5.55)

よって

$$P = 4\pi \int_{\sqrt{3k_B T/m}}^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} v^2 dv$$
(5.56)

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{3/2}}^{\infty} e^{-x^2} x^2 dx \simeq 0.39.$$
 (5.57)

この値は1/2より小さくなくてはならない.大きなエネルギーを持った分子が稀に生じうるからだ.空間次元がより大きくなるとどうなるだろうか.計算する前に答えを予想してみよう.

5.5 多くの化学変化はあるエネルギーの山(活性化エネルギーの山)を超えることが律速段階になることが多いから,温度を上げると変化の速度は大きくなる.



図 5.4: 反応を律速する活性化エネルギーの山

山の上まで登れれば後は転がり落ちるだけと考えれば反応速度は山の上にどのくらい登って

66

いるかで決まる.つまり,図 5.4 で左の谷にいる分子の数と山の上の分子の数の比が決め手になる.つまり Boltzmann 因子  $e^{-\beta E^{\neq}2}$  変化の速度が比例すると考えられる.二分子が反応 する時でもまずに分子のルースなコンプレックスができてその後で山を越えるような内部変化が起こって化学反応が起こると考えられるので,一分子の変化だけでなく一般の化学反応 も同じように温度を上げると反応は速くなる.おおよその目安は室温のあたりで 10 K 温度 を上げると反応速度が倍になる (Q10 の法則などと言われることがある).  $E^{\neq}$  はどのくらい だろうか.

5.6 N 人の人間がある社会にいてその社会の総資産は<sup>\$M</sup> であるとする.お金の交換がラン ダムに起こるとする.すなわち,毎秒二人の人間がランダムに選ばれ,始めに選ばれた人が もう一人に1ドルわたす.これを長い間続ける一人当たりの資産の分布はどうなるか? 結 果を見ると豊かな社会ほど不平等が激しいことがわかるだろう.ランダムな過程でさえそう なのであるから,お金がお金を産むシステムではどうなるか恐ろしい話である.

### 第6講 δ-関数と確率密度の計算

まとめ

\* 少し程度が高すぎるかも知れないがδ-関数とその使い方を学ぶよい機会だ. この講義を殆 ど飛ばしても後で大きく差し障ることはないが.

\*実用的に重要な公式は

$$\delta(\alpha(x-b)) = \delta(x-b)/|\alpha|,$$
  
$$\delta(x^2-a^2) = [\delta(x-a) + \delta(x+a)]/2a.$$

これだけは

\* δ-関数が直感的に説明でき簡単な応用 (たとえば運動エネルギーの分布関数の計算) がで きるといい.

前回 Maxwell 分布を理解したから, 原理的には速度の関数として表されるいかなる量の分布 も計算できる. 実際に計算するためにはδ-関数の取り扱いに習熟しておくといろんな量の分 布関数をほとんど機械的に (つまり特別の洞察なしに)計算できるようになる. そこで今回は δ-関数をまず紹介し, その使い方を説明する. したがって今回新しい物理は出てこない. この 回をサボっても後に出てくる物理はわかるだろうが, これはいい機会なのでなるべくすくな くとも入門の部分は理解してほしい. ここで説明する技法は単なる技術的詳細ではなく, よ り進んだ物理の至る所に現れる計算法なので, この機会に慣れておくと有利だと思う.

前講の冒頭で速度空間での確率密度関数は

$$f(\boldsymbol{u}) = \frac{P(d\tau(\boldsymbol{u}))}{d\tau(\boldsymbol{u})}.$$
(6.1)

のように書けるということを話した. *d*<sub>\(\tau\)</sub> は *u* に位置している体積要素であった. 確率は 事象の定義関数を使って期待値として表現できることをすでに知っているが, 確率密度を期 待値として表現するにはどうすればいいだろうか.

 $d\tau(u)$ の定義関数を今までの記法の通りに  $\chi_{d\tau(u)}$  と書くことにする. ここでこの関数の変数は速度空間の座標 v であってより詳しくは  $\chi_{d\tau(u)}(v)$  と書くべきである; つまり, 速度空間をスキャンして (スキャナーの位置を示す) v がuの周りの体積要素  $d\tau(u)$  に入ったらこの定

義関数は1を与えそれ以外では0を与える.(6.1)から形式的に

$$f(\boldsymbol{u}) = \left\langle \frac{\chi_{d\tau(\boldsymbol{u})}(\boldsymbol{v})}{d\tau(\boldsymbol{v})} \right\rangle_{\boldsymbol{v}}.$$
(6.2)

のように書くことができる.ここで  $\chi_{d\tau(u)}$  は u に置かれた体積要素  $d\tau(u)$  の定義関数である.くりかえしだが、この式に現れている u は、(6.2)の期待値を計算するための確率変数ではなく、速度空間内でわれわれが関心を払っている場所 (速度)を指定しているパラメタであることに注意.

ここに形式的に現れた  $\chi_{d\tau(u)}(v)/d\tau(v)$  を v の関数と考えるとどんなふうに見えるだろう か?二次元の場合が図 6.1 にある. ここでは絵に描くために無限小の体積要素 (二次元では面積要素だが)  $d\tau(u)$  は小さな有限な正方形にしてある.



図 6.1:  $\chi_{d\tau(\boldsymbol{u})}(\boldsymbol{v})/d\tau(\boldsymbol{v})$ . ここで体積要素は  $\boldsymbol{u}$  に置かれている. この体積要素の上では  $\chi_{d\tau(\boldsymbol{u})}(\boldsymbol{v})/d\tau(\boldsymbol{v})$  の値 は  $1/d\tau(\boldsymbol{u})$  であり、ほかではゼロである.

つまり,形式的ながら

$$\frac{\chi_{d\tau(\boldsymbol{u})}(\boldsymbol{v})}{d\tau} = \begin{cases} 1/d\tau = \infty, & \text{if } \boldsymbol{v} \in d\tau(\boldsymbol{u}).\\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases}$$
(6.3)

である. ここで体積要素  $d\tau(u)$  は '位置' u によらない体積  $d\tau$  を持つとした.  $\infty$  が出てくる のは  $d\tau$  (の体積) が無限小だからだ. そこで Dirac に従って, ( $\mathfrak{d}$  次元空間の) 点 u に集中した (v の関数としての)  $\delta$ -関数 (デルタ関数) を定義しよう:

$$\delta(\boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}) = 0 \ \boldsymbol{t} \boldsymbol{b} \boldsymbol{t} \boldsymbol{v} \neq \boldsymbol{u} \ \boldsymbol{c} \boldsymbol{b} \boldsymbol{d}, \tag{6.4}$$

$$\delta(\boldsymbol{v}-\boldsymbol{u}) d^{\mathfrak{d}}\boldsymbol{v} = 1$$
もしも体積要素  $d^{\mathfrak{d}}\boldsymbol{v} = d\tau(\boldsymbol{v})$ が  $\boldsymbol{u}$ に位置しているならば. (6.5)

この定義から任意のvの連続関数 $\varphi$ について

$$\int \varphi(\boldsymbol{v}) \delta(\boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}) \, d^{\mathfrak{d}} \boldsymbol{v} = \varphi(\boldsymbol{u}) \tag{6.6}$$

とならなくてはならないことがわかる<sup>101</sup>. 直感的には, vの関数として $\delta(v - u)$ をv = uに 突っ立っている無限に高く無限に細い体積が1の針だと思っていい (図 6.1).

あるベクトル (例えばいま興味があるような速度) v についての事象の確率測度 P を知っているものとしよう. このとき v = u である確率密度 f(u) は

$$f(\boldsymbol{u}) = \langle \delta(\boldsymbol{v} - \boldsymbol{u}) \rangle_P = \langle \delta(\boldsymbol{u} - \boldsymbol{v}) \rangle_P \tag{6.7}$$

と書ける.ここで添字 *P* は *v* についての確率測度を表している. 'δ-関数' は偶関数と考えて いいことに注意 (図 6.3 参照). この公式を使うとき, どの変数について期待値をとっているの かを忘れてはいけない. 上の式では *v* について期待値をとることにしたのであって *u* は単な るパラメタである.

一次元の場合をもう少し詳しく見ておこう.

 $X(\omega)$ を確率空間 ( $\Omega, P$ ) で定義された実数値を取る確率変数とする.  $X \leq x$  であるような確 率 F(x) を X の分布関数 (distribution function) という:<sup>102</sup>

$$F(x) = P(X \le x). \tag{6.9}$$

事象  $X \leq x$  の定義関数は単位階段関数 (unit step function)  $\Theta$ :

$$\Theta(X) = \begin{cases} 1, & \text{for } X \ge 0, \\ 0, & \text{for } X < 0 \end{cases}$$
(6.10)

を使うと,  $\Theta(x - X(\omega))$  と書けるので (図 6.2),

$$F(x) = \langle \Theta(x - X(\omega)) \rangle \tag{6.11}$$

となる (あくまで期待値の計算は要素事象をもとに行なうのでωがあらわに書いてある).

F(x)の導関数 f(x)を X の密度分布関数 (density distribution function) とよぶ. 微積分の 基本定理から

$$F(x) = \int_{-\infty}^{x} f(x)dx \tag{6.12}$$

と書ける.物理屋は密度分布関数をしばしば単に分布関数と呼ぶ.<sup>103</sup>

もしも階段関数  $\Theta(x)$  が '微分' できるなら, (6.11) をもとにして f をもっとあらわに書き下 <sup>101</sup>数学者はこの式で  $\delta$ -関数を定義する.  $\varphi$  は  $\delta$  の性質を調べるための関数と解釈できるのでテスト関数とよ ばれる. このより正式の説明は付録 6A にある.

102きちんと形式的に書き下すと

$$F(x) = P\left(\{\omega \mid X(\omega) \le x, \omega \in \Omega\}\right) \tag{6.8}$$

となる. つまり, 事象  $X \leq x$  をきちんと  $\Omega$  の部分集合として書くということは  $X = X(\omega)$  を与える確率パラ メタ  $\omega \in \Omega$  で条件  $X(\omega) \leq x$  を満たす  $\omega$  を集めて部分集合  $\{\omega | X(\omega) \leq x, \omega \in \Omega\}$  を作り  $\Omega$  に定義されている 確率測度 P を使ってこの部分集合の「嵩」を測れば, それが  $X \leq x$  が生じる確率になる.

<sup>103</sup>そこでこの f を本当の分布関数 F から区別するために, F を累積分布関数 (cumulative distribution function) などと呼んだりする.



図 6.2:  $\Theta(x - X)$ . 図のプロットでは X の関数として表現されていることに注意; x は (6.11) ではただの定数 パラメタである.

せるだろう. そこで単位階段関数の '導関数' はどんなものであるべきか, 図 6.3 をもとに考 えよう:



図 6.3: だんだん急になっていく跳び (左)の微分 (右): 1 → 3. 色は対応している. このような極限をとること で  $\delta$ -関数は階段関数の微分と理解することができる. 右のグラフが x-軸と囲む面積は, もちろん, いつも 1 だ. 階段関数  $\Theta(x)$  は x = 0 以外では一定なのでその '導関数' q(x) は  $x \neq 0$  ならば q(x) = 0 の はずである. だが, いたるところゼロというわけにはいかない. '垂直な壁' は微分できないと はいうものの直観的にはそこで微係数は  $+\infty$  だろう;  $q(0) = \infty$ !  $\Theta$  の跳びは 1 なので, q(x) が 'x 軸と囲む面積' は 1 のはずである. そこで, q(x) として x = 0 に立った無限に長い針でその '面積'  $0 \times \infty$  が 1 であるようなものを想像していい.<sup>104</sup> 極限としては無理がないことが図 6.3 からわかる. こういうわけで実は q(x) は上に導入した  $\delta$ -関数の一次元版であることがわ かった:

$$\Theta'(x) = \delta(x). \tag{6.13}$$

<sup>&</sup>lt;sup>104</sup>これはめちゃくちゃだ,数学ではない.このままではその通り.しかし,事実上ここの直観と矛盾しないように微分を定義してまともな数学が作れるのである(付録 6A).それが超関数の理論(theory of distributions)である.図 6.3 右は「 $0 \times \infty$ が1」が無意味でないことを教えている.単位ステップ関数を導入した Heaviside (1850-1925; Maxwellの方程式を今知られているベクトル解析を使った形式にきちんと初めて書いた人("I preach the gospel according to my interpretation of Maxwell."),独学の天才である)は彼の数学が厳密さを欠くと批判されたときに、"Shall I refuse my dinner because I do not fully understand the process of digestion?"といったそうだがこれはここにもぴったり当てはまる.

この直観的描像から実数の上に定義された連続関数  $\varphi(x)$  について

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)\delta(x) \, dx = \varphi(0) \tag{6.14}$$

でなくてはならないことがわかるだろう. あるいは (6.13) というのだから,次のような部分 積分がわかりやすいかも知れない:  $\varphi$  は無限に遠くでは消える微分可能な関数として (以下 で  $\Theta$  はすでに出てきた単位ステップ関数 (6.10),図 6.3 左の極限,である)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Theta'(x)\varphi(x)dx = \left[\Theta(x)\varphi(x)\right]_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} \Theta(x)\varphi'(x)dx \qquad (6.15)$$

$$= -\int_{-\infty}^{\infty} \Theta(x)\varphi'(x)dx = -\int_{0}^{\infty} \varphi'(x)dx \qquad (6.16)$$

$$= -(\varphi(\infty) - \varphi(0)) = \varphi(0). \tag{6.17}$$

'針'の場所を0から*a*にずらすと

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)\delta(x-a)dx = \varphi(a) \tag{6.18}$$

となる (これはすでに (6.6) にもっと一般的に書いた).

 $\delta(x)$ の Fourier 変換<sup>105</sup>は

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} \delta(x) dx = 1 \tag{6.19}$$

であり、逆変換をすることで

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikx} dk \tag{6.20}$$

が得られる.この式は理論物理で最も役に立つ公式かも知れない.ここに書いた形式的 計算はすべて超関数の理論で正当化される.

デルタ関数は (理論) 物理できわめて重要でなので以下に実用最小限のまとめを書いてお こう. これだけ身についていればいろんな分布関数はかなり容易に計算できるようになる.

実用公式 1.  $\alpha$  ( $\neq$  0) を実数とする。次の重要な公式が成り立つ:

$$\delta(\alpha(x-a)) = \frac{1}{|\alpha|}\delta(x-a). \tag{6.21}$$

<sup>&</sup>lt;sup>105</sup>諸君が毎日お世話になっている画像や音楽の圧縮技術の基礎にある(文明の基礎にある!) 基本的数学だか ら早いうちに勉強しよう.

これを示すのは簡単である. どんな連続関数  $\varphi$  についても

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \,\delta(\alpha x)\varphi(x) = \int_{-\infty}^{\infty} d(y/|\alpha|) \,\delta(y)\varphi(y/|\alpha|) = \frac{1}{|\alpha|}\varphi(0) \tag{6.22}$$

なので

$$\delta(\alpha(x-a)) = \frac{1}{|\alpha|}\delta(x-a) \tag{6.23}$$

となる.

実用公式 2. g が微分可能な関数の場合  $\delta(g(x))$  はなんだろうか?  $x_0$  が g(x) の単純な実ゼロ 点とする. つまり,  $x_0$  の近くで  $g(x) \simeq g'(x_0)(x - x_0)$  と書けるとしよう. (6.23) は  $x = x_0$  の 近くで  $\delta(g(x))$  が

$$\delta(g(x)) = \frac{1}{|g'(x_0)|} \delta(x - x_0) \tag{6.24}$$

でなくてはならないことを教える. g(x)はほかにも単純な実ゼロ点を持っているかも知れない(つまり,  $g(r_1) = g(r_2) = \cdots = 0$ ). そこで, より一般的に

$$\delta(g(x)) = \sum_{i} \frac{1}{|g'(r_i)|} \delta(x - r_i).$$
(6.25)

ただし和はgの単純実ゼロ点すべてについて取る. たとえば a > 0 として

$$\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2a} [\delta(x - a) + \delta(x + a)].$$
(6.26)

いくつか練習しておこう:

$$\int_0^{10} dx \,\delta(x - \pi/6) \sin x = \frac{1}{2},\tag{6.27}$$

$$\int_{-1}^{1} dx \,\delta(3x) \cos x = \frac{1}{3}, \tag{6.28}$$

$$\int_{-1}^{1} dx \,\delta(\pi - 6x) \cos x = \frac{1}{6} \cos \frac{\pi}{6} = \frac{\sqrt{3}}{12},\tag{6.29}$$

$$\int_{3}^{4} dx \,\delta(\pi - 6x) \cos x = 0, \qquad (6.30)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \,\delta(x^2 - 3x - 10)x^3 = \frac{1}{7}(125 - 8) = \frac{117}{7}.$$
(6.31)

以上を準備として、本来の目的に戻ろう. 一般的に答えたい問題は

確率変数 x の密度分布関数 g(x) がわかっているとき,それから得られる別の確率変数  $y = \varphi(x)$  の密度分布関数 f(y) はどうやって求めるか.
一般的な答えは次の公式である.

$$f(y) = \int dx \,\delta(y - \varphi(x))g(x). \tag{6.32}$$

これは次のように示すことができる. (6.2) によれば  $\chi_{dy}$  を区間 dy の定義関数,  $\langle \rangle_x$  を x について平均する操作 (期待値を取る操作) として記号的に

$$f(y) = \left\langle \frac{\chi_{dy}(x)}{dx} \right\rangle_x \tag{6.33}$$

と書くことができる.



図 6.4: (6.34)の説明.この例では  $x_1, x_2, x_3$  が y の原像である.  $dx_i$  は  $dy = \varphi(dx_i)$  に写されるが長さは  $\varphi'(x_i)$  倍される:  $dy = |\varphi'(x_i)| dx_i$ .そこで  $dx_i$  の上にのっている確率  $g(x_i) dx_i$  がそっくり dy の上に移動す るときその密度は長さが変わった分スケールしてやらなくてはいけない;  $g(x_i) \rightarrow g(x_i)/|\varphi'(x_i)|$ .こうして  $g(x_i) \rightarrow g(x_i)/|\varphi'(x_i)| dy$  が  $x_i$  のまわりからの寄与である.ほかからの寄与もすべて足し合わせなくてはいけ ない.これが (6.34) である.

これは図 6.4 を参照して

$$f(y) = \left\langle \sum_{i} \frac{\chi_{dx_i}}{\varphi(dx_i)} \right\rangle_x = \left\langle \sum_{i} \frac{\chi_{dx_i}}{|\varphi'(x_i)| dx_i} \right\rangle_x = \sum_{i} \frac{\varphi(x_i)}{|\varphi'(x_i)|}$$
(6.34)

と書き換えられる.ここに出てくる和は図 6.4 にあるように dy のすべての '原像' についてとり, 平均は x について実行する.この式と (6.25)を比べると, 要するにやっていることは,

$$f(y) = \langle \delta(y - \varphi(x)) \rangle_x = \int dx \, \delta(y - \varphi(x)) g(x)$$
(6.35)

と整理することができた. こうして上の問題の一般的な答えが得られた. (第6講) は次のように機械的に確かめることができる. F(y)をyの任意の(期待値が計算できる) 関数とする. その期待値はを認めると次のように計算できる:

$$\langle F(y) \rangle_y = \int F(y) f(y) dy = \int F(y) \left[ \int \delta(y - \varphi(x)) g(x) dx \right] dy$$

$$= \int \left[ \int F(y) \delta(y - \varphi(x)) dy \right] g(x) dx = \int F(\varphi(x)) g(x) dx = \langle F(\varphi(x)) \rangle_x.$$

$$(6.37)$$

実用的な練習として二次元理想気体の運動エネルギー $K = mv^2/2$ の分布 (正確にはその 密度分布) f(K)を計算しよう. 出発点は定義式である:

$$f(K) = \langle \delta(K - m\boldsymbol{v}^2/2) \rangle = \langle \delta(m\boldsymbol{v}^2/2 - K) \rangle.$$
(6.38)

この式で  $\langle \rangle$  は 2 次元 Maxwell 分布を使って v について平均することを意味している. つま り,料理しなくてはならないのは

$$f(K) = \int dv_x dv_y \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right) e^{-mv^2/2k_B T} \delta\left((m/2)(v_x^2 + v_y^2) - K\right).$$
(6.39)

極座標  $(v, \theta)$  を使ってこれを一次元積分になおそう.分布が等方的なことを知っているから 角度については積分してしまって  $2\pi$ が出て

$$f(K) = 2\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right) \int v dv \,\delta(mv^2/2 - K) e^{-mv^2/2k_B T}$$
(6.40)

$$= \pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right) \int d(v^2) \,\delta(mv^2/2 - K) e^{-mv^2/2k_B T}$$
(6.41)

$$= \left(\frac{m}{2k_BT}\right) \int dx \,\delta(mx/2 - K)e^{-mx/2k_BT}.$$
(6.42)

ここから先はいろいろやり方があるがもっとも初等的なのは新たな変数 z = mx/2を導入することだろう (もちろん何も考えずに実用公式 2 を使っていい):

$$f(K) = \left(\frac{1}{k_B T}\right) \int dz \delta(z - K) e^{-z/k_B T} = \left(\frac{1}{k_B T}\right) e^{-K/k_B T}.$$
(6.43)

これは期待していた式だ.

このごろは Matlab, Mathematica, Maple, などなどのおかげで解析的腕力はもはや要らな いと君たちは思っているかも知れないが, これらのソフトを使いこなすためには解析的なパ タン認識能力と戦略的思考が必要である. こういう能力はかなりの部分が生まれつきである ことは否めないがしかし練習によってかなり高められることもまた事実だ. そこで, 以下に 今説明した技法で計算できる例をいくつか並べて今回はおしまいにしよう.

(1) 3次元平衡気体の速さv = |v|の密度分布関数F(v). (6.32) に一般的に書いてあるように

$$F(v) = \langle \delta(v - |\boldsymbol{v}|) \rangle, \qquad (6.44)$$

つまり

$$F(u) = \langle \delta(u - |\boldsymbol{v}|) \rangle = \int_{\boldsymbol{v} \in \mathbb{R}^3} d^3 \boldsymbol{v} \, \delta(u - |\boldsymbol{v}|) \, \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-m\boldsymbol{v}^2/2k_B T} \tag{6.45}$$

$$= \int_{0}^{\infty} 4\pi |\boldsymbol{v}|^{2} d|\boldsymbol{v}| \,\delta(u - |\boldsymbol{v}|) \,\left(\frac{m}{2\pi k_{B}T}\right)^{3/2} e^{-m|\boldsymbol{v}|^{2}/2k_{B}T}$$
(6.46)

$$= \int_{0}^{\infty} 4\pi v^{2} dv \,\delta(u-v) \,\left(\frac{m}{2\pi k_{B}T}\right)^{3/2} e^{-mv^{2}/2k_{B}T}$$
(6.47)

$$= 4\pi u^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mu^2/2k_B T} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} u^2 e^{-mu^2/2k_B T}.$$
 (6.48)

これから速さvのモード (= 最も尤もらしい値) = 'F(u)を最大にするu'が簡単に求まる(対数微分を使うと簡単):

$$\frac{d}{du}(2\log u - mu^2/2k_BT) = 0 \tag{6.49}$$

から $\sqrt{2k_BT/m}$ が速さのモード (典型的スピード) であることが分かった. 速さの平均  $\langle v \rangle$  は

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty dv \, F(v)v = \int_0^\infty \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2k_B T} v \, dv \tag{6.50}$$

$$= 2 \int_0^\infty \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} x e^{-mx/k_B T} dx \quad (\exists \exists \forall x = v^2/2)$$
(6.51)

だが、この積分を計算するには<sup>106</sup>

$$\int_0^\infty x e^{-\alpha x} dx = -\frac{d}{d\alpha} \int_0^\infty e^{-\alpha x} dx = -\frac{d}{d\alpha} \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha^2}$$
(6.52)

を使う. こうして

$$\langle v \rangle = 2\sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{k_B T}{m}\right)^2 = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}.$$
 (6.53)

(2) 3次元平衡気体のエネルギーの分布:  $E = mv^2/2$ の密度分布関数 F(E). 上と同様にして

$$F(E) = \langle \delta(E - mv^2/2) \rangle = \int_0^\infty 4\pi v^2 dv \, \delta(E - mv^2/2) \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T}.$$
 (6.54)

ここで(6.25)を使って変数が簡単でないデルタ関数を料理する:

$$\delta(g(x) - E) = \delta(x - x_E) \frac{1}{|g'(x_E)|}.$$
(6.55)

ただし $g(x_E) = E$ である. よって

$$\delta(E - mv^2/2) = \delta(v - \sqrt{2E/m}) \frac{1}{\sqrt{2mE}}.$$
(6.56)

<sup>&</sup>lt;sup>106</sup>諸君がもっと頭のいい方法があると思うならどんどんそれを使ったらいい.この講義に出てくる計算法はかなり効率の良いものを選んでいるつもりだが最良だなどと主張するつもりはない.

1 ( m > 3/2 $r^{\infty}$ ŀ

$$F(E) = \int_{0}^{1} 4\pi v^{2} dv \, \delta(v - \sqrt{2E/m}) \frac{1}{\sqrt{2mE}} \left(\frac{m}{2\pi k_{B}T}\right) e^{-mv^{2}/2k_{B}T}$$
(6.57)

$$\frac{(E)}{\sqrt{2E}} = \int_{0}^{4\pi V} \frac{4\pi V}{4V} \frac{dV}{dV} \frac{V}{V} \left( -\sqrt{2E/M} \right) \frac{\sqrt{2mE}}{\sqrt{2mE}} \left( \frac{1}{2\pi k_{B}T} \right) = e^{-(6.57)}$$

$$\frac{4\pi^{2E}}{\sqrt{2E}} \frac{1}{\sqrt{2E/M}} \left( \frac{m}{\sqrt{2E/M}} \right)^{3/2} e^{-E/k_{B}T}$$
(6.58)

$$F(E) = \int_{0}^{\infty} 4\pi v^{2} dv \,\delta(v - \sqrt{2E/m}) \frac{1}{\sqrt{2mE}} \left(\frac{m}{2\pi k_{B}T}\right)^{-1} e^{-mv^{2}/2k_{B}T}$$
(6.57)

$$\frac{(E)}{\sqrt{2E}} = \int_{0}^{4\pi v} \frac{4\pi v}{dv} \frac{dv}{dv} \delta(v - \sqrt{2E/m}) \frac{\sqrt{2mE}}{\sqrt{2mE}} \left(\frac{1}{2\pi k_{B}T}\right) e^{-E/k_{B}T}$$
(6.58)

$$F(E) = \int_{0}^{\infty} 4\pi v^{2} dv \,\delta(v - \sqrt{2E/m}) \frac{1}{\sqrt{2mE}} \left(\frac{m}{2\pi k_{B}T}\right) e^{-mv^{2}/2k_{B}T}$$
(6.57)  
$$\frac{2E}{2E} \left(\frac{m}{2E}\right)^{3/2} E^{/4} E^{-mv^{2}/2k_{B}T}$$
(6.57)

$$F(E) = \int_{0}^{\infty} 4\pi v^{2} dv \,\delta(v - \sqrt{2E/m}) \frac{1}{\sqrt{2mE}} \left(\frac{m}{2\pi k_{B}T}\right) e^{-mv^{2}/2k_{B}T}$$
(6.57)  
$$\frac{2E}{2E} \left(\frac{m}{2E}\right)^{3/2} E^{4/2} E^{4$$

$$F(E) = \int_{0}^{\infty} 4\pi v^{2} dv \,\delta(v - \sqrt{2E/m}) \frac{\sqrt{2mE}}{\sqrt{2mE}} \left(\frac{1}{2\pi k_{B}T}\right) e^{-mv^{2}/2k_{B}T}$$
(6.57)  
$$= 4\pi^{2E} \frac{1}{2E} \left(\frac{m}{2E}\right)^{3/2} e^{-E/k_{B}T}$$
(6.58)

$$F(E) = \int_{0}^{\infty} 4\pi v^{2} dv \,\delta(v - \sqrt{2E/m}) \frac{1}{\sqrt{2mE}} \left(\frac{m}{2\pi k_{B}T}\right)^{-} e^{-mv^{2}/2k_{B}T}$$
(6.57)

$$= 4\pi \frac{2E}{m} \frac{1}{\sqrt{2mE}} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-E/k_B T}$$

$$= 4\pi \frac{1}{m\sqrt{2mE}} \left(\frac{1}{2\pi k_B T}\right) e^{-E/k_B T}$$

$$= 2\sqrt{\frac{E}{m}} \left(\frac{1}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-E/k_B T}$$

$$(6.58)$$

$$(6.59)$$

$$= 2\sqrt{\frac{E}{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2} e^{-E/k_B T}.$$
(6.59)

$$= 2\sqrt{\frac{E}{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2} e^{-E/k_B T}.$$
 (6.59)

$$\sqrt{\pi} \left( \kappa_B I \right)$$

(3) 相対速度の分布 (これは第5 講の練習問題でやったが再録しておく):

温度 T の平衡気体の中の同じ質量 m を持つ二つの分子の相対速度 w の分布をもとめよう. デルタ関数の方法を使って相対速度  $w = v_1 - v_2$ の密度分布関数 F(w)を書き下すと

$$F(\boldsymbol{w}) = \langle \delta(\boldsymbol{w} - (\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2)) \rangle_{\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2}$$

$$= \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^3 \int d^3 \boldsymbol{v}_1 \int d^3 \boldsymbol{v}_2 \, \delta(\boldsymbol{w} - (\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2)) e^{-m \boldsymbol{v}_1^2 / 2k_B T - m \boldsymbol{v}_2^2 / 2k_B T}$$

$$(6.61)$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3 \int d^3 \boldsymbol{v}_1 e^{-m \boldsymbol{v}_1^2 / 2k_B T - m(\boldsymbol{w} - \boldsymbol{v}_1)^2 / 2k_B T}.$$
(6.62)

*v*<sub>1</sub>についての積分は '平方の完成' を使う:

$$mv_1^2 + m(w - v_1)^2 = 2mv_1^2 + mw^2 - 2mw \cdot v_1$$
 (6.63)

$$= 2m (\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{w}/2)^2 + m\boldsymbol{w}^2 - (m/2)\boldsymbol{w}^2 \qquad (6.64)$$

$$= 2m (\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{w}/2)^2 + (m/2) \boldsymbol{w}^2.$$
 (6.65)

よって積分結果は

$$F(\boldsymbol{w}) = \left(\frac{m}{4\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-m\boldsymbol{w}^2/4k_B T}.$$
(6.66)

これから

$$\langle \boldsymbol{w}^2 \rangle = \frac{6k_BT}{m} \tag{6.67}$$

であることがわかる.エネルギー等分配の法則と二粒子の統計的独立性を使って求めた結果 と一致する.

(4) 根二乗平均速度: これを簡単に求める方法を知っているが積分で正直に計算しておこう:

$$\langle \boldsymbol{v}^2 \rangle = \int_{\boldsymbol{v} \in \mathbb{R}^3} d^3 \boldsymbol{v} \, \boldsymbol{v}^2 \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-m \boldsymbol{v}^2/2k_B T}.$$
(6.68)

v = |v|とおいて極座標に移るのが賢い:

$$\langle \boldsymbol{v}^2 \rangle = \int_0^\infty 4\pi v^2 dv \, v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T}.$$
 (6.69)

第6講. δ-関数と確率密度の計算

そこでつぎの積分がいる:

$$I(s,\alpha) = \int_0^\infty dv \, v^s e^{-\alpha v^2}.$$
(6.70)

これは
Γ-関数を使って一般的に計算できるがここではもう少し泥臭くやっておこう.たと えば、

$$I(4,\alpha) = \frac{d^2}{d\alpha^2} \int_0^\infty dv \, e^{-\alpha v^2} = \frac{d^2}{d\alpha^2} I(0,\alpha) = \frac{d^2}{d\alpha^2} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^{5/2}}.$$
 (6.71)

これらから

$$\langle \boldsymbol{v}^2 \rangle = I(4,\alpha)/I(2,\alpha) = \frac{3}{2}\frac{1}{\alpha} = \frac{3k_BT}{m}.$$
(6.72)

などと計算できる.

### 付録6A. 超関数のあらまし

Illinois 大と慶応大での物理数学の講義ノートからの抜粋. 当分英語のみ. もとのは次の第 14 章: https://www.dropbox.com/sh/49vzj26r0s1wain/AACiWTfCo\_y0WGMFcY6kHx0Ya?d1=0

 $\langle\!\langle \text{Motivation of theory: Delta function as linear functional} \rangle\!\rangle$ . Let  $\mathcal{D}$  be a set of real-valued functions on  $\mathbb{R}$ . Let us define a map  $T_{\delta} : \mathcal{D} \to \mathbb{R}$  as  $T_{\delta}(f) = f(0)$ . The most obvious and important property of  $T_{\delta}$  is its linearity:

$$T_{\delta}(af + bg) = aT_{\delta}(f) + bT_{\delta}(g), \qquad (6.73)$$

where  $a, b \in \mathbb{R}$  and  $f, g \in \mathcal{D}$ . Therefore, we are tempted to write  $T_{\delta}$  in terms of integral with some integration kernel  $\delta$  and call it the  $\delta$ -function:

$$T_{\delta}(f) = \int dx \,\delta(x) f(x). \tag{6.74}$$

However, for  $T_{\delta}$  there is no ordinary function  $\delta$  satisfying this equality, because its 'value' at 0 cannot be finite. Still,  $T_{\delta}$  is well-defined. Therefore, we define  $\delta$  through  $T_{\delta}$ . This is in agreement with (6.14).

This motivate a whole class of mathematical objects called *generalized functions*:

 $\langle\!\langle \mathbf{Generalized function} \rangle\!\rangle$ . Let  $T_q$  be a linear functional defined on a set  $\mathcal{D}$  of real-valued functions on  $\mathbb{R}$ . The formal symbol q(x) such that for  $f \in \mathcal{D}$ 

$$T_q(f) = \int dx \, q(x) f(x) \tag{6.75}$$

is called a *generalized function*. The following notation, reminding us of the inner product, is also often used for convenience:

$$T_q(f) = \langle q, f \rangle. \tag{6.76}$$

The definition must include the rule for changing the independent variable:  $s \to x = \phi(s)$ . Under this transformation  $q(x) \to \phi'(s)q(\phi(s))$ . The rule is exactly the same as in the case of ordinary functions and motivated by

$$\int dx q(x) f(x) = \int ds \varphi'(s) q(\varphi(s)) f(\varphi(s)).$$
(6.77)

Equality of generalized functions. Two generalized functions p and q are said to be equal, if no test function can discriminate them:

$$T_p(f) = T_q(f)$$
 for all the test functions  $f \iff p = q.$  (6.78)

If a generalized function q is equal to some ordinary function, we say q is a *regular* distribution. In regular distribution

**Remark**. Defined generalized function depends on the test function set  $\mathcal{D}$ . If this is too big, the equality becomes too restrictive to be useful. On the other hand, if  $\mathcal{D}$  is meager, p and q we wish to distinguish may be indistinguishable.

 $\langle \langle \delta$ -function: an official definition  $\rangle \rangle^{107}$  The symbol  $\delta(x)$  such that

$$T_{\delta}(f) = \int \delta(x)f(x)dx = f(0)$$
(6.79)

is called the  $\delta$ -function.

 $\langle\!\langle \mathbf{Value of generalized function at each point is meaningless} \rangle\!\rangle$ . The value of a generalized function at a point is totally meaningless, because changing the value of a function at a point does not affect its integral.<sup>108</sup> Therefore, although  $\delta$ -function was originally 'defined' such that  $\delta(x) = 0$  for  $x \neq 0$ , according to our official definition, we cannot mention anything about the value of  $\delta(x)$  for any  $x \in \mathbb{R}$ . Consequently, the product of delta functions containing common variables is a very dangerous concept. Of course, f(g) does not usually make any sense for generalized functions f and g.

 $\langle \langle Multidimensional delta function \rangle \rangle$  The definition of generalized functions on multidimensional space should be obvious.

**Exercise**. Let  $d\tau$  be the volume element in 3-space, and r be the radial coordinate of the spherical coordinates. r is the position vector. Evaluate

$$\int d\tau e^{-r^2} \delta(r). \tag{6.80}$$

Here r must be considered as a function of r. What is its difference from

$$\int d\tau e^{-r^2} \delta(\boldsymbol{r}) \, ? \tag{6.81}$$

 $\langle \langle \text{Test functions} \rangle \rangle$ . Since we cannot evaluate generalized functions pointwisely, the only way to study the properties of a generalized function is to apply it to functions in an appropriate

 $<sup>^{107}</sup>$ It is often called the Dirac  $\delta$ -function, ignoring the fact that this type of functions have been used for well over a hundred years.

 $<sup>^{108}</sup>$ However,

<sup>(</sup>A) Localization theorem of generalized functions. The value of a generalized function g at each point does not make sense, but it is possible to make such statement as g = 0 meaningful in a neighborhood of a point. To this end, we must define g = 0 on an open set U.

We say g = 0 on U, if  $\langle \phi, g \rangle = 0$  for any  $\phi \in C_0^{\infty}(U)$  (= the set of all the  $C^{\infty}$  functions whose support is in U, that is,  $\phi = 0$  outside U). Two generalized functions f and g are equal on U if f - g = 0 on U.

**Theorem** [Localization theorem]. For any x if there is its neighborhood on which g = 0, then g = 0 in the sense of generalized functions.

**Theorem**[Localization of derivatives]. If f = g on U, then their derivatives are identical on U.

About the local properties, Section 3.2 of R. D. Richtmeyer, *Principles of Advanced Mathematical Physics* vol.1 (Springer, 1978) may be accessible.

function set  $\mathcal{D}$ . The set  $\mathcal{D}$  is called the set of *test functions*.<sup>109</sup>

 $\langle \langle Convergence of generalized function \rangle \rangle$  A sequence of generalized functions  $q_n$  is said to converge to q, if

$$\lim_{n \to \infty} \int dx q_n(x) f(x) = \int dx \lim_{n \to \infty} q_n(x) f(x).$$
(6.82)

and is written as  $\lim_{n\to\infty} q_n = q$ . That is, limit and integration can be freely interchanged, if we interpret an ordinary function as a regular distribution. Consequently, termwise integration of series can be performed freely. If we never take the result outside the integral symbol, then we need not worry whether the final result is again a regular distribution or not.

 $\langle\!\langle \mathbf{Definition of generalized function using limits} \rangle\!\rangle$  The above observation allows us to introduce generalized functions using weakly convergent sequence (w.r.t. a test function set). We already did this for the  $\delta$ -function in Fig. 6.3. Take a positive number sequence  $\epsilon_n$  such that  $\lim_n \epsilon_n = 0$ . Consider an arbitrary sequence of non-negative continuous functions  $\{\varphi_n\}$ such that  $\varphi_n(x) = 0$  for  $|x| \ge \epsilon_n$  and

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n(x) dx = 1.$$
(6.83)

This sequence  $\{\varphi_n\}$  defines the  $\delta(x)$  (demonstrate this).

**Exercise** The following sequences all define the delta function:

$$\varphi_n(x) = \frac{n}{\sqrt{\pi}} e^{-n^2 x^2}, \tag{6.84}$$

$$\varphi_n(x) = \frac{n}{\pi} \frac{1}{1+n^2 x^2} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx-|k|/n} dk,$$
(6.85)

$$\varphi_n(x) = \frac{\sin nx}{\pi x} = \frac{1}{2\pi} \int_{-n}^{n} e^{ikx} dk = \frac{1}{\pi} \int_{0}^{n} \cos(xk) dk,$$
(6.86)

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin[(n+1/2)x]}{\sin(x/2)}$$
 (the Dirichlet kernel), (6.87)

$$\varphi_n(x) = n[\Theta(x+1/2n) - \Theta(x-1/2n)], \quad (\Theta \text{ is the Heaviside step function}),$$
  
(6.88)

$$\varphi_n(x) = 0 \text{ for } |x| \ge 1/n \text{ and } n - n^2 |x|, \text{ otherwise },$$

$$(6.89)$$

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{2n\pi} \left[ \frac{\sin(nx/2)}{\sin(x/2)} \right]^2$$
 (the Fejer kernel) (6.90)

$$\varphi_n(x) = \sum_{j=-n}^n e^{2j\pi ix} \text{ for } x \in (-2\pi, 2\pi).$$
 (6.91)

<sup>109</sup>From the practitioner's point of view, we need not pay much attention to  $\mathcal{D}$ , but should remember that very often  $\mathcal{D}$  is the set of all the  $C^{\infty}$ -functions with compact domains (i.e.,  $C_0^{\infty}$ ) or the set of all the *functions* of rapid decray (or rapidly decreasing functions, *Schwartz-class functions*) Schwartz-class functions:

$$\mathcal{D} = \{ f : \mathbf{R} \to \mathbf{C}, \ C^{\infty} \text{ such that } x^n f^{(r)}(x) \to 0 \text{ as } |x| \to \infty \text{ for } \forall n, r \in \mathbf{N} \}.$$

(In words,  $\mathcal{D}$  consists of infinite times differentiable functions whose any derivative decays faster than any inverse power.) The generalized functions defined on this  $\mathcal{D}$  is called *generalized functions of slow growth*.

 $\langle \langle \mathbf{Differentiation of generalized functions} \rangle \rangle$ . If q is an ordinary differentiable function, then for  $f \in \mathcal{D}$ 

$$\int q'(x)f(x)dx = -\int q(x)f'(x)dx.$$
(6.92)

The right hand side makes sense, if f is differentiable. If we take  $C^{\infty}$  test functions, we may regard (6.92) as the definition of q': the derivative q' of a generalized function q is <u>defined</u> as the generalized function satisfying

$$\langle q', f \rangle = -\langle q, f' \rangle. \tag{6.93}$$

Derivatives of generalized functions may also be defined by the derivative sequences of the sequences defining the generalized functions.

Exercise. Show

$$x\delta'(x) = -\delta(x). \tag{6.94}$$

 $\langle\langle$  All the ordinary rules for differentiation survive  $\rangle\rangle$  For example, the chain rule is applicable. When the reader feels uneasy in some use or abuse of generalized functions, always return to the definition (6.75).

Theorem [Differentiation and limit always commute for generalized functions].

$$q_n \to q \Rightarrow q'_n \to q'. \tag{6.95}$$

This is a remarkably simple result. Termwise differentiation of series is allowed. To demonstrate the theorem is easy: For  $f \in \mathcal{D}$ 

$$\langle q'_n, f \rangle = -\langle q_n, f' \rangle \to -\langle q, f' \rangle = \langle q', f \rangle.$$
 (6.96)

Exercise. From

$$\lim_{\epsilon \to 0} \tanh\left(\frac{x}{\epsilon}\right) \to \operatorname{sgn} x \tag{6.97}$$

show

$$\lim_{\epsilon \to 0} 1/\left[\epsilon \cosh^2(x/\epsilon)\right] \to 2\delta(x). \tag{6.98}$$

 $\langle \langle \text{Integral of generalized functions} \rangle \rangle$  A generalized function F is an *integral* of f, if F' = f. That is,  $\langle F, \phi \rangle = -\langle f, \Phi \rangle$ , where  $\Phi' = \phi \in \mathcal{D}$ .<sup>110</sup> Just as the ordinary calculus, we

<sup>&</sup>lt;sup>110</sup>There is a technical difficulty in this definition, since  $\Phi$  may not be in  $\mathcal{D}$ . This problem can be overcome. See, for example, D. H. Griffel, *Applied Functional Analysis* (Ellis Harwood LTD, 1981), p. 38 Theorem 2.2.

have a

**Theorem**. The integral of a generalized function is unique up to an additive constant.  $\Box$  In summary, all the ordinary calculus rules survive.

**Exercise** The following integrals are sometimes useful:

$$|u| = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 - \cos ku}{k^2} dk, \qquad (6.99)$$

$$\pi\delta(x) \pm iP\frac{1}{x} = \int_0^\infty e^{\pm ixk} dx, \qquad (6.100)$$

$$\frac{\pi}{2}\min(a,b) = \int_0^\infty \frac{\sin ax \sin bx}{x^2} dx.$$
 (6.101)

 $\langle\!\langle \mathbf{Convolution} \rangle\!\rangle$  The convolution p \* q of two generalized functions p and q is defined as

$$\langle p * q, f \rangle \equiv \int dx \int dy \, p(x)q(y)f(x+y).$$
 (6.102)

We use the following notation as well which is consistent with the above formula.

$$p * q(x) = \int p(y)q(x-y)dy.$$
 (6.103)

Notice that \* is commutative, that is, p \* q = q \* p, and associative, that is,  $q_1 * (q_2 * q_3) = (q_1 * q_2) * q_3$ . Therefore, we may define  $q_1 * q_2 * q_3 * \cdots$ .

#### Exercise.

(1) Compute  $\delta' * |x|$ .

(2)  $\delta * q = q$ . That is, the  $\delta$ -function serves as the unit element for \*-product.

(3)  $\delta' * q = q'$ . More generally,  $\delta^{(n)} * q = q^{(n)}$ . For example,  $(\Delta \delta) * q = \Delta q$ .

(4) (p \* q)' = p' \* q = p \* q'. This can be demonstrated easily with the aid of (3) and associativity of \*-product.

6-1. *D*-次元空間の理想気体を考えよう (D > 1). 一粒子の速度は *D* 次元ベクトル  $v = (v_1, v_2, \dots, v_D)$  であり質量 m の一粒子の運動エネルギーは  $mv^2/2 = (m/2)(v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_D^2)$  である.

(1) D次元空間での Maxwell 分布 (つまり速度の密度分布関数) を求めよう.

(2) D次元空間で最もありふれた速さ $v_D$  (速さの密度分布関数が最大になる速さ, 速さのモード (mode)) は?

(3) このモード速さ  $v_D$  と根二乗平均速度の比は空間次元が大きな極限  $D \rightarrow \infty$  でどういう 値になるか?

(4)(3)の答は大数の法則と整合しているか?

### 答.

(1) 3次元での結果から類推できるように答は一次元の結果を D 個掛けあわせたものになる (ここでは単なる類推でこうだといっていいがそれがいやなら Maxwell の証明をくりかえせ ばいいが、 すべて F(x + y) = F(x)F(y) に帰着してしまうから 3 次元の場合と変わらない.)

$$f(\boldsymbol{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{D/2} e^{-m|\boldsymbol{v}|^2/2k_B T}.$$

(2) 速さ v = |v| の分布密度関数 F(v) が必要である.

$$F(u) = \langle \delta(u - |\boldsymbol{v}|) \rangle = \int d^D \boldsymbol{v} \, \delta(u - |\boldsymbol{v}|) \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{D/2} e^{-m|\boldsymbol{v}|^2/2k_B T}$$

注意  $\delta$ -関数を含む積分の計算ルールを適用するには積分変数 (今の場合は v) は  $\delta$ -関数にあらわれている独立変数 (今の場合は |v|) と一致していなくてはならない. そこで  $\delta$ -関数か積分変数のどちらかを双方が一致するように変更しなくてはならない. ここでは,以下のように,積分変数を v から |v| へと取りかえる.

D-次元空間の極座標で積分を書こう.  $S_{D-1}$ をD - 1-次元単位球面 (3 次元空間での  $4\pi$  に対応)の体積とすると

$$d^D \boldsymbol{v} = S_{D-1} v^{D-1} dv$$

S<sub>D-1</sub>の具体的な形を計算する簡単な方法はあるがここではその形は不要なのでこのままにしておく. 速度についての積分を実行すると

$$F(u) = S_{D-1} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{D/2} u^{D-1} e^{-mu^2/2k_B T}$$

このピークを探すには $mu^2/2k_BT - (D-1)\log u$ を最大にすればいい:

$$\frac{mu}{k_BT} - (D-1)\frac{1}{u} = 0,$$

つまり $u^2 = (D-1)k_BT/m$ . こうしてモード速さは

$$v_D = \sqrt{\frac{(D-1)k_BT}{m}}$$

と求まった.

(3) エネルギー等分配の法則から

$$\left\langle \frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2 \right\rangle = \frac{mD}{2} \langle v_x^2 \rangle = \frac{D}{2}k_BT$$

なので、根二乗平均速度は $\sqrt{Dk_BT/m}$ である. そこで欲しい比は1に収束することが分かる. (4) 大数の法則から、どんな(小さな)正の $\epsilon$ についても

$$P\left(\left|\frac{\boldsymbol{v}^2}{D} - \frac{k_B T}{m}\right| > \epsilon\right) < \frac{V(v_1^2)}{\epsilon^2 D}$$

だから

$$D\left(\frac{k_BT}{m} - \epsilon\right) < \boldsymbol{v}^2 < D\left(\frac{k_BT}{m} + \epsilon\right)$$

であるような確率は, Dを大きくすると, 1 に近くなる. そこで F(u) のピークもこの範囲に なくてはいけない. よって (3) で考えた比は 1 にならざるをえない.

6-2 [相対速度の密度分布関数]

δ-関数を使う方法は講義のおしまいに並べた例題の(3)に説明したがここでは初等的にやってみよう.

(1) 温度 *T* の平衡にある一成分理想気体の中に分子 1 と 2 があるとしよう. これらの速度  $v_1$  と  $v_2$  の同時密度分布関数  $f(v_1, v_2)$  をまず書き下そう. 分子の質量は *m* とする.

(2) つぎにこれを質量中心の速度 V と相対速度  $w = v_1 - v_2$  をつかって同時密度分布関数 q(w, V) に書き換えよう.

(3) これから w の密度分布関数を求めよう.  $\langle |w| \rangle$  を求めて根二乗平均速度  $\sqrt{\langle w^2 \rangle}$  と較べよう.

答.

(1) Maxwell の密度分布関数を f(v) とすれば, dv を速度空間の体積要素として

$$P(d\boldsymbol{v}) = f(\boldsymbol{v})d\boldsymbol{v} \tag{6.104}$$

である.二つの粒子は統計的に独立であることを知っているので

$$P(d\boldsymbol{v}_1, d\boldsymbol{v}_2) = P(d\boldsymbol{v}_1)P(d\boldsymbol{v}_2).$$
(6.105)

つまり,  $f(v_1, v_2)$  は二つの Maxwellian 分布の掛け算になる:

$$f(\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3 e^{-m(\boldsymbol{v}_1^2 + \boldsymbol{v}_2^2)/2k_B T}.$$
(6.106)

(2)  $\boldsymbol{v}_1 = \boldsymbol{V} + \boldsymbol{w}/2$  および  $\boldsymbol{v}_2 = \boldsymbol{V} - \boldsymbol{w}/2$  から

$$v_1^2 + v_2^2 = 2V^2 + \frac{1}{2}w^2.$$
 (6.107)

密度分布関数に興味があるのだから

$$f(\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2) d\boldsymbol{v}_1 d\boldsymbol{v}_2 = g(\boldsymbol{V}, \boldsymbol{w}) d\boldsymbol{V} d\boldsymbol{w}$$
(6.108)

が要求される. つまり,

$$f(\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2) \frac{\partial(\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2)}{\partial(\boldsymbol{V}, \boldsymbol{w})} = g(\boldsymbol{V}, \boldsymbol{w}).$$
(6.109)

ここにあらわれているヤコビアンは1なので

$$g(\boldsymbol{V}, \boldsymbol{w}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^3 e^{-(2m\boldsymbol{V}^2 + (m/2)\boldsymbol{w}^2)/2k_B T}$$
(6.110)

質量中心の運動エネルギーは  $(1/2)(2m)V^2$  である.相対速度の運動エネルギーは、換算質量 が m/2 なので  $(1/2)(m/2)w^2$  である.これが上の密度分布の式から読み取れることに注意. (3) 周辺分布 g(w) は V について上の同時分布を積分してしまえば求まる.あるいは、 $V \ge w$  が統計的に独立であることをつかって g(V,w) を分割すればよい:

$$g(\boldsymbol{w}) = \left(\frac{m}{4\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-m\boldsymbol{w}^2/4k_B T}.$$
(6.111)

よって

$$\langle |\boldsymbol{w}| \rangle = \left(\frac{m}{4\pi k_B T}\right)^{3/2} \int d\boldsymbol{w} |\boldsymbol{w}| e^{-m\boldsymbol{w}^2/4k_B T} = \left(\frac{m}{4\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty w^3 e^{-mw^2/4k_B T} dw$$
(6.112)

この積分はできて

$$4\pi \int_0^\infty w^3 e^{-mw^2/4k_B T} dw = 2\pi \left(\frac{4k_B T}{m}\right)^2,$$
(6.113)

つまり,

$$\langle |\boldsymbol{w}| \rangle = 2\pi \left(\frac{4k_BT}{m}\right)^2 \left(\frac{m}{4\pi k_BT}\right)^{3/2} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{k_BT}{m}\right)^{1/2}.$$
 (6.114)

他方

$$\langle \boldsymbol{w}^2 \rangle = \left(\frac{m}{4\pi k_B T}\right)^{3/2} 4\pi \int_0^\infty w^4 e^{-mw^2/4k_B T} dw = \left(\frac{m}{4\pi k_B T}\right)^{3/2} 48\pi^{3/2} \left(\frac{k_B T}{m}\right)^{5/2} = \frac{6k_B T}{m}.$$
(6.115)

つまり  $\sqrt{\langle w^2 \rangle} = 3\sqrt{2}\sqrt{k_BT/m}$  ということだが、これはつぎの講義の平均自由行程の計算の ところで使う. これは  $\langle w \rangle$  よりも大きくなくてはいけない; w = |w|の分散 (i.e,  $\langle w^2 \rangle - \langle w \rangle^2$ ) は正でなくてはいけないからである.

6-3. 温度 T の平衡状態にある気体中の質量 m および M の異なった分子の根二乗平均相対

速度を求めよう (上でやったのはm = Mの場合だった). (1) デルタ関数を使おう. 相対速度wの密度分布関数をF(w)と書くと

$$F(\boldsymbol{w}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{M}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int d^3 \boldsymbol{v}_1 \int d^3 \boldsymbol{v}_2 \,\delta(\boldsymbol{w} - (\boldsymbol{v}_1 - \boldsymbol{v}_2)) e^{-m\boldsymbol{v}_1^2/2k_B T - M\boldsymbol{v}_2^2/2k_B T}.$$
(6.116)

*v*<sub>2</sub>についての積分を実行しよう.

(2) つぎに $v_1$ についての積分を実行してF(w)を求めよう.

(3) 最後に  $\langle w^2 \rangle$  を計算しエネルギー等分配の法則を使った結果と一致することを確認しよう. 答.

(1) これは見ただけで答えがわかる:

$$F(\boldsymbol{w}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \left(\frac{M}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int d^3 \boldsymbol{v}_1 e^{-m\boldsymbol{v}_1^2/2k_B T - M(\boldsymbol{w} - \boldsymbol{v}_1)^2/2k_B T}.$$

(2) Gauss 積分を実行するには平方を完成すればいい:

=

$$mv_1^2 + M(w - v_1)^2 = (m + M)v_1^2 + Mw^2 - 2Mwv_1$$
(6.117)

$$(m+M)\left(\boldsymbol{v}_1 - \frac{M}{m+M}\boldsymbol{w}\right)^2 + M\boldsymbol{w}^2 - \frac{M^2}{m+M}\boldsymbol{w}^2 \quad (6.118)$$

$$= (m+M)\left(\boldsymbol{v}_1 - \frac{M}{m+M}\boldsymbol{w}\right)^2 + \frac{mM}{m+M}\boldsymbol{w}^2.$$
(6.119)

よって,

$$F(\boldsymbol{w}) = \left(\frac{mM}{2(m+M)\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mM}{m+M}\boldsymbol{w}^2/2k_B T}.$$
(6.120)

自然に換算質量があらわれていることに注意. (3) 期待値は上の式から読み取れて

$$\langle \boldsymbol{w}^2 \rangle = 3 \frac{m+M}{mM} k_B T.$$

この結果はエネルギー等分配の法則による結果

$$\langle \boldsymbol{w}^2 \rangle = \langle \boldsymbol{v}_1^2 \rangle + \langle \boldsymbol{v}_2^2 \rangle = \frac{3k_BT}{m} + \frac{3k_BT}{M} = 3\frac{m+M}{mM}k_BT.$$

と一致する.

6-4. 平衡状態においては平均の並進運動エネルギー *E* はエネルギー等分配の法則で求まることを知っている. こうして求まる平均運動エネルギー 3*k<sub>B</sub>T*/2よりも大きな運動エネルギー を分子が持つ確率は3次元空間でどのくらいか?

答.

付録 4B ですでに *E* の分布を求めたからそれを使ってもいいがここでは一歩一歩進むことに しよう. *f* を Maxwell 分布として

$$P \equiv P(E \ge 3k_BT/2) = \langle \chi_{\{\boldsymbol{v}:v^2 \ge 3k_BT/m\}} \rangle = \int_{\{\boldsymbol{v}:v^2 \ge 3k_BT/m\}} f(\boldsymbol{v}) d\boldsymbol{v}.$$
(6.121)

よって

$$P = 4\pi \int_{\sqrt{3k_B T/m}}^{\infty} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} v^2 dv \qquad (6.122)$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{3/2}}^{\infty} e^{-x^2} x^2 dx \simeq 0.39.$$
 (6.123)

この値は1/2より小さくなくてはならない.大きなエネルギーを持った分子が稀に生じうるからだ.空間次元がより大きくなるとどうなるだろうか.

# 第7講 平均自由行程

まとめ

\* Clausius は気体の中での拡散が遅いことを指摘されて,気体中でも分子は長い距離をまっ すぐは進めないことを悟った.

\* これは分子間の衝突のためだとして、Clausius は引き続く衝突の間に平均的に分子が移動 する距離として平均自由行程の概念を導入した.

\* 衝突のために分子の軌跡はランダムウォークになり分子の移動距離はオーダとして直進す る場合の1/√衝突回数になる.

\*個々の分子には力が働かないのにその自然な動きに抗するには実際の力(「エントロピー 力」)が要求される.例えば分子の拡散を抑え込むには力が要る.

#### キーワード

平均自由行程, ランダムウォーク, 「エントロピー力」, 拡散

これだけは

\* 平均自由行程の意味と見積もり方を理解する.

\* 分子の移動距離が分子間衝突で格段に小さくなる理由とその程度を理解する.

\*「エントロピー力」とその理由を理解する.

オランダの気象学者 C. H. D. Buys-Ballot (1817-1890)<sup>111</sup>は, もしも気体中の分子が Clausius が言うような速さで跳びまわっているならば, 気体の拡散による混合は実際よりもずっとは やく起きることになろうと注意した.

上で指摘されているところは次の YouTube ビデオ (の前半分) で見ることができる:

http://www.youtube.com/watch?v=H7QsDs8ZRMI<sup>112</sup>

この批判を聞いて Clausius は (1858 年<sup>113</sup>) 分子達は衝突せずに長い距離走ることができな い程度には大きいことに気が付いた. こうして Clausius は気体の平均自由行程 (mean free path)  $\ell =$ 気体中の分子が一つの衝突から次の衝突までに走る距離の平均値, という新たな パラメタを定義した. これは「掃引体積」の考え方を使って見積もることができる (図 7.1).

一つを除いてほかの分子達がすべて空間に固定されているとする.動いている分子は半径 d (= 分子の直径)の円筒領域を掃引する.この体積が分子の中心を全く含まないならば分子

88

<sup>&</sup>lt;sup>111</sup>Buys-Ballot の法則の発見者:北半球では風を背にして立つと低気圧は左側にある (1857 年発表).

<sup>&</sup>lt;sup>112</sup>ただし, 臭素を使ったデモについては, 臭素が空気よりはるかに密度が高いので, 重力が影響していること を割引きして見ること.

<sup>&</sup>lt;sup>113</sup>[1858: Lincoln-Douglas 論争, インド政庁法.しかし,最も重要な出来事は Darwin と Wallace によって自 然選択の論文が発表されたことである.Boltzmann が 19 世紀を (Maxwell でなしに) Darwin の世紀と呼んだ ことに注目 (E Broda, Ludwig Boltzmann, Mensch Physiker Philosoph (F Deuticke, 1955) Part III) 参照.]

間衝突はない. もしもこの体積が分子の中心を一つ含めば衝突が一回生じる. よって, nを分子の数密度として, 掃引体積 × $n \sim 1$ , つまり  $\ell d^2 n \sim 1$ ならば, この円筒の高さ  $\ell$  が平均自由行程のはずである. そこで cを1の程度の比例係数として平均自由行程は

$$\ell = cV/Nd^2 \tag{7.1}$$

とみつもれる. ただし, *V* は気体の体積, *N* はそこに含まれている分子の数 (n = N/V だった), *d* は分子の直径 (あるいは  $\pi d^2$  が掃引体積の断面積である).



図 7.1: (7.1)の直感的説明. 円筒が掃引体積である.

現実にはすべての分子が動き回っているから、衝突は平均的な相対速度で起こるはずである. 速さの代表をどうとるかにはある程度の自由があるが普通は計算しやすい根二乗平均速度  $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$  が採られる. 二つの粒子の相対速度は  $v_2 - v_1$  なので二乗平均相対速度はこの二つの速度の統計的独立性とそれぞれの平均がゼロである (全体として流れはない) ことから  $\langle v_1^2 \rangle + \langle v_2^2 \rangle$  に等しい. それで平均相対速さは平均の速さの  $\sqrt{2}$  倍になる (もちろんその分布 関数さえ前講で計算したが, こういう説明もできること). こうして

$$\ell = \frac{1}{\sqrt{2\pi}nd^2} = \frac{V}{\sqrt{2\pi}Nd^2}$$
(7.2)

が本当の平均自由行程のはずである<sup>114</sup>.

しかし、本当は根二乗速度でなしに相対的な速さをまともに扱うべきではないか?つまり,相対的な速 さの期待値と一粒子速さの期待値の比を考えるべきではないか?この比も √2 なのであり、結果として (7.2) がちゃんと成立する.

これを見るのは難しくない.前講ですでにやった計算によると相対速度の分布関数は質量が換算質量 に置き換わった Maxwell 分布に過ぎなかった.したがって,相対速さの期待値は質量の平方根に反比例 するので, $m \to m/2$  と置き換えれば,新たに計算するまでもなくわれわれの欲しい比は前と同じ  $\sqrt{2}$  なのだ.

もっとまともに,各分子が衝突間に走る距離の分布を求め衝突間走行距離の期待値として平均自由行 <u>程は計算すべきではないか.その通り</u>.その答えは数密度が小さな極限で(7.2)に一致する(7.3 参照). <sup>114</sup>もし観測者が一つの粒子の上に座って他の粒子達を見ているとすると,他の粒子の平均スピードは√2かけ るのその粒子たちの実験系に対する平均スピードに見える.その結果,他の粒子がすべてじっとしている場合よ りも平均として√2倍だけ頻繁に衝突が起こることになる.したがって平均自由行程には 1/√2の因子がかか る. 引き続く衝突の間にかかる時間の平均 $\tau$ を平均自由時間 (mean free time) という. これは 平均自由行程を平均相対速度wで割ることで見積もられるだろう:

$$\tau = \ell/w = 1/wn\pi d^2. \tag{7.3}$$

ここで今得られる知識をもとに、理想気体で平均自由行程を見積もっておこう. 理想気体 の状態方程式から  $V/N = k_B T/P$  が得られるから (7.2) は

$$\ell = \frac{k_B T}{\sqrt{2} P \pi d^2} \tag{7.4}$$

となる.  $\sigma = \pi d^2$  は衝突断面積 (collision cross section) と一般に呼ばれる量に当たっている. この式からすぐわかることは、式は出して見たものの、当時は  $k_B$  を見積もるすべがなかったの で平均自由行程を見積もることもできなかったということである.ここでは  $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K を知っているとする.

簡単な真空ポンプで容易に到達できる真空圧は水銀柱で 1mm くらいであるがこれは 1/1000 気圧くらい で 133 Pa である. この圧力下での窒素ガスの平均自由行程を求めよう. 温度は室温 300 K とする. 窒 素分子の大きさあるいは衝突断面積が要るが d/2 として van der Waals 半径 155 pm を使おう. そうす ると $\ell \simeq 0.07$  mm が得られる.<sup>115</sup> 第 5 講で見たように窒素分子の平均速度はだいたい 500 m/s なので 平均自由時間は  $\tau = 1.5 \times 10^{-7}$  つまり 0.15  $\mu$ s; 一秒間に平均として 600 万回くらい衝突するわけだ. こ こで,分子間の平均距離は  $(V/N)^{1/3} = (k_BT/P)^{1/3}$  であり,今の場合これは 31 nm で平均自由行程よ りも桁違いに小さいことに注意. (7.4) によると温度を止めておけば平均自由行程は圧力に逆比例するか ら,1気圧 (10<sup>5</sup> Pa) 室温での窒素の平均自由行程は今求めた距離の 1000 分の一くらいだ. 一方,分子間 距離は十分の一になる.つまり圧をあげると平均自由行程は分子間距離に近くなりやがてそれより小さ くなる. ただし,1気圧ではまだ平均自由行程の方が分子間距離よりずっと大きい (7.2 参照).

Clausius は N や d を別々に求める手段を持たなかった.しかし, Buys-Ballot の批判から わかるように, いわゆる輸送現象を定量的に調べると d を測定する希望が持てる.これは総 数 N 見積もりへの第一歩である. Maxwell は気体の粘性 (= 運動量の輸送)を調べることで まさにこれを実際にやって見せ, はじめて Avogadro 定数の評価を与えた. Maxwell のやった ことを理解したいが, そのためには平衡から少しずれた状態でいろいろなものが移動する現 象:輸送現象をどう記述するか考えなくてはいけない.その準備はこの講義のおしまいで多 少するとして, 平均自由行程のそもそもの発端である Buys-Ballot の批判に分子間衝突がど のくらい答えるかまず見ておこう.

大雑把に言って1気圧の空気の中での例えば窒素の平均自由時間は室温近くで~0.1 nsの オーダである.衝突が起こるごとに分子の向きは変わる.今まで走ってきた方向を衝突で完 全に忘れるという粗い近似でしかも引き続いた衝突の間には平均自由行程ℓだけ進むとしよ

う.第*i* 衝突とその一つ前の衝突の間での分子の変位ベクトルを $r_i$ と書くことにすると、ここで考えている粗い近似ではいつも  $|r_i| = \ell$ である.つまり「一歩」の幅がいつも  $\ell$ で分子は歩いて行くことになる.時間 t の間での総変位 R(t) は、[x] がxを超えない最大の整数を表すとすると分子は  $[t/\tau]$  歩歩くので (最後の一歩に満たない変位は無視することにして)

$$\boldsymbol{R}(t) = \sum_{i=1}^{[t/\tau]} \boldsymbol{r}_i \tag{7.5}$$

と書くことができる. これは第3講で出てきたランダムウォークだ. 前の場合と違うのは今度は2次元でなく3次元空間でさらに格子の上に動きが制限されていないことだが歩く範囲の計算などに大きな違いはない. もちろんこれは確率過程だから R(t) は試行するごとに異なるだろう (第3講 ではあらわに書いてあったように,本当は確率パラメタ $\omega$  にも依存している). 一例が図にある.

図 3次元ランダムウォークの例 まだ作ってない

#### 

分子のある軌跡を追跡するということは確率論ではサイコロを振って出てきた目 ω が決定す る軌跡を眺めるということだと解釈する.何回も異なった軌跡を見てそれが平均的にどのよ うであるかということが興味の中心になる.分子の走る向き (一歩の向き) はランダムで等方 的だと考えるからすべての *i* について

$$\langle \boldsymbol{r}_i \rangle = 0. \tag{7.6}$$

今考えている粗い近似では異なった一歩は統計的に独立なので

$$\langle \boldsymbol{r}_i \cdot \boldsymbol{r}_j \rangle = \delta_{ij} \ell^2 \tag{7.7}$$

である.ここですべてのiについて $r_i \cdot r_i = \ell^2$ であることも使った.これから

$$\langle \mathbf{R}(t) \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{[t/\tau]} \mathbf{r}_i \right\rangle = \sum_{i=1}^{[t/\tau]} \langle \mathbf{r}_i \rangle = 0.$$
 (7.8)

しかし,図に見るように軌道は空間的に広がっている.それを調べるには平均自乗末端間距離,つまり  $\langle | \mathbf{R}(t) |^2 \rangle$ の平方根を考えるのが手っ取り早い.

$$\mathbf{R}^{2}(t) = \left(\sum_{i=1}^{[t/\tau]} \mathbf{r}_{i}\right)^{2} = \sum_{i=1}^{[t/\tau]} \mathbf{r}_{i}^{2} + 2\sum_{i (7.9)$$

これをいろいろな実例について平均すると(7.7)のゆえに上の式の第二項は消えてしまって

$$\left\langle \boldsymbol{R}^{2}(t)\right\rangle = [t/\tau]\ell^{2} \tag{7.10}$$

がえられる (最後の一歩に満たない変位は無視してきた). ここで考えたランダムに方向を変える歩行者の軌跡をランダムウォーク (酔歩) と言う. この問題はまた後で出てくる.

以下の評価は自分でやって見るように. 衝突が全くなかったとすると時間 t の間には  $L = [t/\tau] \ell \simeq t\overline{v}$  だけ走ることになる. ここで  $\overline{v}$  は根自乗平均速度で代表できる分子の速さである. だから L は音速 ×t でおおよそ評価できる距離である; 一秒で軽く教室の隅から隅に到達できる. Lを使うと  $(t/\tau)$   $E[t/\tau]$  の違いは無視する)

$$\sqrt{\left\langle \boldsymbol{R}^{2}(t)\right\rangle} = L/\sqrt{t/\tau} \tag{7.11}$$

 $t/\tau$ は L だけ走る間に分子が他の分子とぶつかる回数 (実は軌跡が折れ曲がる回数) であり t = 1 s だとそれは数十億回に及ぶ.つまり, 実際に分子が一秒間に移動する範囲は L より 5 桁くらい小さい. 今考えている窒素ではせいぜい数ミリのオーダということになろう.も ちろん,ここの評価は衝突で完全にメモリを失うというような簡単化のための仮定を置いて いるが,たとえ数回の衝突のあいだ多少メモリが残っているというように仮定を緩和しても  $\langle \mathbf{R}^2(t) \rangle$ が  $t/\tau$ に比例するということは動かないし, 移動範囲の評価も 2 倍くらいしか変わら ない.

質問 衝突五回のうち四回は方向を変えず五回目で方向がランダムに変わるというモデルに すると  $\langle \mathbf{R}^2(t) \rangle$  何倍になるか? ( $\sqrt{5}$ 倍になる.)

以上でとにかく分子運動が衝突のために目まぐるしく方向を変えることの効果は絶大であることがわかった.

「輸送現象を定量的に調べると*d*を測定する希望が持てる」と言うことで次回では輸送現 象論入門講義をするのだが、今日の締めくくりに二種類の気体が分子運動で混ざっていく過 程を少しミクロな立場で見ておくことにしよう(図 7.2).



図 7.2: 拡散は気体の中では各分子のほとんど統計的に独立なランダムウォークで引き起こされる. 縦の点線 は中央を示すだけで何かがあるわけではない. 下段の鎖線で書いてある円は各分子がその初期位置からどのく らい動けるか範囲の目安を示す.

Fig. 7.2 拡散は気体の中では各分子のほとんど統計的に独立なランダムウォークで引き起こされる. おおよその説明は次の通り.

(a) t = 0 で左右半分ずつに '色' 以外は全く区別のない二種類の剛体球気体が同じ量だけ入っている.

(b) t<sub>0</sub>時間後に各分子が変位できる範囲を初期位置の周りに点線の円で表している (b1).t<sub>0</sub>時間後は各分子は それぞれの鎖線円の内部でランダムに場所を選ぶことができる.(b)が結果だが、こみ合わないので鎖線円も残 してある.

(c)  $t = 10t_0$  では (b) の場合のほぼ 3 倍 ( $\sqrt{10}$  倍) の距離各分子は移動できて (c1) にある各円盤 (その中心は (a) にある初期値; 代表が少し濃く矢印付きで示してある) の中から各分子は場所を選ぶ; もちろん容器の壁がある ところでは分子は跳ね返されるから内側に折り返して考える. その結果が (c).

(d)  $t = 100t_0$ 時間後は (b) の場合のおよそ 10 倍の距離をカバーでき (d1 の矢印), 各分子はそれぞれの円盤 (その中心は (a) にある初期値)の中から (壁は尊重して)場所を選ぶ.その結果が (d).

(e) 十分に時間が経つと各分子は好きなところに行けるので二つの気体は混じり合ってしまう. これが平衡状態 で何もしなければ二度と成分は分離しない.

ここでは剛体球気体を考える. 衝突以外の分子間相互作用は考えない. そうすると各分子 はほぼ統計的に独立なランダムウォークをすると考えていい. たとえ黒の分子が始めに白黒 境界にいたとしても特にどっちに動くという傾向はないことに注意. どのようにこの過程が 進行するかは図 7.2 とその説明を見てもらうことにして, 要するに拡散過程で起こることは 箱の中での分子のランダムな移動であり, ただ短い時間には遠くに行けないという制限があ るだけである. 同種類の分子は示し合わせて別々のところに行くようにするなどという分子 間の相関などまったくない

こうして各分子から見ると何らの駆動力もなしに、「気がついてみると」平均的には黒は 左に、白は右にと移動することになる.

図 7.2(e) には十分時間が経てば「平衡状態」に到達して二度と分離しないと言っているが、 それがどのくらい確からしいかまず見ておこう.時間が経ってから生じることは要するにラ ンダムに白黒の分子を左右の半領域に分配することである.白と黒は色が違うだけで同様な ので白分子だけ考えよう.白分子の総数をNとしn個が左半分にいるとする.その確率はど のくらいだろうか?個々の分子は区別がつかないのだから,例えば、n個の白分子が左側に いて残りが右側にいるような分配の仕方は、分子の数にだけ注目すれば、一通りしかないこ とに注意.つまり、n ( $n = 0, \dots, N$ )によらず分配の仕方は一通りしかない.これによると、 全部が右にいる状態も、半々が左右に平等に分配されている常識的にはもっともありそうに 見える状態もともに同じ確率で生じるという結論になる.これは経験事実に反する;もしそ うなら気体の分子の55%が右半分にいる確率は気体分子の数によらないで45%ということに なってしまう.組み合わせの数を元に確率を計算するときに重要なことは「一つの場合」と して数えられる場合が同じ程度に確からしくなくてはいけないということだ.上の数えあげ ではこれが間違っている(経験事実と矛盾している)に違いない.

図 7.3 を見るとわかるように箱の中での分子の配置の仕方は異なったミクロな状態として 区別すべきである.(a)と(b)を比べて一目瞭然わかるようにたくさん分子がある方がはるか に多くの異なった配置が作れるに違いない.



図 7.3: 箱の中での分子の空間配置にはいろいろなものがあるに違いない. (a) と (a'), (b) と (b') はそれぞれ 同じ数の分子を含むが分子たちは異なった空間配置を取っている. (a) と (b) を比べると, 粒子が多い方がはる かに多くの区別できる空間配置を持つだろうということも見て取れる. (c) では配置の数を数えるために体積を  $V^{\#}$  個の「座席」に分ける. そこに分子を n を配置する異なったやり方の数を数える. これは (置いてある場所 が違うのだから) 区別できる  $V^{\#}$  個の座席から n 席を繰り返しを許さず選ぶ方法の数に違いない.

ひとつの分子がどのくらい異なった位置に居られるかという場合の数 (ミクロに区別できる状態の数) は箱の体積に比例するだろう. その数を  $2V^{\#}$  と書くことにしよう (つまり左右半分がそれぞれ  $V^{\#}$  の居場所を提供するとする). ここでは分子は衝突するのだから同じ位置に異なった分子が同時にいることはないとする. 箱の (半分の) 中に n 分子が入っているならば,分子のばら撒き方を数えることは  $V^{\#}$  の可能性から繰り返しを許さずに n の場所を選ぶ その方法の数を数えることに等しい (図 7.3(c) 参照). それは

$$\binom{V^{\#}}{n} = \frac{V^{\#}!}{n!(V^{\#} - n)!} \simeq \frac{(V^{\#})^n}{n!}$$
(7.12)

で与えられる. 最後の近似は (理想気体に近いのだから)  $V^{\#} \gg n$ を想定した:  $V^{\#}(V^{\#} - 1)(V^{\#} - 2) \cdots (V^{\#} - n + 1) \simeq (V^{\#})^{n}$ .

以上を準備にして、N 個の白分子を左半分にn 個,残りを右半分に、そしてN 個の黒分子を 左半分にm 個,残りを右半分に分配する状態の数を数えよう. 白分子の左半分についてはす でに数えた. 右半分については $n \in N - n$  と置き換えるだけなので答えは $(V^{\#})^{N-n}/(N-n)!$ . そこで、N 個の白分子を左半分にn 個,残りを右半分に分配するやり方の総数 $\mathcal{N}_W(n)$  は

$$\mathcal{N}_W(n) = \frac{(V^{\#})^n}{n!} \frac{(V^{\#})^{(N-n)}}{(N-n)!} = \frac{1}{N!} \binom{N}{n} (V^{\#})^N$$
(7.13)

となる.<sup>116</sup> 黒分子についても同様で, n がm に置き換わるだけなので, その総数  $\mathcal{N}_B(m)$  もす ぐわかる. 結局, 左半分に白分子がn, 黒分子がm ある状態の総数は

$$\mathcal{N}_W(n)\mathcal{N}_B(m) = \frac{1}{N!^2} \binom{N}{n} \binom{N}{m} (V^{\#})^{2N}$$
(7.14)

と書くことができる. 黒分子と白分子は別々に分配されると考えていいので $\mathcal{N}_W$  と $\mathcal{N}_B$  は別々 に考えていい. こうして問題は二項係数 $\binom{N}{n}$  を最大にするnの問題になる. 技術的には階乗 の評価の問題になる. N! はN がただでさえ大きいので巨大な数である. そこでその対数を 考えよう. 和をおおよそ積分で近似すると

$$\log N! = \sum_{k=1}^{N} \log k \simeq \int_{0}^{N} dx \, \log x = N \log N - N$$
(7.15)

<sup>&</sup>lt;sup>116</sup>この結果から 1/N! を除いた結果は分子が全て普通のビー玉のように区別できると仮定した場合の数になっている.

が得られる.<sup>117</sup> たいていの場合 $n \gg 1$ だろうから

$$\log \mathcal{N}_W(n) = 2N \log V^{\#} - n \log n - (N - n) \log(N - n) + N.$$
(7.16)

**これを最大にする***n*は

$$\frac{d}{dn}(n\log n + (N-n)\log(N-n)) = \log\frac{n}{N-n}$$
(7.17)

を見ると、n = N - n つまり n = N/2 の時であることがわかる. n = m = N/2、つまり白 分子も黒分子も半々左右に分布する状態が最も確からしく実現することがわかった. さらに、 ピークを与える n は一つしかないので、n = N あるいは 0 (全部片方にある初期状態) から n = N/2 の状態への変化は、ミクロに区別できる状態の数が増加する方向への(よりありふ れた状態への)時間変化であることがわかる.

これはわれわれの経験や常識と調和しているが, n = m = N/2の状態が平衡状態であるというためには, ランダムに分子の一部の再配分でこれから有意にずれた状態ができる確率が大変小さいことを見なくてはいけない. 「コース概観」をもしも憶えていたらこれは大偏差の話だなとピンとくるかもしれない. 後でその立場から振り返るが, ここでは $\mathcal{N}_W(N/2 \pm \epsilon)$ と $\mathcal{N}_W(N/2)$ の比を調べてみよう. その対数を計算する. (7.16)を使って

$$\log \frac{\mathcal{N}_W(N/2 \pm \epsilon)}{\mathcal{N}_W(N/2)} = N \log(N/2) - (N/2 + \epsilon) \log(N/2 + \epsilon) - (N/2 - \epsilon) \log(N/2 - \epsilon).$$
(7.18)

これを計算するために次の Taylor 展開を使う  $((A+x)\log(A+x) = A\log A + (\log A + 1)x + x^2/2A + o[x^2]$ 参照)

$$\log \frac{\mathcal{N}_W(N/2 \pm \epsilon)}{\mathcal{N}_W(N/2)} = -2\epsilon^2/N + o[x^2]. \tag{7.19}$$

つまり

$$\frac{\mathcal{N}_W(N/2\pm\epsilon)}{\mathcal{N}_W(N/2)} = e^{-2\epsilon^2/N}.$$
(7.20)

これから  $\epsilon$  が ~  $\sqrt{N}$  (100/ $\sqrt{N}$ %) の 1/10 以下でない限り分子の配分が平均からずれたミクロに区別できる状態の数というのは圧倒的に小さいことがわかる. 白分子も黒分子も左右に相当正確に一対一に分配された状態を有意に変化させるようなゆらぎがほとんど自然に生じ得ない極めて安定な状態であることがわかる.

こうして、分子たちは全体のことなど考えずにてんでバラバラに振舞っているにも関わらず、系全体を巨視的スケールで眺めると圧倒的な確かさをもって、もっとも熱運動ゆらぎに対して安定な状態(対応したミクロの状態の数が与えられた条件のもとで最大のマクロな状態) へとほとんど決定論的に変化していくということがわかった.たとえ系がマクロでなくメゾ

<sup>&</sup>lt;sup>117</sup>これは Stirling の公式と呼ばれる階乗の近似式の簡略化したもので第 XX 講でもう少し正式に取り扱う.しかし、この近似式は今後くりかえし現れるので、この機会に  $\log N \simeq N \log N - N$  あるいは  $N! \simeq (N/e)^N$  は憶えておくのがいい.

スケール (例えば  $N \sim 10^{10}$ ) であったとしても  $10^4$  くらいどっちかの半分が余計に白分子や 黒分子を含むような状態が見られるようになるとしてもこれ以上はゆらぐことはありそうに ない、ということもわかる. だがもちろんこのゆらぎは効果を持ちうる. そのような世界がメ ゾスケールの世界だ.

以上の詳しい話から明らかなように,成分気体の重心の位置はほぼ決定論的に移動する. 各分子になんの力も特に系統的に働いてないことをわれわれはよく知っているが,黒分子み んなから見るとその濃度が高い部分から低い部分へと黒分子を押しやる系統的な駆動力があ るように見える.これは単なる幻想だろうか?

図 7.2 の状態で, 黒分子が左に拡散するのを (境界に障害物などおかないで) 邪魔するには どうすればいいだろうか. 第5 講で分子に作用するポテンシャルをかけると分子の分布が (十 分時間が経つと)Boltzmann 因子で決まることを見た. そこで黒分子は右に引っ張り, 白分子 は左に引っ張るような (保存) 力をかけることができれば拡散をかなり邪魔することができる だろう. とにかく長時間待っても図 7.2(e) のようなことにはならないようにできる. では, こ の力 (を生み出すポテンシャルエネルギー) は幻想か? 明らかに現実のものだ. だが, 各分子 には働いていないはずの駆動力を抑え込むのに現実の力がいるとはどういうことか?

拡散を抑え込むのに力がいるならば,黒分子の左への拡散は幻想ではなく現実の左向きの 力を生み出しうるのだろうか?

次のような思考実験をしよう.図7.2において中央を示すたての鎖線が特殊な膜であって 白分子は自由に通すが黒分子はまったく通さないとする(図7.4).白分子気体も黒分子気体 もほぼ理想気体である.そこで白分子の動きに黒分子の存在は無関係である.したがって,



図 7.4: 中央に白分子だけ通す膜を置くとどうなるか

Fig. 7.4 中央に白分子だけ通す膜を置くとどうなるか

(a) は図 7.2 とおなじ初期状態である.

(d') は図 7.2 (d) に対応しているが, 黒気体に変わったことはない. 白気体は中央隔壁が取り外されたかのよう に右半分になだれ込む.

(e') 十分時間が経つと白分子は左右に満遍なく行き渡る.

白分子は右半分に(分子間衝突はあるが)ほぼ自由に侵入して,最終的には左右での白分子の (分)圧がほぼ等しいことになる.そこで黒気体の分圧全部が右から膜を押すことになる.こ の圧力に抗して膜を支えないならば拡散の結果図7.2(e)が実現する.ここで膜を固定するの に必要な力こそ拡散を押しとどめるに要する力である. 拡散を起こそうとする「何者か」は 巨視的に力を生み出すのである. この現実の力は圧力なので膜に右からぶつかる黒分子が生 み出している. つまり, 今考えている膜があるときは現実の力が平均として右向きに黒分子 にかかって拡散できないようになっているのだ.

ーつーつの分子には力がかかってないのになんで集団で見ると力があることになるのか? 今考えている拡散問題で黒分子を考えよう. どの時点においても各分子には (衝突はあって も) 左へ行けというような力はない. しかし, はじめのうちは圧倒的に右側に黒分子はいるか ら, 各分子のランダムな動きによって圧倒的に多くの分子が右から左に移動する. その逆は, そもそも左側には黒分子はいないので, ほとんど起こらない. これは右に大濃度の領域があ ると, 境界にある粒子はその濃度の壁に押されるのと同じことが起こるのだ. そして図 7.4 で 見たようにこれは実際の力として観測できるのである. これは濃度あるいは密度に勾配があ るときもそれを階段にして考えればわかりやすい (図 7.5(a)  $\rightarrow$  (b)). つまり, 分子の自然な 運動を邪魔すると力が発生する. これが分子たちに作用して壁がない時にはその自然な動き を生み出しているのである. この力は系を対応したミクロな状態がより多いようなマクロあ るいはメソスケールの状態に駆動するので「エントロピー力」(entropic force) と呼ばれる. エントロピーは後でちゃんと紹介説明するからここでは名前だけだが, エントロピーがわか ればふさわしい名前であることが実感できる.



図 7.5: (a)の自然な濃度勾配をいくつかの壁で堰きとめると,(b)のように壁のところに力が発生する.この 力は分子の自然な動きが阻害されないと見えて来ない.

しかし、よく考えると、上の説明は力学に反する、分子はどんどん加速されるのではない か?実は、分子たちにはもうひとつ別の力も働いている.それは分子衝突からくる.衝突で 運動量が変わるが、もしもある分子が他の分子の平均の動きに逆らっているとすれば、(雨の 中の車のフロントガラスを見るとわかるように)進行方向に逆らうような衝突が増えるだろ う.こうして「速すぎる」分子には平均的にブレーキがかかるのだ. 7.1 では、空気の中での平均自由行程はどのように評価できるだろうか. これは A と B の混 合気体の平均自由行程をどう考えるか、という話だ. 平均自由行程は分子の平均相対速 度/衝突頻度と理解することができる. 平均速度としては根自乗平均相対速度 w を使うと衝 突頻度 f は

$$f = wn\pi d^2. \tag{7.21}$$

これは A 同士の衝突と考えられるから A 相互間の相対速度  $w_{AA}$ , 衝突断面積を  $d_{AA}$ , 数密度  $p_A$  と書くと

$$f_{\rm AA} = w_{\rm AA} n_{\rm A} \pi d_{\rm AA}^2 \tag{7.22}$$

次に A から見た B との衝突頻度は全く同じ考えで、AB 間の相対速度  $w_{AB}$ 、衝突断面積を  $d_{AB}$ 、B の数密度を  $n_{B}$  と書くと

$$f_{\rm AB} = w_{\rm AB} n_{\rm B} \pi d_{\rm AB}^2 \tag{7.23}$$

これらの衝突は無相間に起こるので総衝突

$$f_{\rm A} = w_{\rm AA} n_{\rm A} \pi d_{\rm AA}^2 + w_{\rm AB} n_{\rm B} \pi d_{\rm AB}^2 \tag{7.24}$$

こうして分子 A の平均自由行程は

$$\ell_{\rm A} = v_{\rm A}/f_{\rm A}.\tag{7.25}$$

これは最終的に次ように書き換えられる

$$\ell_{\rm A} = 1/[\sqrt{2}n_{\rm AA}\sigma_{\rm A} + \sigma_{\rm AB}n_{\rm B}(1 + m_{\rm A}/m_{\rm B})^{1/2}]$$
(7.26)

7.2 理想気体近似は使うことにして平均自由行程と平均分子間距離が同程度になる圧力は室 温のあたりでどのように見積もれるか?

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} = \frac{V}{\sqrt{2\pi}d^2N} \tag{7.27}$$

から

$$(\sqrt{2}\pi)^{1/2}d = (V/N)^{1/3} \tag{7.28}$$

これから

$$P = 1.38 \times 10^{-23} \times 300/(653 \times 10^{-12})^3 = 1.4 \times 10^7 \text{ Pa}$$
 (7.29)

つまり 140 気圧くらいにすると本当に混み合ってくるということがわかる.気体が液化する には、後で見るように (第 XX 講)、ある温度 (臨界温度と呼ばれる)より低温でないといけな い.窒素の臨界温度は 126 K でありその時の圧は 3.4 MPa である.上の計算で臨界温度を使 うと 6 MPa くらいが出る.分子間に働く引力をここでは考えてないからひどく雑な計算で あるが、オーダは悪くない. 7.3 自由行程の長さ (引き続く衝突間のパスの長さ)の期待値が Maxwell が与えた (7.2) に数 密度が小さければ一致することを確認しよう.<sup>118</sup>

 $<sup>\</sup>overline{^{118}$ S. T. Palk, "Is the mean free path the mean of a distribution?", Am. J. Phys. 82, 602 (2014) により一般の場合がやってある.

## 第8講 線形輸送現象入門

まとめ

\* ある物理量の密度の(-)勾配にその量の流束が比例する現象を線形輸送現象という. その 比例係数が輸送係数である.

\* 勾配,発散,ラプラス作用素の (直感的)理解に基づいて線形輸送現象を記述する基本式で ある拡散方程式  $\partial_t f = D\Delta f$ を導く.

\* 気体の輸送係数 (上式の D など) のだいたいの値は簡単な気体運動論で見積もることがで きる.

\* Maxwell は粘性係数と van der Waalsの状態方程式を使って分子の大きさを推定することができ、これを使って Avogadro 定数を初めて見積もった.

#### キーワード

線形輸送現象,密度,流束,勾配,発散,保存則,ラプラス作用素,輸送係数,拡散

これだけは

- \* 勾配, 発散, ラプラシアンなどの直感的意味が説明できること.
- \*保存則を表現する偏微分方程式が導けること.
- \* ベクトルの成分の期待値の計算.
- \* いろいろな輸送係数の間には関係があることを知ること(次元解析でわかる).

Maxwell は気体の粘性係数を見積もることで初めて Avogadro 定数をみつもった.前にすで に述べたように純粋に世界が平衡状態にあったなら分子の大きさや数を見積もることはでき ない. さらに先で学ぶように Einstein は拡散現象を解析して Avogardro 定数を精密に測定す る理論を与えた (Einstein の Brown 運動の理論). これらを理解するには輸送現象の理解が欠 かせない.

(線形)輸送現象とは何か? 巨視的な系が平衡からそう遠くない状態にあるとする. つまり, 系は空間的に一様でないかもしれないが,巨視的に見て穏やかにしか変化しないとする. そ うすると,たとえば,分子の数密度nは空間的に一定ではないが時間tおよび空間座標rにな めらかに依存する場n(t, r)として表現できるだろう.

一般に、ある物理量 X が空間的に巨視的スケールで変化する非一様性を持つならばその物 理量の密度の場  $\hat{x}(t, r)$  に意味がある. さらに、この物理量に流れが生じて非一様性が減少す る動きが期待出来る. つまり X がある点から別の点に空間的に輸送されるだろう. これを一 般に輸送現象 (transport phenomena) とよぶ. もしもある空間点での密度の変化  $\partial \hat{x}/\partial t$  が  $\hat{x}$  に線形によるならば,<sup>119</sup> これを線形輸送現象 (linear transport phenomena) とよぶ.



図 8.1: 穏やかな巨視的非一様性は線形輸送現象を引き起こす. 勾配ベクトル  $grad \hat{x}$  は密度場  $\hat{x}$  の増大する 方向 (黒っぽい方)を指し示すので、この勾配によって駆動される流束  $J_X$  は  $-grad \hat{x}$  の方向に (色の薄い方へ) 向かう.

分子が動くと運ばれるある物理量 X を考えよう. その時空点 (t, r) での密度は次のように 書けるだろう:

$$\hat{x}(t, \mathbf{r}) = \frac{\sum_{\mathbf{r}_i \in d\tau(\mathbf{r})} x_i}{d\tau(\mathbf{r})}.$$
(8.1)

ここで,  $x_i$  は時刻 t に  $r_i$  にいる第 i 分子に運ばれる X の量である. ここで体積要素の記号  $d\tau$  で幾何学的な体積 (点集合) としての体積要素を表すとともにその体積の大きさも表すことに する. 上の式の分子の意味は体積要素  $d\tau$  の中にある分子すべてについてそれらが運ぶ X の 総和であり, 分母は体積要素の体積  $d\tau$  そのものを意味している. つまり, X の体積要素  $d\tau$  で の平均密度を計算しているのが (8.1) である. 体積要素  $d\tau$  は巨視的にはきわめて小さいが微 視的には巨大である. 大数の法則 (第4講の (4.3) のあたり) が教えるように, こうして定義し た  $\hat{x}(t, r)$  はたいして揺らぐことはなく, これを時刻 t での空間位置 r での X の密度と解釈し てよい. というよりも正確には, 大数の法則が成立するほど多数の分子を含むような体積要素を使って正確に表現できるような穏やかな変化のある系のみが輸送現象論で考えることが できるのだ.

つぎに *X* がどのくらい運ばれるか記述するために *X* の流れを考えなくてはいけない. その流れを定量的に記述するために流束 (flux)を定義する. *X* の流束  $J_X$  はその方向が流れの方向に一致するベクトルで,その大きさは流れの方向に垂直な面を単位面積あたり単位時間に通る *X* の量を表す (図 8.2).



図 8.2: 物理量 X の流束ベクトル J<sub>X</sub>: その方向は流れの方向である. その大きさは, この方向に垂直な断面 A を単位時間に通る X の量が Q の時, Q/A(単位面積当たりに換算した通る量) で与えられる.

しばしば、 $J_X$ を X の密度かける流れの速度ベクトルと考えることができる.実際、もし  $\overline{^{119}F(X)}$ が X に '線形による' とは、a, bをスカラーとして  $F(aX_1 + bX_2) = aF(X_1) + bF(X_2)$ が成り立つことである. も一様な流体の流れがあり、その流速がvであり,運ばれる量Xの密度が $\rho$ と書けるならば図 8.3 からわかるようにその流束は $J = \rho v$ と書くことができる.



図 8.3: 流束  $J = \rho v$ の説明:単位立方体が vの流れに乗っていると考えれば右側の単位正方形から一秒間に 出る Xの量は  $\rho|v|$  でその流れの向きは v と平行なので,流束は  $\rho v$  になる.

線形な輸送現象では (位置 r での)X の流束  $J_X(r)$  は同じ位置での  $\hat{x}$  の勾配  $grad \hat{x}(r)$  に 比例する (と考える. ただし, 向きは反対, 図 8.1 参照):

$$\boldsymbol{J}_X(\boldsymbol{r}) = -L \operatorname{grad} \hat{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{r}). \tag{8.2}$$

ここに出て来る正の比例係数  $L \in (X \circ n)$  輸送係数 (transport coefficient) とよぶ.

 $\hat{x}$ の勾配 (gradient) は次のベクトルのことである:

$$grad \,\hat{x} \equiv \nabla \hat{x} = \frac{\partial \hat{x}}{\partial x} \boldsymbol{e}_x + \frac{\partial \hat{x}}{\partial y} \boldsymbol{e}_y + \frac{\partial \hat{x}}{\partial z} \boldsymbol{e}_z.$$
(8.3)

ただし, e<sub>k</sub> は k 軸方向の単位ベクトルである. つまり, 成分で書くと

$$grad \,\hat{x} = \left(\frac{\partial \hat{x}}{\partial x}, \frac{\partial \hat{x}}{\partial y}, \frac{\partial \hat{x}}{\partial z}\right). \tag{8.4}$$

ここで記号 ▽ はナブラ (nabla) という名の作用素で<sup>120</sup>次のようなベクトルと考えておいていい:

$$\nabla = \boldsymbol{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \boldsymbol{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \boldsymbol{e}_z \frac{\partial}{\partial z} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right).$$
(8.5)

 $\nabla \hat{x}$  は  $\nabla$  をスカラー  $\hat{x}$  に形式的に掛けたものと理解できる (もちろん  $\nabla$  は微分だから掛け算の順序は変えられない).

もしも X が保存される量ならば、ある場所 (にある体積要素) でのこの量の増加量はその 場所への X の正味の流入量に等しいだろう. そこである点での流束  $J_X$  からその点での X の 総流出量 (涌きだしの量) を計算する作用素 div をつかって、 X の保存則は

$$\frac{\partial \hat{x}(\boldsymbol{r})}{\partial t} = -div \, \boldsymbol{J}_X(\boldsymbol{r}) \tag{8.6}$$

<sup>&</sup>lt;sup>120</sup>ただし日常的英語ではデル (del) と読まれる.

というふうに表現されるのが普通である. ここで 'div' は「出る」量なので – がついている. 流束  $J_X$ の点 *P* における発散 (divergence) (単位体積当たりに換算した涌きだしの量)  $div J_X$ は次のように定義される:

$$div \, \boldsymbol{J}_X = \lim_{V \to P} \frac{\int_{\partial V} \boldsymbol{J}_X \cdot d\boldsymbol{S}}{\int_V d\tau}.$$
(8.7)

ここで  $\lim_{V \to P}$  は極限が点 P に収束していく入れ籠になった (単連結な) 体積 (たとえばボール) の列についてとる (図 8.4 左).  $\partial V$  は体積 V の表面を表す標準的な記法であり<sup>121</sup> dS は表面



図 8.4: Left: 点 *P* での流束  $J_X$  の発散は *P* に収束する入れ籠になったボール *V* の列について極限  $div J_X = \lim_{V \to P} \int_{\partial V} JX \cdot dS / \int_V d\tau$ を計算することで定義される. Right: 面積要素の説明

積要素である; それは外向き法線方向を向いたベクトルでその大きさは表面積要素の面積dS である (図 8.4 右参照). したがって $J_X \cdot dS$  は表面積要素 dS を通って単位時間に出でていく X の量である. こうして, 上式右辺の分子は体積 V から単位時間に出ていく X の総量を表す ことがわかる.

直交座標系を使って(8.7)を具体的に計算すると

$$\lim_{V \to P} \frac{\int_{\partial V} \boldsymbol{J}_X \cdot d\boldsymbol{S}}{\int_V d\tau} = \frac{[J_x(x + dx, y, z) - J_x(x, y, z)]dydz + [J_y(x, y + dy, z) - J_y(x, y, z)]dxdz + [J_z(x, y, z + dz) - J_z(x, y, z)]dxdy}{dxdydz}$$

つまり

$$div \, \boldsymbol{J}_X = \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} = \nabla \cdot \boldsymbol{J}_X. \tag{8.9}$$

が得られる.一番右の表現はナブラベクトル作用素(8.5)と流束ベクトルとのスカラー積で 発散が形式的に書けることを示している.

#### ベクトル解析の入門的まとめが必要なら

http://www.yoono.org/ApplicableMath/ApplicableMath\_files/AMI-2.pdf の Section 2.C を見るとよい. (8.8)

<sup>&</sup>lt;sup>121</sup>一般的には集合の境界集合を表す記号.

 $\hat{x}$  は保存される物理量の密度だとしよう.体積要素  $d\tau = dxdydz$  に単位時間に流入する Xの正味の量は  $-div J_X dxdydz$  である.これがこの体積要素の中の密度を変化させるはずなので, X が保存されるなら

$$\frac{\partial \hat{x}}{\partial t} dx dy dz = -div \, \boldsymbol{J}_X \, dx dy dz \tag{8.10}$$

でなくてはならない. これが保存則を表す方程式 (8.6) だった. もしも X が単位体積当たり 単位時間に  $\sigma$  だけ (たとえば化学反応によって) 生成されるならば (8.6) は次の一般化された 保存則に修正される:

$$\frac{\partial \hat{x}}{\partial t} = -div \, \boldsymbol{J}_X + \sigma. \tag{8.11}$$

以上を分子の数に適用しよう.化学反応などないとすれば粒子の数は保存される.そこで Jで粒子の数の流束を表現すると今の場合保存則 (8.6) は

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -div \, \boldsymbol{J} \tag{8.12}$$

となる. 粒子の輸送が線形だと仮定することは流束が勾配に比例するということだから

$$\boldsymbol{J} = -D \operatorname{grad} \boldsymbol{n} \tag{8.13}$$

である. これは Fick の法則 (Fick's law) とよばれ, *D* が拡散係数 (diffusion coefficient) であ る. 以上二つを合わせると

$$\frac{\partial n(t, \boldsymbol{r})}{\partial t} = -div(-D \operatorname{grad} n(t, \boldsymbol{r})) = D\nabla \cdot (\nabla n(t, \boldsymbol{r}))$$
(8.14)

が得られる.これが粒子数密度についての保存則である拡散方程式 (diffusion equation) である. 拡散方程式は普通 Laplace 作用素 (Laplacian)  $\Delta$  を

$$\Delta = \nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$
(8.15)

で定義して

$$\frac{\partial n(t, \boldsymbol{r})}{\partial t} = D\Delta n(t, \boldsymbol{r})$$
(8.16)

と書かれる.

もしも Laplace 作用素の直感的意味がわかったなら拡散方程式は大変自然な式に見えるだろう. 1 次元の Laplace 作用素を考えよう. それはただの  $d^2/dx^2$  に過ぎないが, それを差分で近似的に計算しよう:

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} \leftarrow \frac{f'(x + \Delta x/2) - f'(x - \Delta x/2)}{\Delta x} = \frac{1}{\Delta x} \left( \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} - \frac{f(x) - f(x - \Delta x)}{\Delta x} \right), \quad (8.17)$$

つまり,

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} \propto \frac{f(x + \Delta x) + f(x - \Delta x)}{2} - f(x).$$
(8.18)

いいかえると  $d^2f/dx^2 \propto (f \text{ o } x \text{ o } \omega \text{ o$ 

$$\Delta f(m{r}) \propto f$$
の点 $m{r}$ の周りでの平均値 $-f(m{r})$  (8.19)

なのだ.

数密度の拡散方程式を考えると、Laplace 作用素は点rのまわりでの数密度の平均値と点rでの数密 度n(r,t)の差を計算する. それが正なら拡散方程式はrでの数密度が周りの数密度に向けて増加するように調整するから、拡散方程式は拡散過程を確かに表現している.

ある物理量 X の輸送係数を計算するにはその流束  $J_X$  の分子による微視的表現が必要に なる. Maxwell はこれを試みた. 彼の議論を精密化することは困難だしかなり大胆な議論で あるが、だいたい Avogadro 定数を決めることができる. これを次に説明しよう. おおよその 考え方を理解することに意味があるだろうが、Einstein の精密な理論を後で説明するので以下 は今日の講義の付録である. 分子運動理論 (kinetic theory) は Boltzmann 以来精密化された が、通用するのはせいぜい気体だけであるからこのコースでは寄り道をしない.

流束は流速と物理量の密度をかけたものであるということをもう少し微視的に解釈してこれを密度の勾配に関係付けるというのが基本方針である.基本的には分子は今いる場所 rに前の衝突のところで身につけた物理量の密度を,その分子の速度 v で運んでくると考える. 直近の衝突は,平均自由ベクトル(平均自由行程の長さを持ち実際に動いた方向を指すベクトル)をlと書くとだいたいr - lで起こっただろう.よってこの分子の寄与は $\hat{x}(r - l)v$ だが,もちろんいろんな分子がいるからそれについて平均したものが X の流束になる:

$$\boldsymbol{J}_X = \langle \hat{\boldsymbol{x}}(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{l})\boldsymbol{v} \rangle. \tag{8.20}$$

ただし平均はrのまわりの体積要素中にある分子すべてについて取る. ここで輸送現象論の 基本的枠組みを反省しておこう. 考えている物理量の時空変化は十分ゆっくりしていてミク ロに見るとかなり大きく大数の法則が成立するくらいの体積を体積要素とみなしていいくら いの巨視的なスケールで現象を記述していいとき決定論的な輸送現象論に意味があるのだっ た. 巨視的記述のスケールと比べると、*l* は微小なベクトルだから (8.20) を Taylor 展開した 一次の近似で十分よく

$$\boldsymbol{J}_{X} = \langle \hat{x}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{v} \rangle - \langle [\boldsymbol{l} \cdot \nabla \hat{x}(\boldsymbol{r})] \, \boldsymbol{v} \rangle = -\langle [\boldsymbol{l} \cdot \nabla \hat{x}(\boldsymbol{r})] \, \boldsymbol{v} \rangle.$$
(8.21)

ここで第一項は局所的には (一つの体積要素の中では) 密度は変わらないから  $\langle \hat{x}(\mathbf{r})\mathbf{v} \rangle = \hat{x}(\mathbf{r})\langle \mathbf{v} \rangle = 0$  と計算されて消えてしまった.

(8.21)を計算するのに任意のベクトル A について

$$\langle (\boldsymbol{l} \cdot \boldsymbol{A}) \boldsymbol{v} \rangle = \left\langle \boldsymbol{v} \sum_{i} l_{i} A_{i} \right\rangle$$
(8.22)

を考えよう. v と l は平行であり, しかも v の各成分は統計的に独立なので

$$\langle v_i \ell_j \rangle \simeq \frac{1}{3} \overline{v} \ell \delta_{ij}$$
 (8.23)

106

となる.<sup>122</sup> ここで  $\overline{v}$  は粒子の平均の速さ (普通, 根二乗平均速度),  $\ell$  は平均自由行程である. よって,

$$\langle \boldsymbol{v}[\boldsymbol{l}\cdot\boldsymbol{A}]\rangle = \frac{1}{3}\overline{v}\ell\boldsymbol{A}.$$
 (8.24)

こうして

$$\boldsymbol{J}_X(\boldsymbol{r}) = -\frac{1}{3}\overline{v}\ell \operatorname{grad} \hat{x}(\boldsymbol{r})$$
(8.25)

が得られた.

Fick の法則 (8.13) では $\hat{x} = n$  だから, これから拡散係数は

$$D = \frac{1}{3}\overline{v}\ell \tag{8.26}$$

と読みとれる.

次のシミュレーションは拡散とBrown 運動の関係をうまく見せてくれる:

http://www.chm.davidson.edu/vce/kineticmoleculartheory/diffusion.html

以上の導き方から見てわかるように数係数 1/3 などたいした意味のあるものではなく,主要なメッセージは  $D/\overline{v}\ell$ が1のオーダの数係数だということである.そんなら次元解析で求まる式ではないか?<sup>123</sup>  $[D] = L^2/T$ であり,時間のスケールと長さのスケールが要るが,動きまわる分子たちについてその速さは関係するだろう.これは L/T を説明する.もう一つ長さが要るが,分子に関係した長さは分子の大きさか分子間距離か平均自由行程だろう(気体が入っている箱のサイズ等はもちろん関係ない).分子の大きさそのものは直接関係しないだろう.気体の密度などが関係するからである.では分子間距離が直接関係するだろうか?しかし,分子の大きさは動きを邪魔するだろうからそれも関係するはずだ.というわけで,分子の大きさとその混み合い方の両方を勘案できる長さとしては平均自由行程が一番自然なのだ.次元解析は知的作業である.

つぎに、図 8.5 にあるような x 方向に (巨視的) 流れ V を持つ剪断流れ (shear flow) を考え よう. このような流れは駆動してないと減衰してしまう. この減衰は z 座標の異なる位置の 間での粒子の交換のために運動量の x 成分が z 方向に混ざり合い  $V_x$  (あるいは運動量の x 成 分) の z 方向の勾配が減少することによる. これが剪断粘性の効果である.

- 般式 (8.25) をある量の輸送に応用するには密度 *x* を表現しなくてはならない. いま考えている場合はそれは運動量の *x* 成分の密度である:

$$\hat{x} = \sum_{d\tau} m v_x / d\tau. \tag{8.27}$$

<sup>&</sup>lt;sup>122</sup>*v*の各成分は統計的に独立なので ± を勝手に取る.  $\langle v \rangle$ も  $\langle l \rangle$ もゼロなので  $i \neq j$ なら  $\langle v_i l_j \rangle = 0$ . 空間の 等方性から  $\langle v_1 l_1 \rangle = \langle v_2 l_2 \rangle = \langle v_3 l_3 \rangle$ なので  $\langle v_i l_i \rangle = \langle v \cdot l \rangle / 3$ だが *v* と*l*は平行なベクトルなのでそれらのスカ ラー積はそれぞれの長さ、つまり平均速さ  $\overline{v}$ と平均自由行程 *l*の積になる. こうして (8.23)が出た.

<sup>&</sup>lt;sup>123</sup>次元解析への入門は次講にある.



図 8.5: 剪断流れ: 巨視的な剪断流れを考えるのだから V の変化は微視的スケールでは (特に, 平均自由行程 くらいの距離では) きわめて小さいはずだが, この図では誇張してある.

ここで,分子の和は体積要素 dr の中にある粒子の運動量の x 成分をすべて足し合わせるという意味である.よって (ここで数密度 n は一様だと仮定している)またまた大数の法則から期 待値しか関係しないだろうから剪断粘性の場合は

$$\hat{x}(\boldsymbol{r}) = nmV_x(\boldsymbol{r}) \tag{8.28}$$

であり、(8.25) (あるいはその z 成分) は

$$J_V = -\frac{1}{3}\overline{v}lnm\frac{\partial V_x}{\partial z} \tag{8.29}$$

となる. ただし,  $J_V$  は '運動量の x 成分の流束'(これ自体は 3 次元ベクトルである) の z 成分 である.<sup>124</sup> (剪断) 粘性係数  $\eta$  は次の式で定義される:

$$J_V = -\eta \partial V_x / \partial z. \tag{8.30}$$

これと (8.29) をくらべて気体の粘性係数 η が

$$\eta = \frac{1}{3}mn\overline{v}l\tag{8.31}$$

と求まった.

すでに求めたl(7.2)と $\overline{v} = \sqrt{8k_BT/\pi m}$ から<sup>125</sup>

$$\eta = \frac{2}{3d^2} \sqrt{\frac{mk_B T}{\pi^3}}.$$
(8.32)

この結果は Maxwell が注意したように数密度 n に依存しない. 気体ではより高い密度はより 短い自由行程を意味する (実際それは  $\propto 1/n$  に比例する) ので運動量輸送の効率が落ちて, 密 度効果は打ち消されてしまう. さらに, 粘度は温度とともに大きくなることに注意. これは普 通の液体とは逆の傾向であるが, 気体ではより高い温度がより効率的な「混ぜ合わせ」を意

<sup>124</sup>より進んだコースではテンソルを使う.

<sup>&</sup>lt;sup>125</sup>もしも粒子の質量, 衝突断面積 (d<sup>2</sup>) および粒子の熱運動の速度のみがいま考えている輸送現象に関係する 物理量であると仮定すると, 次元解析で大体のことがわかる. たとえば, 粒子の数密度を持ち込もうとしても, 次元解析的に結果から自動的に脱落してしまう. この結論ははじめは Maxwell にも驚きの結果であったようで あるが次元解析から出てくるのだ.

原子が実際に在るというならその大きさ*d* がわかるべきだし,数*N* も数えられなくては いけない. 平均自由行程が分かっても *Nd*<sup>2</sup> がわかるだけである. 1873 年<sup>126</sup>に van der Waals (1837-1923) は彼の名前の付いた不完全気体の状態方程式

$$P(V - V_0) = Nk_B T - \frac{\alpha}{V} (1 - V_0/V)$$
(8.33)

を発表した.<sup>127</sup>



図 8.6: van der Waals の自由体積のアイデア.

彼の基本的アイデアは次のようなものである (図 8.6 参照): 分子は質点ではなく大きさを持っているから、どこでも好きなところを走れるわけではない (少なくとも互いを避けなくてはならない). しかし、もしも分子の占めている体積を容器の隅に押し詰めることにすれば (その体積が  $V_0$ )、一つ一つの分子 (の質量中心) は残りの「自由空間」を自由に飛び回れるだろう. そこで、引力の効果を無視すれば、実際の「剛体球」気体はこの「自由空間」の中の理想気体と考えられるだろう. そこで理想気体の状態方程式の中の体積 V を実際に粒子が動ける自由体積  $V - V_0$  におきかえて

$$P(V - V_0) = Nk_BT \tag{8.34}$$

とすればいいのではないか. van der Waals はこう考えた.<sup>128</sup> van der Waals の状態方程式の 残りの部分は引力的分子間力の効果を取り入れるためであるからここでは措いておくと,  $\alpha$ を 粒子の詰め方に関する幾何学的因子として分子が実際に占めている体積  $V_0$  は  $V_0 \simeq \alpha N \pi d^3/6$ と書けるだろう.<sup>129</sup> こうして  $Nd^2$  だけでなく  $Nd^3$  もわかったので N と d を求めることがで きるようになった. 結果は  $N_A \simeq (4 \sim 6) \times 10^{23}$  というなかなかのものであった.<sup>130</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>126</sup>Maxwell の A Treatise on Electricity and Magnetism はこの年に出版された.

<sup>&</sup>lt;sup>127</sup>第 XX 講で詳しく調べる.

<sup>&</sup>lt;sup>128</sup>第 XX 講で見るように一次元では彼は正しい.

<sup>&</sup>lt;sup>129</sup>直径 d の一つの球状の原子がほかの原子達の質量中心を入れない排除体積は半径 d の球の体積である. そこで1 モル当たりだと  $N_A(4\pi/3)d^3$  が排除され残りが自由空間であると思いたいが、一原子の排除体積というのは二つの原子の関係で決まっているので実はこの勘定は排除体積を二倍に数えていることになる. そこで通常  $V_0 = N_A(2\pi/3)d^3$  が使われる.

<sup>&</sup>lt;sup>130</sup>《Avogadroの定数の定義》これは0.012 kgの<sup>12</sup>C に含まれる原子の個数として定義される.その最新の測 定値は B. Andreas et al., "Determination of the Avogadro constant by counting the atoms in a <sup>28</sup>Si crystal," Phys. Rev. Lett., **106**, 030801 (2011) にある. P. Beker, "History and progress in the accurate determination of the Avogadro constant," Rep Prog Phys **64** 1945 (2001) 参照.
ついでに熱伝導係数を単原子気体について計算しておこう. 熱伝導率 λ は次の式で定義される:

$$\boldsymbol{J}_H = -\lambda \operatorname{grad} T. \tag{8.35}$$

ここに  $J_H$  は熱流束 (熱エネルギー流束) である. 運ばれる量の密度  $\hat{x}$  は単位体積あたりの熱 エネルギーであるから, 単原子気体なら

$$\hat{x} = \frac{\sum_{d\tau} m \boldsymbol{v}^2 / 2}{d\tau},\tag{8.36}$$

大数の法則によりこれを局所の期待値で置き換えていいが,それにはエネルギー等配則(第 2講)を使って

$$\hat{x}(\boldsymbol{r}) = \frac{3}{2}nk_BT(\boldsymbol{r}) \tag{8.37}$$

となる. ここで  $T(\mathbf{r})$  は温度の場である.

(8.25) をみると

$$\boldsymbol{J}_{H}(\boldsymbol{r}) = -\frac{1}{3}\overline{v}l\,grad\,\left(\frac{3}{2}nk_{B}T(\boldsymbol{r})\right) = -\frac{1}{2}nk_{B}\overline{v}l\,grad\,T(\boldsymbol{r})$$
(8.38)

がわかるから、これを(8.35)と較べて

$$\lambda = \frac{1}{2} n k_B \ell \overline{v} \tag{8.39}$$

が得られた.

今まで得られた結果をならべると $\eta = nmD$ ,  $\eta/\lambda = 2m/3k_B$  および $\lambda/D = 3nk_B/2$  であることがわかる.<sup>131</sup> 最後の関係式は一粒子当たりの定積比熱  $c_V^{132}$ を定義すれば $\lambda = c_V D$  となる. ただし, これらの関係式が気体を構成している微視的粒子について何か教えてくれるかと言えば, なにもない.

次回は Brown 運動をながめる. 分子達はいつもせわしなく動き回っているから, 平衡状態 でも流体中に浮かんでいる (われわれから見て) 小さな (メゾスコピックな) 粒子はじっとし ていられない. これが Brown 運動である. ビデオやシミュレーションをながめでおこう:

水に浮かんだナノパーティクル:

http://www.youtube.com/watch?v=cDcprgWiQEY&feature=topics

<sup>&</sup>lt;sup>131</sup>これらは次元解析で理解できるが数係数はもっと精密な理論例えば Boltzmann 方程式に基づく理論では剛体分子については $\eta = (5/6)nmD$ などとなる.粘性係数の問題は剪断流存在下での分子速度の分布を求めるのが大変でこの辺りの事情はS.G. Brush, "Development of the kinetic theory of gases. VI. Viscosity," Am. J. Phys. **30**, 269 (1962) に詳しい.

<sup>&</sup>lt;sup>132</sup>一分子の温度を一定体積の条件下で1K上昇するに必要なエネルギー.

シミュレーション

http://www.phy.ntnu.edu.tw/ntnujava/index.php?topic=24.msg158#msg158 http://www.youtube.com/watch?v=PtYP8uoN01k&feature=topics これは大変いい. **5-1**.

(1) 熱伝導率を Boltzmann 定数で割った量  $\lambda/k_B$  の次元は何か?  $\lambda$  は次の式で定義される:

 $J = -\lambda \operatorname{grad} T.$ 

ここで J は熱流束 (運動エネルギーの流束;単位時間に単位面積あたりに輸送される運動エネルギー).

(2) 熱輸送は分子によって運ばれる熱エネルギーと分子の輸送される速さに関係すると考え るのは自然である.前者は単位体積あたりの比熱 c (掛ける温度) に関係し,後者は拡散係数 D に関係する.次元解析的にこれらのあいだにどういう関係が成り立っているか? [この関係 はすでに講義の中に出てきたが次元解析的に考えること.]

(1) 
$$[J] = M(L/T)^2/L^2T = M/T^3$$
,  $[grad k_B T] = M(L/T)^2/L = ML/T^2$  なので  
 $[\lambda/k_B] = (M/T^3)/(ML/T^2) = 1/LT.$  (8.40)

よって  $[\lambda/k_B] = 1/LT$ . 熱伝導係数の単位は W/m·K で辻褄が合っている. (2)  $[D] = L^2/T$  であることを知っている. 比熱はエネルギー/(体積 × 温度) なので,  $[c/k_B] = 1/L^3$ . よって  $[cD/k_B] = 1/LT$ . つまり,  $\lambda \propto cD$  という推測どおりのことが確認された.

5-2. van der Waalsの状態方程式にしたがう気体.その排除体積は  $V_0 = 5.1 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mole}$ である. 排除体積は d を分子の直径,  $N_A$  を Avogadro 定数としてとして

$$V_0 = N_A \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} d^3 = \frac{2\pi}{3} N_A d^3$$
(8.41)

で与えられる.

(1) この気体の密度は 1 気圧, T = 273 K のもとで 5.894 kg/m<sup>3</sup> である. この気体分子の根二 乗平均速度 v はどのくらいだろうか?

(2) 拡散係数は  $D = 4.8 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  だった. 講義で説明した簡単な気体分子運動論による理論では平均自由行程 lを使って D = lv/3と求まった. 平均自由行程はどのくらいか.

(3) 以上のデータを使って Avogadro 定数を見積もってみよう.<sup>133</sup>

(1)  $\langle v^2 \rangle = 3P/\rho$  だから  $\sqrt{3 \times 1.013 \times 10^5/5.89} = 227$  m/s.

(2) 
$$\ell = 3D/v = 6.34 \times 10^{-8}$$
 m.

(3)  $V = 22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \mathbf{\epsilon} 1 \text{atm} \mathbf{c} \mathbf{O} \mathbf{E} \mathbf{I} \mathbf{k} \mathbf{b} \mathbf{k}$ ):

$$N_A d^2 = V / \sqrt{2} \pi \ell, \ N_A d^3 = 3V_0 / 2\pi.$$

<sup>&</sup>lt;sup>133</sup>ここで使っているデータはキセノンについてのものであるがたいへん正確な値が見積もれるわけではない. それはほとんど確実に拡散係数の理論が粗いからである.

よって,

$$d = \frac{3V_0}{2\pi} \frac{\sqrt{2}\pi\ell}{V} = \frac{3\ell V_0}{\sqrt{2}V},$$

であり数値は  $3.067 \times 10^{-10}$  m = 3.1 Å. そう悪くはない (キセノンの van der Waals 半径 = 2.2 Å) であり

$$N_A = V/\sqrt{2}\pi\ell d^2 = \frac{V}{\sqrt{2}\pi\ell} \frac{2V^2}{9\ell^2 V_0^2} = \frac{\sqrt{2}V^3}{9\pi\ell^3 V_0^2} = 8.466 \times 10^{23}.$$

# 第9講 Brown 運動

#### まとめ

\* どんなメゾスケールの粒子を流体中に置いてもそれはランダムに動き回る. この運動が粒 子に性質などに依らないという普遍性を Brow は確立した. この普遍的運動を Brown 運動と 呼ぶ.

\* Einstein は Brown 運動が媒質中の熱運動によることを見抜き測定できる分子運動論でに 基づいた定量的な理論を作った. こうして  $k_B$  や  $N_A$  が精密に測定できるようになった.

\* Langevin は Brown 運動をノイズ付きの運動方程式 (Langevin equation) で説明した.

\* Brown 運動の軌跡はランダムウォークの軌跡やポリマーのかたちに関係している;  $\langle r^2 \rangle = 2dDt$ .

#### キーワード

Brown 運動, Langevin 方程式, メゾスコピック, Fick の法則, Einstein の関係, 拡散方程式, Laplace 作用素, Einstein-Stokes の関係, 次元解析

### これだけは

\* Einstein による Brown 運動の理論を例に,メゾスコピックな理論のカギになっているア イデアを説明できること.

- \* Einsteinの関係が導けること.
- \* まともなノイズの付いた Langevin 方程式が書けること.
- \* ランダムウォークのさしわたしが見積もれること.

日本語では Brown 運動のたいへんよい (教える人が読むべき) 入門書がいくつかある: 江沢 洋『だれが原子を見たか』(岩波現代文庫 学術 281 2013 年 [原書 1976 年]) 米沢芙美子『ブラウン運動』(物理学 One point 27 共立出版 1986 年) ともに名著である.

微視的レベルでは粒子達は互いに衝突と反跳を永遠にくり返しているだけであるが,着目している粒子がそれをとりまいている他の粒子よりはるかに大きかったらどうだろう?光学的に観察できる粒子は普通の分子に較べればさしわたしが1000倍は大きい(ということは質量比にすれば少なくとも~10<sup>7</sup>くらい違うということだ.いかに原子分子が小さいか認識すること;図9.1.地球は太陽に比べて小さい小さいというけれどその大きさの比は100程度(正確には109)でしかないのだ).そのため分子の衝突による(ほとんど統計的に独立な)たくさ

んの小さな力積が大きな粒子に与えられることとなる.大数の法則は,着目している粒子が 十分大きいならその平均的な運動は小さな分子達の運動に較べてきわめてのろいものである ことを教える.粒子が十分には大きくなければその主な動きは(4.4)の'o[N]'の部分,大数の 法則からのずれであるゆらぎの部分から来る.つまりわれわれが観察する小さな懸濁粒子の 動きは典型的なメゾスケールでの動きであり,それを今ではBrown 運動と呼んでいるのであ る.<sup>134</sup>



図 9.1: 左: Brown 粒子 (径 1  $\mu$ m) 対 分子 (径 1 nm; この図では 1mm の球と 1m の球として表現); 右:太陽と 地球の大きさの比はだいたい 109. 右の図は http://www.co-intelligence.org/newsletter/comparisons.html(よ い絵解きがある) による.

Brown 運動は 1827 年<sup>135</sup>の夏に<sup>136</sup>Robert Brown<sup>137</sup>によって発見された. Brown による

<sup>134</sup>煙の粒子は気相に浮かんだ Brown 粒子である.(Brown がやったように)光学顕微鏡で普通にわれわれが見 る Brown 粒子は水に懸濁した粒子である.通常の流体中での Brown 運動の原動力は分子個々の運動というよ りは (われわれの周りの気体でさえ)密に存在する分子の集団運動なので,後で注意するように,実効的に '*N*' が数密度で決まるようには大きくならず,ゆらぎはよく見える.われわれのまわりの大気でさえその平均自由 行程は 70 nm くらいのものだ (計算してみよう).たばこの煙の粒子はよく見える部分で 200 nm の径に分布の ピークがある (青木美穂,環境タバコ煙に関する基礎的研究 (芝浦工大建築学科西村研究室卒論, 2007)).

<sup>135</sup>Ohm の法則がこの年に発表されている. Ohm は Fourier の法則 (1822 年) とのアナロジーでこれをとらえた. [この年 3 月に Beethoven が亡くなった.]

<sup>136</sup>次の年に出版された (a pamphlet entitled "A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies.") が, 8 月にすぐ Stokes に知らされた. S. G. Brush, "A history of random processes I Brownian movement form Brown to Perrirn," Arch. Hist. Exact Sci., 5, 2 (1968) 参照.

<sup>137</sup> 《Brown はどういうことをした人か》 Robert Brown (1773-1858) は 19 世紀前半での最高の植物学者だろ う (最高の顕微鏡家 (microscopist) でもあった; Alexander von Humboldt (1769-1859) は彼を '大英帝国の華' とよんだ). 彼は、自身の 1801-5 年のオーストラリア探検にもとづいた系統植物学の古典であるオーストラリア 植物誌 (1810) を著した. 被子植物と裸子植物の違いを最初に認識したのも彼であった (1827) [P. B. Tomlinson, Rescuing Robert Brown, "The Origins of Angio-Ovuly in Seed Cones of Conifers," Bot. Rev. 78, 310 (2012) 参照]. 彼は細胞中の核を認識し「核」と命名した (1831 年, ただし, そのような構造そのものは Leeuwenhoek によって 1682 年までには観察されていた). 細胞中の核の認識は細胞説の鍵になる観察だった (F. M. Harold, *The Way of the Cell* (Oxford University Press, 2001) Chapter 3 参照).

Charles Darwin (1809-1882) はビーグル号で世界一周 (Dec 1831-Oct 1836) に旅立つ前の 1831 年に Brown にアドバイスをもらいに行き、すすめに従って携帯解剖顕微鏡を買っている; Darwin が英国にもどったあと Brown は彼に毎日曜朝に会いに来るよう勧めている.のちには Brown は Darwin のホームパーティの常連で あった.

自然選択説がはじめて公表された場として今や歴史的会合として有名な 1858 年 7 月 1 日のリンネ協会の 集まりにやってきた人たちの主目的は 6 月 10 日に亡くなった Brown を悼むためであり Lyell の読む弔辞を聞 くためであった. J. Browne, *Charles Darwin, voyaging* (Knopf, 1995), *Charles Darwin, the power of place*  Brown 運動の発見はただそれを観察しただけのようなものではなく,彼はその運動の「普遍性」をいろんな観察実験で確立したのである.

彼がはじめに観察した粒子は花粉管に由来したから,彼はそれは生命に関係した現象で



図 9.2: Brown がはじめに観察した花粉は *Clarckia pulchella* (アカバナ科; 米国北西部原産) に由来し, 花粉の 中の 1/4000-1/5000 in (0.5-0.6 µm) の粒子を彼は観察した. [USDA photo]

あろうと考えた.対流,蒸散などなどの効果を注意深く取り除いて彼はたくさんの花を観察 した.ついで彼は大英博物館にある古い花粉をしらべそこでも元気よく動く粒子を発見した (彼は大英博物館の植物学部門の初代部長であった).そこで彼はこれは有機物による効果で あろうと考え,石炭まで調べたが例外がなかった.これは生命どころか有機物にもこの運動 は関係してないということを推察させたので,彼はいろいろな無機物(スフィンクスのかけら まで)を火に炙ったりして調べた.

発表当時かなりの関心を引いたことはまちがいない. Faraday が 1829 年 2 月に金曜夕べの 談話会で取り上げている. しかし大方の物理学者の態度は,将来必ず分子運動で説明される だろうがもっと重要な問題があるから詳しい研究の価値はないというものだった.

いくつか例を眺めよう:

水の中のナノパーティクル:

http://www.youtube.com/watch?v=cDcprgWiQEY&feature=topics

シミュレーション

http://www.phy.ntnu.edu.tw/ntnujava/index.php?topic=24.msg158#msg158

http://www.youtube.com/watch?v=PtYP8uoN01k&feature=topics

不思議なことに 1831 年と 1857 年の間に Brown 運動に関する仕事は全く発表されてい ない.しかし、この現象そのものはよく知られていた.1850 年代から Gouy (1854-1926) その ほかによって新たな実験が始められ、次のような諸事実が確立された (これをメゾスケール粒 子への分子の衝突で理解するのは大変容易だと君たちは思うに違いない):

(1) その軌道は本当にめちゃくちゃでどこにも接線が引けるようなものではない.

(2) 二つの Brown 粒子はその直径以内に近づいても運動が統計的に独立である.

(3) 小さな粒子ほど元気がいい.

(4) 温度が高いほど Brown 粒子は元気よくなる.

<sup>(</sup>Knopf, 2002) 参照. これらは Darwin の伝記の決定版である.

(6) 動きは絶対に死なない.

#### 等々.

1860年代になるとこの動きは水分子の衝撃によるものだとはっきり認識する実験家達が現れた. 1878年までには大方の学者はこれは分子運動によるものだ思っていたようである (Brush). ところが 1879年<sup>138</sup>に分子運動説に反対する意見が現れた (C. Nägeli). この時代になると,前請で見たように,気体運動論の成果により分子の大きさや速さが正しく認識されてきた. そこで一分子が Brown 粒子にあたってもほとんどビクともしない ('スピードは 0.002 mm/s 変わるだけだ'). 上に出てきた Gouy なども水の中では 1  $\mu$ m の範囲で運動が集団運動をしているからだろうなどと述べている. Poincaré (1854-1912) さえ 1900年にこの動きに言及している. ところが気体運動論や統計力学の建設者たちはだれひとりとして Brown 運動に注意を払わなかった.<sup>139</sup> Brown 粒子の位置変化は図 9.3 (refl = https://www.youtube.com/watch?v=b2IImYrf-pQ)のように見える.



図 9.3: 1 次元 Brown 粒子の変位の様子; 横軸は時間. 縦軸が空間的変位. 右にある図は粒子の到達する位置の分布をあらわす (これは正規分布になる). 異なった色は異なった粒子の挙動を示している. もちろん一つ一つ別々に (数値) 実験をした結果を重ねた図である. [refl による]

図 9.4 を見て分かるように、Brown 粒子の変位  $\Delta r$  がしめす重要な特徴は

$$\langle \Delta \boldsymbol{r}^2 \rangle \propto t$$
 (9.1)

である. ここで 〈 〉 はアンサンブル平均であり (同様な実験をたくさんくりかえして結果を平 均することをアンサンブル平均を取るという) t は時間である. すぐあとで見るように, この

<sup>138</sup>[1879 年 Einstein が生まれた.]

Einstein の理論が出たあと Smolchowski は Nägel の議論に次のように反論した: Brown 粒子には一秒間に  $10^{16}$  回くらい気体分子が衝突する. 彼の例では一回の衝突で速さが  $10^{-8}$  m/s 変わる. ゆらぎとしてこの効果 が消え残り  $10^8 \times 10^{-8} = 1$  m/s くらいの速度変化は容易に引き起こせる.

<sup>&</sup>lt;sup>139</sup>理由は、冒頭に引用した江沢先生の本によると、ゆらぎが観測可能なほど大きくなるとは考えられなかった かららしい.これは各分子が統計的に独立に運動していると考えるならば無理のない推測だが、普通の部屋の 中の空気でさえ分子の動きは統計的独立ではなく、懸濁粒子はその周りの圧力のゆらぎ(という分子たちの集団 運動)によって駆動されていると考えるのが実は自然なのである.つまり、物質に離散的構造があれば大数の法 則のずれで Brown 運動のようなものが見えてよいとは言えるが, Brown 運動を見ただけで、逆に、原子は実在 するのだなどと主張するなら単純に過ぎる.



図 9.4: 左は4つのサンプル経路, その平均が右 [学習院大学西坂教授による]

式の比例係数は粒子の拡散係数に関係している.

Paul Langevin の議論<sup>140</sup>にしたがって, Brown 粒子が原子たちの衝突によって及ぼされる 力で駆動されるならば  $\langle \Delta r^2 \rangle \propto t$  であることが自然なことを示そう.

まず Brown 粒子を力学的に記述する. *r* をその位置ベクトル, *m* をその質量とする. Newton の運動方程式を使うには粒子に作用している力が要る. 粒子は 'ランダムに' 衝撃を受けるの だから, その向きと大きさが絶え間なくランダムに変わるランダムな力 *w* が粒子に作用して いるはずである. Brown 粒子が一定速度 *v* で動いているならば,それは流体中の分子の衝撃 を後ろ側よりも前の側に多く受けるだろう (雨の中を走ることを考えよ). その結果運動に逆 らう力を受けるが,その大きさは粒子の速さに比例しその向きは速度と正反対であると期待 出来る. そこで粒子の運動方程式は

$$m\frac{d^2\boldsymbol{r}}{dt^2} = -\zeta\frac{d\boldsymbol{r}}{dt} + \boldsymbol{w}$$
(9.2)

と書けるだろう.  $\zeta$  は正の定数で粒子の速度と流体から来る抵抗力を関係づける摩擦係数の ようなものである.  $r^2 = \mathbf{r} \cdot \mathbf{r}$  についての方程式を得るために  $\mathbf{r}$  をこの方程式にスカラー積 (内積) しよう.

$$\boldsymbol{r} \cdot \frac{d^2 \boldsymbol{r}}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left( \boldsymbol{r} \frac{d\boldsymbol{r}}{dt} \right) - \left( \frac{d\boldsymbol{r}}{dt} \right)^2 = \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} \frac{d\boldsymbol{r}^2}{dt} \right) - \left( \frac{d\boldsymbol{r}}{dt} \right)^2$$
(9.3)

なので

$$\frac{m}{2}\frac{d^2r^2}{dt^2} - m\left(\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}\right)^2 = -\frac{\zeta}{2}\frac{dr^2}{dt} + \boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{r}$$
(9.4)

が得られる.次にこの方程式をアンサンブル平均しよう.つまり, Brown 粒子をたくさん用 意してそれら一つ一つに個別に運動方程式を作ってそれらの方程式を平均するのである.ア

<sup>&</sup>lt;sup>140</sup>Paul Langevin, "Sur la théorie du mouvement brownien," C. R. Acad. Sci. Paris 146, 530-533 (1908).
英訳は D. S. Lemons and A. Gythiel, "Paul Langevin's 1908 paper "On the Theory of Brownian Motion" ["Sur la théorie du mouvement brownien," C. R. Acad. Sci. (Paris) 146, 530-533 (1908)]," Am. J. Phys., 65, 1079 (1997).

ンサンブル平均を〈〉で表そう.期待値をとる操作は線形でありまた時間によらないので平 均と時間微分の順序をとりかえてよく

$$\frac{m}{2}\frac{d^2\langle r^2\rangle}{dt^2} - m\left\langle \left(\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}\right)^2 \right\rangle = -\frac{\zeta}{2}\frac{d\langle r^2\rangle}{dt} + \langle \boldsymbol{w}\cdot\boldsymbol{r}\rangle$$
(9.5)

が得られる. ここで, Langevin は "*w*·*r* の項の平均は補助的力 *w* が不規則であるという理由 で明らかにゼロである"と述べる. さらに平衡状態でのエネルギー等配則のおかげで左辺第 二項の平均は知っている:

$$\frac{1}{2}m\left\langle \left(\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}\right)^2 \right\rangle = \frac{3}{2}k_BT.$$
(9.6)

ただし $k_B$ はBoltzmann 定数でありTは絶対温度である.

$$z = \frac{d\langle r^2 \rangle}{dt} \tag{9.7}$$

と書くことにすると (9.5) は

$$\frac{m}{2}\frac{dz}{dt} + \frac{\zeta}{2}z = 3k_BT \tag{9.8}$$

となる. 十分長い時間たつと<sup>141</sup>時間変化はなくなるはずなので, これは  $z = 6k_BT/\zeta$  (この 6 は実は 20, 0 は空間の次元, であることに注意), つまり

$$\langle r^2 \rangle = \frac{6k_BT}{\zeta}t = \frac{2\mathfrak{d}k_BT}{\zeta}t \tag{9.9}$$

ということを意味する:時間 t のあいだの変位の絶対値は  $\sqrt{t}$  に比例する.もう一度図 9.3 を見よう.

流体中の分子のランダムな衝突によって Brown 粒子は不規則な運動をするということを見た. 時刻  $(i-1)\tau \ge i\tau$  の間の Brown 粒子の総変位を  $\Delta r_i \ge \epsilon$  くことにしよう. ただし,  $\tau$  はわれわれから見て小さなメゾスコピックな時間幅 (たとえば 1 ms) である. こうすると Brown 粒子の動きをランダムウォーク (酔歩, random walk) として考えることができる. n 歩のあと で  $(t = n\tau$  時間後に) Brown 粒子の全変位は

$$\boldsymbol{r}(t) = \Delta \boldsymbol{r}_1 + \Delta \boldsymbol{r}_2 + \dots + \Delta \boldsymbol{r}_n \tag{9.10}$$

と書ける. ランダムウォークはすでに第7講で実例を計算したが, 繰り返しておこう.

平均自乗変位を計算しよう:

$$\langle r^2 \rangle = \sum_i \langle \Delta r_i^2 \rangle + 2 \sum_{i < j} \langle \Delta \boldsymbol{r}_i \cdot \Delta \boldsymbol{r}_j \rangle.$$
(9.11)

<sup>141</sup>といっても、これは $\tau \simeq m/\zeta$ のオーダでメゾスコピックな量だからわれわれから見ると非常に短い時間だ.



図 9.5: 3.3 秒間に実際に観察されたラテックス粒子の軌跡. 左: 1/8000 秒ごと; 右: 1/30 秒ごと. [学習院大学西坂教授による]

Brown 粒子の運動は時間的に一様なので (つまり, 運動が続いている限り各部分は統計的に 同じなので),  $\langle \Delta r_1^2 \rangle = \langle \Delta r_2^2 \rangle = \cdots$  だと思っていい. 特に好みの方向はないので  $\langle \Delta r_i \rangle = 0$ .  $\Delta r_i$  はまったくめちゃくちゃ(統計的に独立, (3.25) 参照) なので  $i \neq j$  なら  $\langle \Delta r_i \cdot \Delta r_j \rangle = \langle \Delta r_i \rangle \cdot \langle \Delta r_j \rangle = 0$ . こうして (9.11) は

$$\langle r^2 \rangle = n \langle \Delta r_i^2 \rangle \propto t \tag{9.12}$$

となるが、これは(9.9)と辻褄が合っている.

ランダムウォークを格子の上で考えることもできる. ℓ<sub>i</sub>を第<sup>i</sup>歩による変位とする. これ は格子を作っているボンドにそったベクトルである. 原点から出発して, 格子上の n 歩のラ ンダムウォークが到達する位置座標は

$$\boldsymbol{R}(n) = \boldsymbol{\ell}_1 + \boldsymbol{\ell}_2 + \dots + \boldsymbol{\ell}_n \tag{9.13}$$

となる. もしも格子間隔が a ならばすぐ上に考えたように (つまり (9.12))

$$\langle \mathbf{R}(n)^2 \rangle = na^2 \tag{9.14}$$

である.

n 歩のランダムウォークの軌跡は n 個のモノマーからできたポリマー (polymer) の配座 (conformation) と解釈することもできる.<sup>142</sup> このときは R(n) はポリマーの末端間ベクトル であり, 平均自乗末端間距離は (9.14) を満たす (講義の後の問題参照).

<sup>&</sup>lt;sup>142</sup>ただし,いかなる立体障害も考えないとする.結合角度についての制限などはうまく格子を取れば考えることができる.

Brown 運動が熱運動によるものであることを Einstein がはじめて定量的に示したのは 1905 年であった.<sup>143</sup> これは上に述べた Langevin の仕事の 3 年前である. 君たちが Einstein の原報 を今理解するのは難しいだろうが,一月ほどもすれば可能になる. Einstein は統計力学を自 力で建設しそれを使って Brown 粒子に働く力を計算したのだった.

Einsteinは、メゾスコピック、という言葉を発明しなかったけれども彼は意識的にBrown粒子をメゾスコピックな物体だとして取り扱った.これが彼の論文が直ちには熱物理におけるカギになる論文だとは認識されなかった大きな理由であるらしい.

Einstein は Brown 粒子の集団の拡散過程を考えた. 拡散流束 J は n を Brown 粒子の数密 度として

$$\boldsymbol{J} = -D \operatorname{grad} \boldsymbol{n} \tag{9.15}$$

と書けるだろう (第8講). D はこの式で定義される拡散係数である. Einstein は流体中に懸 濁している Brown 粒子の流束を計算することで拡散係数を計算した.

Einstein のカギになるアイデアは Brown 粒子は同時に大きな分子としてもまた小さな巨 視的粒子としてもあつかえる、というものである(つまり事実上彼は自然をメゾスケールで見 る見方をはじめたのだ):

(a) Brown 粒子を分子と見なすから Dalton の分圧の法則が成り立つ. Brown 粒子の数密度 *n* は小さいからその集団は理想気体と考えられる (ここでは粒子は微視的に扱われている):

$$P = nk_B T. (9.16)$$

(この P は第 XX 講で見るように溶質つまり Brown 粒子達による浸透圧と結び付けられる.)
(b) メゾスコピックな量の平均値は巨視的な量として(巨視的な法則を使って)理解できるにちがいない. Einstein はこうあらわに言っているわけではないが、くり返し強調してきたように、これがメゾスケールの特徴なのだ. f が各粒子に作用する力を平均したものであるとしよう(図 9.6). 図中の断面積が A の切片に作用する力の総和は nf Adr だが, これは圧力差による力と同じはずだ(第7講の「エントロピー力」や図 7.5を思い出そう):

$$n\mathbf{f}Adr = -A[P(\mathbf{r} + d\mathbf{r}) - P(\mathbf{r})] = -A \operatorname{grad} Pdr, \qquad (9.17)$$

つまり,

$$n\boldsymbol{f} = -grad \, \boldsymbol{P}.\tag{9.18}$$

<sup>&</sup>lt;sup>143</sup> "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderten Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen," Ann. Phys. **17**, 549 (1905) [熱の運動論から要求される静止流体中での懸濁粒子の運動について]



図 9.6: 厚さ  $dr = |d\mathbf{r}|$ の切片に働く力の総和は圧力による力と解釈されるので  $nA\mathbf{f}dr = A(P(\mathbf{r}) - P(\mathbf{r}+d\mathbf{r})) = -A \operatorname{grad} P(\mathbf{r}) dr$ . これは (9.18) である.

(アンサンブル) 平均してみると Brown 粒子は巨視的粒子のように振る舞うのでその平均 速度 *v* は平均的力 *f* のもとで

$$\zeta \boldsymbol{v} = \boldsymbol{f} \tag{9.19}$$

と与えられるだろう. ここで $\zeta$ は粒子とまわりの流体の摩擦を表す(抵抗係数, drag coefficient) (これは Langevin の議論にもあらわれた).

拡散流束Jは

$$\boldsymbol{J} = n\boldsymbol{v} = n\boldsymbol{f}/\zeta \tag{9.20}$$

**なので** (9.18) を使うと

$$\boldsymbol{J} = -\frac{k_B T}{\zeta} grad \, n \tag{9.21}$$

が得られる.

この式を拡散係数の定義 (9.15) と較べて Einstein の関係 (Einstein's relation)

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \tag{9.22}$$

が得られた. Dを測定すればこれから  $k_B$  が得られる, ということは, 気体定数 R は知られて いたから Avogadro 定数  $N_A$  がもとまるということだ.

Einstein の原報では半径 *a* の Brown 粒子について Stokes による関係式  $\zeta = 6\pi a \eta^{144}$  が使われている. ただし  $\eta$  は流体の剪断粘性係数である. よって,上の Einstein の関係式は

$$D = \frac{k_B T}{6\pi a\eta} \tag{9.23}$$

となる (しばしば Einstein-Stokes の公式 (Einstein-Stokes formula) とよばれる).

 $D \propto k_B T/a\eta$  という関係なら実は次元解析だけで出せるのである.次元解析はきわめて重要なのでこの機会に復習しておこう.もしも次元解析の入門がいるなら次のファイル参照: http://www.yoono.org/Y\_OONO\_official\_site/download\_files/DAmemo\_1.pdf.<sup>145</sup>

次元解析

物理量 X の次元は通常 [X] と書かれる.基本になる次元は長さ L,質量 M および時間 T である.たとえ

<sup>144</sup>ランダウ・リフシッツの「流体力学」に導き方はあるが非常に簡単というわけではない.

 $<sup>^{145}</sup>$ あるいはほぼ同じものが拙著「非線形な世界」(東京大学出版会, 2009)の付録 3.6 (p164) にある.

ば、[a] = L. もしもある量の単位を知っていればその次元を知ることは容易である. たとえば、拡散係数の単位は $m^2/s$ なので $[D] = L^2/T$ とわかる. こういう情報がないときは定義に戻るしかない. たとえば、  $J = -D \operatorname{grad} n$ であるが粒子流束は単位時間に単位面積を通る粒子の数なので $[J] = 1/L^2T$ である. 粒子の数は純粋の数なので次元を持たないことに注意.  $[n] = 1/L^3$ もすぐわかる. 勾配は長さによる微分なので  $[\operatorname{grad}] = 1/L$ (微分というものは本質的に割り算である). こうして $[J] = 1/L^2T = [D]/L^4$ となり単位から結論したのと同じ $[D] = L^2/T$ が得られる.  $[\eta]$ が必要である. これもその定義に戻ろう.  $J_p$ を運動量流束として $J_p = -\eta \operatorname{grad} v$ であった. 運動量の次元はML/Tなので $[J_p] = (ML/T)/L^2T = M/LT^2$ .

Dをきめよう.次元解析ではまず関係していると思われる量を枚挙しなくてはならない.今の場合, 拡散は a が大きかったり  $\eta$  が大きかったりすれば小さくなる.さらにそれは熱運動に関係しているから T は無視できないだろう,それはいつも  $k_B$  と一緒に出て来るので D は a,  $\eta$  および  $k_BT$  に関係してい るだろう. [D] は M を含まないので M をまず追いだそう:  $[k_BT/\eta] = (ML^2/T^2)/(M/LT) = L^3/T$  だ から  $k_BT\eta/a$  は D と同じ次元を持っているはずである.こうして  $D \propto k_BT/a\eta$  が得られた. ほかの組 み合わせは不可能.

Einstein の関係と Langevin の得た (9.9) から

$$\langle \boldsymbol{r}^2 \rangle = 2\mathfrak{d}Dt \tag{9.24}$$

が出てくる. Einstein の仕事は Langevin の仕事の前だから, 彼はこの関係式を, 以下に見る ように, Brown 粒子数密度  $n(\mathbf{r}, t)$  を調べることで導いた.

粒子数密度が拡散方程式にしたがうことはすでに知っている(第8講):

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n. \tag{9.25}$$

 $\Delta$ はすでに出てきた Laplace 作用素である.初期時刻 t = 0にすべての粒子が原点に集中している場合の (9.25)の解が要る.これを得るための最も簡単な方法は Fourier 変換を使うことであるが、そういう計算はここでは置いておいて (付録 9A に書いておいた) 結果を引用しよう. nを規格化すれば Brown 粒子の分布確率密度  $P(\mathbf{r}, t)$  が得られる.もちろん Pも全く同じ拡散方程式にしたがい

$$P(\boldsymbol{r},t) = \left(\frac{1}{4\pi Dt}\right)^{\mathfrak{d}/2} e^{-\boldsymbol{r}^2/4Dt}$$
(9.26)

が規格化された答である.そこで t 時間後の粒子の広がりの期待値は分散で与えられ, (9.26) は Gauss 分布だからそれはすぐ見てとれて

$$\langle \boldsymbol{r}(t)^2 \rangle = 2\mathfrak{d}Dt \tag{9.27}$$

となる.<sup>146</sup> つまり,粒子の平均自乗変位を測定すれば D がもとまる. Perrin (1870-1942) は <sup>146</sup>ここで分散はすぐ見てとれて、とは書いたがちゃんと説明しておこう. (9.26) は  $\mathfrak{d}$  次元空間での Gauss 分 布である.  $\mathbf{r}^2 = x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_{\mathfrak{d}}^2$  だから、実は (9.26) は各直交成分  $x_i$  についての Gauss 分布

$$P(x_i, t) = \left(\frac{1}{4\pi Dt}\right)^{1/2} e^{-x_i^2/4Dt}$$

 $\mathfrak{d}$  個の積だ.  $x_i$  についての分布は一次元 Gauss 分布だからなんの難しいこともなく  $\langle x_i^2 \rangle = 2Dt$  は見ればわかる. そこで  $\langle r^2 \rangle = \mathfrak{d} \langle x_1^2 \rangle = 2\mathfrak{d} Dt$  となる.

これを実行して Avogadro 定数を決めた (講義末の問題参照).<sup>147</sup>

Einsteinの基本的アイデアをまとめておこう.これは実は非平衡統計力学のカギになる考え方である:

微視的ゆらぎは積もり積もってメゾスケールのゆらぎを生じ,その動力学は平均 的に巨視的な時間発展の法則に従う.

Brown 運動はミクロな分子達によるゆらぎが積もり積もったメゾスケールの運動であるが, そのようなメゾスケールのゆらぎの減衰は巨視的な法則に従う(たとえば数密度ゆらぎの減 衰は平均として拡散方程式にしたがう).

これはのちに Onsager によってもっとはっきりした原理 (再帰仮説 (regression hypothesis)) にまとめられた.

<sup>&</sup>lt;sup>147</sup>J. Perrin, *Atoms* (Constable, 1916) translated by D. L. Hammick https://archive.org/details/atomsper00perruoft からダウンロードできる.

Fourier 変換を使うのが最もいい. Fourier 変換はつぎのように定義される (3-次元空間で):

$$[\mathcal{F}f](\boldsymbol{k}) \equiv \tilde{f}(\boldsymbol{k}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int d^3 \boldsymbol{x} f(\boldsymbol{x}) e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}.$$
(9.28)

Fourier 変換すると微分が掛算になる:

$$[\mathcal{F}(\nabla f)](\boldsymbol{k}) = -i\boldsymbol{k}\tilde{f}(\boldsymbol{k}).$$
(9.29)

この式はつぎのように示すことができる(本質的に部分積分である)

$$[\mathcal{F}(\nabla f)](\boldsymbol{k}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int d^3 \boldsymbol{x} \, \nabla f(\boldsymbol{x}) \, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}} = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int d^3 \boldsymbol{x} \left[\nabla \left(f(\boldsymbol{x}) \, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}\right) - i\boldsymbol{k}f(\boldsymbol{x}) \, e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}\right].$$
(9.30)

上の式の二列目の第一の項は (*f* が無限遠点で消えることを仮定して) 寄与しないので (9.29) が得られた.

 $\tilde{f}$ からfは逆変換で回復できる:

$$f(\boldsymbol{x}) = [\mathcal{F}^{-1}\tilde{f}](\boldsymbol{x}) = \int d^3\boldsymbol{k} \,\tilde{f}(\boldsymbol{k}) \, e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}}.$$
(9.31)

拡散方程式 (9.25) を Fourier 変換しよう. ラプラシアンが -k<sup>2</sup>の掛算になるので

$$\frac{d\tilde{n}(t,\boldsymbol{k})}{dt} = -Dk^2\tilde{n}(t,\boldsymbol{k}).$$
(9.32)

これは誰でも解ける常微分方程式だ (k は単なるパラメタである). 初期条件は $n(0, x) = \delta(x)$ , つまりすべての粒子が原点に集中しているとしよう. その Fourier 変換は

$$\tilde{n}(0, \mathbf{k}) = 1/8\pi^3.$$
 (9.33)

これを初期条件にして (9.32) の解は

$$\tilde{n}(t, \mathbf{k}) = \frac{1}{8\pi^3} e^{-Dk^2t}$$
(9.34)

である. ここで逆変換を実行する:

$$n(t, \boldsymbol{r}) = \int d^3 \boldsymbol{x} \frac{1}{8\pi^3} e^{-Dk^2 t - i \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{x}}$$
(9.35)

$$= \frac{1}{8\pi^3} \int d^3 \boldsymbol{x} \, e^{-tD(\boldsymbol{k}+i\boldsymbol{x}/2Dt)^2 - x^2/4Dt} \tag{9.36}$$

$$= \frac{1}{8\pi^3} \left(\frac{\pi}{tD}\right)^{3/2} e^{-x^2/4Dt} = \left(\frac{1}{4\pi tD}\right)^{3/2} e^{-x^2/4Dt}.$$
 (9.37)

(9.35) から (9.36) への計算は指数の中の '平方の完成'(第5講) による. (9.36) から (9.37) への 計算はふつうの 3 次元 Gauss 積分である (ずれている方向が複素数だが気にしなくていい). 6-1. Perrin の実験を再現しようという試み<sup>148</sup>では直径 (つまり 2*a*) 0.5  $\mu$ m のポリスチレン の粒子が使われてそれが温度 *T* = 300 K (剪断) 粘性係数  $\eta$  = 1.03 × 10<sup>-3</sup> Pa·s の緩衝液に懸 濁されている. CCD カメラ付きの顕微鏡で二次元のステージを記録し粒子の *x* 座標が時間の 関数として記録された. *x* 方向の平均自乗変位は *t* を秒で測って  $\langle x^2 \rangle$  = 15.6 × 10<sup>-13</sup>*t* m<sup>2</sup> だった. 気体定数 *R* = 8.31 J/mol·K は知っているものとして Avogadro 定数 *N*<sub>A</sub> を見積もってみ よう.

答.

われわれが利用する関係は  $\langle x^2 \rangle = 2Dt$  と Einstein-Stokes の関係  $D = k_B T/6\pi a\eta$  である. よって  $k_B = (3\pi a\eta/T) \times 15.6 \times 10^{-13} = 1.26 \times 10^{-23}$  なので  $N_A = R/k_B = 6.58 \times 10^{23}$ .

6-2. 格子定数ℓが等しい三角格子あるいは蜂の巣格子 (Fig. 9.7)の上の酔歩を考えよう.



図 9.7: 三角格子 (左) および蜂の巣格子

酔歩は原点 ()を出発して格子の辺に沿って動いていく.毎秒現在位置からその最近傍格子点の一つに移動するがそのどこに行くかは完全にでたらめだとする(どっちから来たかなどということを憶えていない).第 i 秒目の変位ベクトルを  $a_i$  と書くと t 秒後の位置は

$$\boldsymbol{R} = \boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2 + \dots + \boldsymbol{a}_t \tag{9.38}$$

と書ける. もちろん変位ベクトル  $a_i$  はすべて格子結合のベクトルである.

(1) t 秒後どっちの格子 (T = 三角格子, H = 蜂の巣格子)の上で同じ時間に原点からより遠 くに行けるだろうか: T > H, H > T あるいは H = T?

(2) 三角格子の上にいるとして, 強い風がいつも +x 方向に吹いているために, +x 方向へ移動 する確率が 0.5 になるが残りの 5 つの方向へは同じ確率で移動する (つまりどれも 確率 0.1) とする.

- (a) *t* 秒後の酔歩の位置 (*x* および *y* 座標) は?
- (b) *t* 秒後のその *y* 座標の分散は?
- (c) *t* 秒後のその平均自乗変位 〈*R*<sup>2</sup>〉は?

答.

(1) 各ステップの統計的独立性と平均変位がゼロのおかげで (つまり  $\langle m{a}_i 
angle = 0$  のおかげで

<sup>&</sup>lt;sup>148</sup>P Pearle, B Collett, K Bart, D Bilderback, D Newman, and S Samuels, "What Brown saw and you can too," Am. J. Phys. **78**, 1278 (2010) 参照

 $\langle \boldsymbol{a}_i \boldsymbol{a}_j \rangle = \ell^2 \delta_{ij}$ なので)

$$\langle oldsymbol{R}^2
angle = \sum_{i=1}^t \langle oldsymbol{a}_i^2
angle$$

となる. ただし、〈〉はアンサンブル平均 (何回もくり返した平均) を意味する. あきらかに、  $\langle a_i^2 \rangle = \ell^2$  なので  $\langle R^2 \rangle = t\ell^2$  となる. ここまでの計算が格子の幾何学に依存していただろう か? H = T なのだ.

この答は少し直感に反すると思うかも知れない: 蜂の巣格子の上の酔歩は三角格子の上の に較べるとあまりジグザグしてないように見えるから遠くに行けるんじゃないか. この場合 さっき来たばかりの方向に戻る確率がかなりのもの (1/3) だということを忘れてはいけない. (2) (a) t 秒後の位置は (9.38) で表される. よって, 位置の平均は  $\langle \mathbf{R} \rangle = t \langle \mathbf{a}_1 \rangle$  となる.

$$\langle \boldsymbol{a}_i \rangle = 0.5(\ell, 0) + 0.1\ell \sum_{k=1}^5 \left( \cos \frac{k\pi}{3}, \sin \frac{k\pi}{3} \right)$$

だが対称性を考えると計算するまでもなく

$$\langle \boldsymbol{a}_i \rangle = 0.5(\ell, 0) + 0.1(-\ell, 0) = (0.4\ell, 0).$$

よって  $\langle \mathbf{R} \rangle = (0.4\ell t, 0).$ (b)  $\mathbf{R} = (X, Y)$  と書くことにしよう.  $y_i$ を第iステップベクトルの y-成分とすると $Y = \sum_{i=1}^t y_i$ である.  $\langle Y \rangle = 0$  なので

$$V(Y) = \langle Y^2 \rangle = \sum_{i=1}^t \langle y_i^2 \rangle$$

となる. ここで

$$\langle y_1^2 \rangle = 0.6 \times 0 + 0.4 \left( \ell \sin \frac{\pi}{3} \right)^2 = 0.3 \ell^2$$

なので,  $V(Y) = 0.3\ell^2 t$ . (c) 次の式が必要である:

$$\langle oldsymbol{R}^2
angle = \sum_{i=1}^t \langle oldsymbol{a}_i^2
angle + \sum_{i
eq j} \langle oldsymbol{a}_i\cdotoldsymbol{a}_j
angle.$$

各ステップは統計的に独立 (よって  $\langle a_i \cdot a_j \rangle = \langle a_i \rangle \cdot \langle a_j \rangle$  と書いていい) だが, その平均値は 今の場合ゼロでないので, 異なったステップの掛けあわされている項を無視できない. その ような項は t(t-1) 個ありすべて等しい:

$$\langle \boldsymbol{a}_i \cdot \boldsymbol{a}_j \rangle = \langle \boldsymbol{a}_i \rangle \cdot \langle \boldsymbol{a}_j \rangle = \langle \boldsymbol{a}_1 \rangle^2.$$
 (9.39)

 $\langle m{a}_1 
angle = (0.4\ell,0)$ は計算してある. もちろん,  $\langle m{a}_i^2 
angle = \ell^2$ なので

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \ell^2 t + 0.16\ell^2 t(t-1).$$
 (9.40)

126

では, R の分散は?

**6-3**. t = 0において二次元ステージ上の同じ点に形や物理的性質が同一の Brown 粒子が2個置かれたとする. 粒子の拡散係数は  $D = 1.5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ である. この二つの粒子の質量中心は平均として一時間にどのくらい移動するか?

$$(1/4)\langle (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)^2 \rangle = (1/2)\langle \mathbf{r}_1^2 \rangle = dDt = 2 \times 1.5 \times 10^{-12} \times 3600 = 1.08 \times 10^{-8}$$

なので質量中心の根二乗平均変位は $1.04 \times 10^{-4} \text{ m} \simeq 104 \ \mu \text{m}$ となる.

あっけなくて不親切な答だと思ったかも知れない. そこでちょっと丁寧に解き方を書いて おこう. 特に,使っている事実をなるべく意識的に書いてみよう. このような問題を解くには まず何が必要か枚挙するのがいい: Brown 粒子が二つあるというのだからそれら二つの位置 ベクトルが要る, $r_1 \ge r_2$ . 質量中心の位置を聞かれているのだからそれを  $R = (r_1 + r_2)/2$ と書くことにしよう. つぎにまず何も考えないで単純な代数計算をする:

$$\langle \boldsymbol{R}^2 \rangle = \frac{1}{4} \langle \boldsymbol{r}_1^2 + \boldsymbol{r}_2^2 + 2\boldsymbol{r}_1 \cdot \boldsymbol{r}_2 \rangle = \frac{1}{4} (\langle \boldsymbol{r}_1^2 \rangle + \langle \boldsymbol{r}_2^2 \rangle + \langle 2\boldsymbol{r}_1 \cdot \boldsymbol{r}_2 \rangle)$$

ここで、問題の状況をふり返らなくてはいけない. 二つの粒子は寸分たがわないというのだからそれらに関するいろいろな期待値は等しいだろう. 特に  $\langle r_1^2 \rangle = \langle r_2^2 \rangle$ . さらに Einstein よりはるか昔から認識されていたように異なった Brown 粒子は (その粒子径より少し離れていれば) 統計的に独立だ. 今の場合動く距離はずっと粒子径より大きいし、何回もこの粒子が出会うとも考えられないから、粒子達は統計的に独立と仮定してかまわない. そこで

$$\langle \boldsymbol{r}_1 \cdot \boldsymbol{r}_2 \rangle = \langle \boldsymbol{r}_1 \rangle \cdot \langle \boldsymbol{r}_2 \rangle.$$

空間は等方的であり特別に変位しやすい方向があるわけではない:  $\langle \boldsymbol{r}_1 \rangle = \langle \boldsymbol{r}_2 \rangle = 0$ . よって,

$$\langle oldsymbol{R}^2 
angle = rac{1}{2} \langle oldsymbol{r}_1^2 
angle$$

これから先は一番上に書いたとおり.

6-4. 一次元調和振動子が粘性流体の中につかっていて, つぎのような Langevin 方程式

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{\zeta}kx + w \tag{9.41}$$

に従うとする. ここで  $\zeta$  と k は正の定数である (解釈したければ, それぞれ粘性による緩和因子とバネ定数である). w は適当な平衡熱ゆらぎによるノイズである.

(1) 温度がTの平衡状態で粒子の位置はBoltzmann因子 $e^{-kx^2/2k_BT}$ にしたがってx-軸に沿っ て分布しているならば、ノイズwの大きさはいかほどか ( $\langle w^2 \rangle dt$ はどういう値を取るか)?<sup>149</sup>  $\overline{^{149}}$ つまり、ノイズの相関を $\delta$ -関数を使って $\langle w(t)w(s) \rangle = W\delta(t-s)$ と書くときWは何か、という質問である、 [ヒント: 答はすでに本文に書いてある.]

(2) 今の例では粒子の分布は (1) にで出てきたように Gauss 分布にしたがう.  $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$  が温度 T = 295 K において 1.2 nm と測定された. ばね定数 k は?

(3) 一次元調和振動子が粘性流体の中につかっていて, つぎのような Langevin 方程式

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{z}x + w \tag{9.42}$$

に支配されているとする.  $\langle x^2 \rangle = A$  だった. ノイズの大きさ  $\langle w^2 \rangle dt$  はどう求まるか? 温度は T で系は平衡にあるとする.

(4) 振動子がつかっている流体の粘度が大きくなると $\zeta$ が大きくなるのでノイズの大きさは 小さくなる. しかし、  $\langle x^2 \rangle$  が $\zeta$ によることはない. ノイズが小さいにもかかわらず変位が小さ くなることはない. なぜそうなのか手短に説明して欲しい.

答.

この問題のねらいは Brown 粒子に働いている平衡ノイズ (ランダムな力) とエネルギー散逸 の強さ (ブレーキの強さといってもいい)の関係を理解することである; ちょうどいい温度の 平衡状態を維持するためにはこれら二つの量を勝手にとるわけにはいかない. たとえば, 散 逸もノイズも小さいとすると粒子はポテンシャルにきつく捉えられる. もしも散逸もノイズ も大きいとノイズで蹴飛ばされた粒子は今度は強いブレーキのために少々のポテンシャルの 勾配があっても簡単にはそれに従わない. こうして粒子はポテンシャルのミニマムからどん どん遠くに行ってしまう (ここに述べたことはほとんど (4) の答である).

(1) ヒントにあるように、分布は $\propto e^{-\beta U}$ で $U = kx^2/2$ なので答は直ちに読み取れる:  $\langle w^2 \rangle dt = 2k_BT/\zeta$ . つぎのような計算をすることも出来る.  $\langle x^2 \rangle = k_BT/k$  (これは (2) で尋ねられている) と  $\langle xw \rangle = \langle w^2 \rangle dt/2$ から (ただしこれを示すのは単純ではない)

$$0 = \langle x\dot{x}\rangle = -\frac{k}{\zeta}\langle x^2\rangle + \langle xw\rangle = -\frac{k_BT}{\zeta} + \frac{1}{2}\langle w^2\rangle dt.$$

(2) この Boltzmann 因子は x についての Gauss 分布である. 見れば分かるように 分散は  $\sigma^2 = k_B T/k$  である. よって  $\langle kx^2 \rangle = k_B T$  あるいは  $k = k_B T/\langle x^2 \rangle$  ( $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K) となる.

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \times 295/(1.2 \times 10^{-9})^2 = 2.25 \times 10^{-3}$$
 N/m.

つまり, k = 2.25 pN/nm (この単位 pico newton/nanometer は分子モータについて自然な単位である).

(3)  $\langle x^2 \rangle = A$  は調和ポテンシャル $U = \frac{1}{2}(k_B T/A)x^2$ を意味する. つまり, ばね定数は ((2) で見 たように)  $k = k_B T/A$  である.  $z = \zeta/k$  だから  $\zeta = zk = k_B T z/A$  なので  $\langle w^2 \rangle dt = 2k_B T/\zeta = 2A/z$  となる. あるいはもっと直接的に,

$$0 = \langle x\dot{x} \rangle = -\frac{1}{z} \langle x^2 \rangle + \langle xw \rangle = -\frac{A}{z} + \frac{1}{2} \langle w^2 \rangle dt.$$

(4) 流体は粘度が高いのでノイズがなくても原点からの変位はなかなか小さくなれない. もたもしているうちにまたノイズに蹴飛ばされることとなりどんどん原点から遠ざかる.

6-5. 質量 m および M の二つの球状タンパク質がある. 分子は球形で平均密度は同じである と仮定する. M/m = 100 であるとしよう. 小さな方のタンパク質がある間隔 L を拡散して 横切るのに平均として 0.23 秒かかる. では大きな方のタンパク質が同じ間隔を拡散で横切る にはどのくらいかかるか?

### 答.

 $\langle r^2 \rangle = 2 \mathfrak{d} D t$  であり  $D = k_B T / 6 \pi a \eta$  (*a* は分子の半径) だから D t はどちらの分子にとっても同じである. いいかえると t/a は定数である. タンパクは球形で密度が同じだというのだから  $a \propto M^{1/3}$  である.  $t/M^{1/3}$  が一定なので  $t = 0.23 (M/m)^{1/3} = 1.07$  秒.

気体の中の気体分子の拡散係数の(気体分子運動論による)理論と流体中に浮游している Brown 粒子の拡散係数の理論はまったく違うから混同しないように.

# 第10講 Langevin ノイズと揺動散逸関係

### まとめ

\* Langevin 方程式に出てくるノイズは Boltzmann 因子と整合していないといけない. この 要求から揺動散逸関係が出る.

\* 与えられた外場の中での Brown 粒子の分布を支配する Smoluchowski 方程式歯粒子の保存則から出てくる.

#### キーワード

揺動散逸関係, Langevin ノイズ, Smoluchowski 方程式

### これだけは

- \* 揺動散逸関係にいたる議論が再現できること.
- \* 正しいノイズを持った Langevin 方程式を書くこと.
- \* Smoluchowski 方程式から平衡分布が分かること.

前の講義では Brwon 運動を Langevin の理論から話始めたがその出発点は Brown 粒子についての Newton の運動方程式だった.外力 F がかかっているならばそれは

$$m\frac{d^2\boldsymbol{r}}{dt^2} = -\zeta\frac{d\boldsymbol{r}}{dt} + \boldsymbol{F} + \boldsymbol{w}$$
(10.1)

だ.多くの場合, Brown 粒子の質量 m は小さいが摩擦係数 (は無視できるほど小さくない(つまり過減衰条件にある).<sup>150</sup> そこで慣性の効果を無視してノイズ ν の付いた次のような確率 微分方程式

$$\frac{d\boldsymbol{r}}{dt} = \frac{1}{\zeta} \boldsymbol{F} + \boldsymbol{\nu} \tag{10.2}$$

を出発点にとることが多い. これも Langevin 方程式と呼ばれる (実際はこっちのほうが普通 である).

今までの議論ではノイズレは極力論じないようにしてきたがここではそれをモデル化することを考えよう.実際に(10.2)を数値計算しようなどとすればこれは避けて通れない問題である.その各直交成分は統計的に独立で流体の等方性から統計的には同じ性質を持つと仮

130

<sup>&</sup>lt;sup>150</sup>いかなる場合でも十分に短い時間 (次元解析からわかるように *m/ζ* のオーダの時間) の間は慣性の効果は 絶大である (それは特異摂動なのだ). 質量を無視するということはこれよりずっと長い時間の現象しか見ない と宣言しているに等しい.

定していい.そこで x-成分  $\nu_x$  を考えよう. $\nu_x(t)$  は時間の関数として極めて急速に変化し、しかもデタラメに変わるとするのでそのアンサンブル平均は

$$\langle \nu_x(t) \rangle = 0 \tag{10.3}$$

および

$$\langle \nu_x(t)\nu_x(s)\rangle = A\delta(t-s) \tag{10.4}$$

を満たすとする、ノイズにはほんのわずかな時間のメモリーもないということがδ-関数に表現されている、ここで、ほんのわずかな時間といった意味はメゾスコピックな時間のスケールで考えると瞬間だ、という意味であり、分子たちにとっては十分に長い時間である.

 $\delta$ -関数が出てくるのは唐突かもしれないのでその自然さを説明しておこう. (10.2) で外力のない場合を 差分を (Euler 法を) 使って解くことを考えよう. ここでは簡単のために一次元で考えるのでrをxと書 くことにする. まず差分化すると

$$\Delta x = x(t + \Delta t) - x(t) = \nu(t)\Delta t.$$

そこで  $x(t) = x((n+1)\Delta t)$  と書き原点から出発するとして (x(0) = 0)

$$x(t) = \sum_{k=1}^{n} \nu(k\Delta t) \Delta t.$$

ここで異なった Δt の間のノイズは統計的に独立なのでアンサンブル平均は

$$\langle x(t)^2 \rangle = \sum_{k=1}^n \langle \nu(k\Delta t)^2 \rangle (\Delta t)^2.$$

この答えは  $t = \sum \Delta t = n\Delta t$  に比例しなくてはならない. ということは  $\langle \nu(k\Delta t)^2 \rangle \Delta t$  は 1 のオーダの量だ (微小量ではない) ということである:

$$\langle \nu(k\Delta t)^2 \rangle = A/\Delta t$$

だから統計的独立性まで考えに入れてより一般的に

$$\langle \nu(k\Delta t)\nu(l\Delta t)\rangle = A\delta_{kl}/\Delta t.$$

 $\Delta t$ を無限小にするとどうなるか. それは (6.5) (の 1 次元版) ではないか. というわけで  $\delta$ -関数が自然 に出てくるのだ.

ここで A は正の定数で J イズ振幅の平方と考えていい.異なった直交成分は統計的に独立なので

$$\langle \nu_x(t)\nu_y(s)\rangle = 0$$
, etc. (10.5)

Aを決定するために、粒子が原点を時刻ゼロに出発するとして(10.2)を解こう:

$$\boldsymbol{r}(t) = \int_0^t ds \,\boldsymbol{\nu}(s). \tag{10.6}$$

これを元にして計算すると

$$\langle \boldsymbol{r}^{2}(t) \rangle = \int_{0}^{t} ds \int_{0}^{t} ds' \langle \boldsymbol{\nu}(s) \cdot \boldsymbol{\nu}(s') \rangle = \mathfrak{d}A \int_{0}^{t} ds \int_{0}^{t} ds' \,\delta(s-s') \tag{10.7}$$

$$= \mathfrak{d}A \int_0^t ds = \mathfrak{d}At.$$
(10.8)

$$A = \frac{2k_BT}{\zeta} = 2D. \tag{10.9}$$

これを揺動散逸関係 (fluctuation-dissipation relation) とよぶ. ノイズ (ゆらぎ)の振幅 (の平方) Aと温度 T と抵抗係数  $\zeta$  (つまり散逸の程度) を固く結ぶのがこの関係である<sup>151</sup>.

もっと標準的な揺動散逸関係の理解及び導出の仕方は Langevin 方程式の長時間後の解 と平衡分布 (Boltzmann 因子) との整合性による (図 10.1 参照). もしも (10.2) の中の力が保 存的なら (つまりポテンシャル U をもっているならば)

$$\boldsymbol{F} = -grad \, \boldsymbol{U} \tag{10.10}$$

なので、ここで使っている Langevin 方程式は

$$\frac{d\boldsymbol{r}}{dt} = -\frac{1}{\zeta}\nabla U + \boldsymbol{\nu} \tag{10.11}$$

になる.



図 10.1: ポテンシャル U に捉えられた Brown 粒子の平衡分布による揺動散逸関係の説明. P を粒子の位置の 確率密度関数だとする. T と ( が与えられた条件でのノイズ依存性が図示されている. 青: 小さすぎるノイズ; 緑: ちょうどいいノイズ;赤: 大きすぎるノイズ. つまり,正しい長時間挙動を保証するにはうまくノイズを選 ばなくてはならない.

Brown 運動はもちろん平衡状態<sup>152</sup>でも生じているから長い時間たった後<sup>153</sup>では粒子の分布 は Boltzmann 因子  $\propto e^{-\beta U}$  (ただし  $\beta = 1/k_BT$ ; これは標準的略記法である) と辻褄が合っ てないといけない. たとえば、粒子が浮かんでいる液体の粘性が大きいと、 $\zeta$ が大きくなって (10.11) から分かるように系統的な力 (ポテンシャルによる力)の効果が相対的に小さくなる. したがって、それに見合うようにノイズも小さくしないと分布は実際の場合よりも広がって

 $<sup>^{151}(10.9)</sup>$ は過減衰条件下の Langevin 方程式についているノイズ  $\nu$  についての揺動散逸関係でありもともと Langevin が使ったノイズ  $\omega$  についてのものとは違うので混同しないように.後者については講義の後の問題 であつかう.

<sup>&</sup>lt;sup>152</sup>巨視的変化が全く見られず流れも輸送現象もない状態.

<sup>&</sup>lt;sup>153</sup>その初期条件を忘れてしまうくらい十分時間がたったあと

しまう. いいかえると, もしもまわりの液体の粘度が大きいと, 大きなノイズは粒子をポテ ンシャルの底から遠くへと押し出してしまう. ポテンシャルの低いところに戻るのは大きな 粘性のためにたいへんだから, 戻る前にまた次の大きなノイズに蹴飛ばされて粒子はさらに あらぬところへ行ってしまう. 大きな減衰効果のある Langevin 方程式では小さなノイズに しておかないと平衡状態と矛盾するのである. その結果はこの講義のはじめの方に出てきた Brown 運動の観察事実のまとめのなかの (5) である.

以上の考えから定量的な結果(10.9)を導くには 粒子数密度についての輸送方程式を考えないといけな い. ここは小さな字で書いてあるが上に出てきた議論がわかっていれば理解するのは難しくないはずだ. Einstein は力が作用してない場合にそれを考えたのだった. では力が作用しているときはどうしたらい いだろうか?線形輸送現象を考えているということは密度の勾配も外力もそんなに大きくないというこ とだから,流束は n の勾配によるものと力に駆動される部分との和(線形系の重ね合わせの原理というや つだ)になるだろう.後者は(流束は流れの速度と輸送される物の密度の積で書けることを思い起こそう)

$$n \times \boldsymbol{v} = -n\frac{1}{\zeta}\nabla U \tag{10.12}$$

と書ける.他方「エントロピー力」による (つまりランダムウォークによる) 拡散の流束への寄与は (8.13) に見たように

$$\boldsymbol{J} = -D\nabla n \tag{10.13}$$

と書かれる. 拡散係数 D もここで導入されている. D = A/2 を上では Einstein の関係などを使って導いているが、ここの議論の流れでは (10.8) と、Einstein がやったように拡散方程式の解から得られる結果  $\langle r^2(t) \rangle = 20Dt$  (すなわち (9.27))を比べて得られる

$$D = A/2 \tag{10.14}$$

を使う (ζを使っていない). こうして流束の総量を

$$\boldsymbol{J} = -\frac{A}{2}\nabla n - \frac{1}{\zeta}n\nabla U \tag{10.15}$$

と書くことができる. 粒子数は保存されるから

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -div \, \boldsymbol{J} \tag{10.16}$$

であるが、これといま書いた流束の式を組み合わせると Smoluchowski 方程式 (Smoluchowski's equation)

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \nabla \cdot \left( n \frac{1}{\zeta} \nabla U + \frac{A}{2} \nabla n \right) \tag{10.17}$$

が得られる.これが密度分布の時間変化をマクロスケールで記述する方程式である. 平衡においては時間微分は消えているはずだから<sup>154</sup>

$$n\frac{1}{\zeta}\nabla U + \frac{A}{2}\nabla n = 0.$$
(10.18)

ということは

$$\frac{2}{A\zeta}\nabla U + \nabla \log n = 0. \tag{10.19}$$

これからすぐ

$$n \propto e^{-2U/A\zeta} \tag{10.20}$$

がわかるが、これが Boltzmann 因子に比例してなくてはいけない. こうして

$$A\zeta/2 = k_B T \tag{10.21}$$

<u>が結論できる. *A* = 2*k<sub>B</sub>T/ζ*が揺動散逸関係だが,事実上 Einstein の関係そのものである. <sup>154</sup>時間微分が消えることからは次の式の値が位置座標によらない定数になるということが言えるだけだが,遠</u>

くあるいは境界でポテンシャルは消え粒子の出入りがないとする普通の実験条件下ではこの定数はゼロになる。

# 第11講 大偏差理論とLangevin方程式

まとめ

\* 大数の法則からのずれを表現する自然な数学的枠組みは大偏差理論である.大偏差関数が 大数の法則の結果とサンプル数が充分大きくない時に見られるゆらぎの分布を教えてくれる. \* ミクロ,メゾ,マクロ時空スケールで系を観察するとき最小時間スケールはそれぞれ1 fs, 1 ns, 1 ms 程度でミクロ時間スケールが1秒ならマクロスケールは3万年くらいに当たる. \* 大偏差原理を時間平均に適用することで Langevin 方程式を導くことができる. \* これから Langevin 方程式に出てくるノイズは Gauss ノイズであることがわかり、その振

幅は第10講で見たように揺動散逸関係で決まる.この関係の本質はEinsteinの関係である.

#### キーワード

大偏差原理,大偏差関数(速度関数)

これだけは

\* 大偏差原理のものの見方になじむこと.

\* 自然現象を記述するためのいろいろな時間スケールがどの程度のものか感覚的理解を持つこと.

いま,われわれは大数の法則が成り立たないメゾスケールの世界を考えている.それは大数の法則の成り立つ極限からの確率的なずれ,つまりゆらぎが支配的な世界である.そこでこの講義ではゆらぎが支配的な世界を記述するための一般的な概念的枠組み,大偏差理論の助けを借りて Langevin 方程式を見直すことにしよう.

はじめに大偏差理論のイロハをざっと眺める.大数の法則によれば  $N \to \infty$ の極限で (こ こでできるだけ第4講, 特に (4.3) のあたりと同じ記号を使ってごちゃごちゃ言わなくてすむ ようにしておく)  $X_i$ を iid<sup>155</sup>確率変数とするとき

$$P\left(\left|\frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}X_{k}-E(X_{1})\right|>\epsilon\right)\to0$$
(11.1)

がなりたつ. もしも N が十分に大きくなければ上の確率が実際的に無視していいほど小さく はなくなる. そこでこの確率がどのくらい小さいか大きいかもっときちんと見積もるべきだ

134

<sup>&</sup>lt;sup>155</sup>identically and independently distributed 独立同分布にしたがう

ろう.分散が有限なiid 確率変数  $\{X_n\}$  について上の確率のゼロへの近づき方は指数関数的であることが知られている (実際そうなっていることを簡単な例であとで見る):

$$P\left(\left|\frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}X_{k}-E(X_{1})\right|>\epsilon\right)\approx e^{-NI_{\epsilon}}.$$
(11.2)

ここで  $\approx$  は両辺の対数の比が  $N \rightarrow \infty$  の極限で 1 に収束するという意味であり,  $I_{\epsilon}$  は ( $\epsilon$  には 依存する) ある正の定数である.

物理屋には次のかたちが便利だろう:

$$P\left(\frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}X_{k}\sim y\right)\approx e^{-NI(y)}.$$
(11.3)

ここで ~ はその両側が小さなエラーを除き等しいという意味であり, I(y) は大偏差関数 (large deviation function あるいは速度関数 rate function) とよばれ

$$I(y) \begin{cases} > 0 \quad y \neq \langle X_1 \rangle \, \mathbf{0} \, \mathbf{d} \mathbf{G}, \\ = 0 \quad y = \langle X_1 \rangle \, \mathbf{0} \, \mathbf{d} \mathbf{G} \end{cases}$$
(11.4)

を満たす. この下段の等式は大数の法則にあたる. (11.3) + (11.4) を大偏差原理 (large deviation principle)<sup>156</sup>という.

大偏差関数はその極小点の近くでしばしば次のような形になる(図11.1):

$$I(y) = \frac{1}{2A} (y - \langle X \rangle)^2.$$
 (11.5)

ただし, A はある正の定数である.



図 11.1: 大偏差関数. X が通常の '性質のよい' もの (たとえば二次モーメントがある) ならば期待値  $\langle X \rangle$  の近 くで極小値 0 をとり放物型になっている.

 $e^{-NI(y)}$ はNy (つまり大きなゆらぎ = 大偏差)の確率密度の評価を与えていることに注意 しよう. いいかえると, N サンプルの和 $S_N$ の期待値は $N\langle X_1 \rangle$ であるが, これからかなりず れうるのであり, $^{157}$ その分布はI(y)に支配される. $^{158}$ 

大偏差で得られた知識をもとに *N* があまり大きくないときの大数の法則からのずれは (11.3) から次のように書ける:

$$\sum_{k=1}^{N} X_k = N\langle X \rangle + Nz, \qquad (11.6)$$

ただし、'ノイズ'  $z = y - \langle X \rangle$  は (11.5) から平均ゼロ分散 A/N にほぼしたがうことがわかる. いいかえると、

$$\sum_{k=1}^{N} X_k = N\langle X \rangle + \nu \tag{11.7}$$

と書くならばノイズ $\nu$ はだいたい $\sqrt{AN}$ の大きさである. これはもちろんすでによく知っていることだ.

硬貨投げを例にして大偏差原理が成り立つことを下の細字の所で確認しておく.

硬貨投げに大偏差原理が成り立つことの確認  $X_n = 1 \text{ b } 0$  (表か裏か)等確率だとする.<sup>159</sup>

$$-\log P\left(\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}X_{n}\simeq y\right) = -\log\binom{N}{Ny}2^{-N}$$

$$= N\log N - (Ny)\log(Ny) - N(1-y)\log[N(1-y)] - N\log 2 + o[N]$$
(11.8)

(11.9)

$$= -N[y\log y + (1-y)\log(1-y) + \log 2] + o[N].$$
(11.10)

これから

$$I(y) = y \log y + (1 - y) \log(1 - y) + \log 2$$
(11.11)

であるが, x = y - 1/2 と変数をずらすと

$$I(y) = (x+1/2)\log(2x+1) + (1/2-x)\log(1-2x) \simeq 2x^2 = 2\left(y-\frac{1}{2}\right)^2,$$
(11.12)

つまり , 願っていた通り

$$P\left(\frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}X_{n}\simeq y\right)\approx e^{-2N(y-1/2)^{2}}.$$
 (11.13)

これは (7.20) と本質的に同じ式である.

 $<sup>^{157}0.001</sup>N$  は N と同じオーダであるが,  $\sqrt{N}$  はそうではない (N が十分大きければ 0.001N よりはるかに小さくなる).

<sup>&</sup>lt;sup>158</sup>I(y)は $y = \langle X_1 \rangle$ に一義的な極小点 (最小点)を持つ, その等値集合 (level set) は凸集合, そしてもしも  $X_n$ の分散が有限ならば, I は最小点近くで微分可能である.大偏差原理について物理屋向けの本はないが, つぎのふたつは理解可能だろう: Y Oono, "Large Deviation and Statistical Physics," Prog. Theor. Phys. Suppl. **99**, 165 (1989); H Tourchette, "The large deviation approach to statistical mechanics," Phys. Rep. **478**, 1 (2009).

<sup>&</sup>lt;sup>`159</sup>ここの計算では N が大きいときに成り立つ Stirling の公式の (第 7 講で '導いて', 憶えておくと便利と言った) 簡略版  $\log N! \simeq N \log N - N$  を自由に使う.

統計力学の初歩を学習したあと、上の枠組みを使って平衡ゆらぎを調べる (第 XX 講). ここではこれを 'もっと難しい状況': 時間平均に適用する. ある量が時間の関数として  $\tau$  程度の記憶しかないとすれば時間 t にわたってこの量を積分することは  $t/\tau$  個程度の独立な確率変数を足し合わせることに相当するだろうと考えるのである. そこで時間 t が十分長ければ時間平均は大数の法則が意味する確定した値になるだろう.

第1講でざっと話したが、われわれの住む世界は多くの場合隔たったスケールを持った三 つのレベルからなるというところまで戻ろう. 三つの時間スケールは図11.2のような感じで ある:



図 11.2: dt は微視的に見ても無限小の時間である (たぶん  $10^{-15}$  s かそれ以下).  $\Delta t$  はわれわれのような巨大 生物にとっての '無限小時間' であり (たぶん  $10^{-3}$  s), これもわれわれの立場からは dt と書かれる.  $\delta t$  はメゾス ケールから見た '無限小時間' であり Langevin 方程式の dt がこれである ( $10^{-9}$  s 程度).

さきにわれわれの時間スケールでの巨視的変化を記述する輸送方程式を考えた. たぶんミリ 秒 (ms) 程度のスケールが '無限小時間' と見なされているから, 輸送現象に出て来る dt は上 図の  $\Delta t$  と考えなくてはならない. 本当に分子の動力学を記述しようと思ったら dt はフェム ト秒 (fs =  $10^{-15}$  s) かそれよりも小さなオーダだから, '真の dt' から見ると,  $\Delta t$  はほとんど永 遠である.<sup>160</sup> ミクロとマクロの時間スケールはあまりにかけはなれているからメゾスケール の時間スケールで起こる現象を見る価値があり (実際, 今まで見たように, あった) そこでの 無限小時間 dt は実際には  $\delta t$  でありナノ秒 (ns) のスケールである.<sup>161</sup>

以上ではわれわれが実際に生活している世界に即して時間スケールを考え,各時間スケー ルは百万倍異なっているが,この講義で議論する話は異なったタイムスケールがあって,それ が十分隔たっていればいい.多分1000倍程度の隔たりでも意味をなすと思われる.

ついでながら,われわれの細胞は大きいし多くのタンパク質も小さくないから拡散(すなわちランダムウォーク)に頼るわけに行かずいろいろと分子的運び屋(キネシンとかダイニ

 $<sup>^{160}10^9</sup>$  (10 億) 秒は 31.7 年程度である. もしも dt を 1 秒とすると,  $\Delta t$  は 3 万年である. dt を 1 分とすると  $\Delta t$  は 180 万年, dt を 1 日だと考えると  $\Delta t$  は 27 億年程度.

<sup>&</sup>lt;sup>161</sup>もしも  $\delta t$  が 1 日なら  $\Delta t$  は 2700 年くらい, dt は 0.9 秒である. もしも  $\delta t$  が 1 秒ならば  $\Delta t$  は 11 日半くら いであり dt は 1 マイクロ秒である. ここでくり返しておくが, 自然界の基本法則 (物理の基本法則) のゆえにミ クロ, メゾ, マクロのように世界がかなり截然と階層に区分されるというわけではない. これはわれわれが住む 世界の特性である. もちろん, 物理の基本法則が三階層区分を許容するのだが, 基本法則だけでわれわれが見る 現実の世界が一義的に規定されるわけではない.

ン)が働いている.彼らはまさに一歩一歩ある方向に(ランダムウォークでなく)歩くのだが 1 msに一歩もふつう歩かない(歩けない;キネシンで一秒に百歩くらい).何しろメゾスケー ルの世界は激しく揺らいでいて次にどこに足を置くか狙って置けるような世界ではないので, 「奇跡的に」いいところに足が来たらすかさずそれを固定してもう一方の足を持ち上げる,と いう歩き方しかできないのだ.つまりミクロスケールから見ると(メゾスケールから見ても) 奇跡を待ってわれわれ生き物は生きているのである.

マクロスケールでは輸送現象を観察できる; もしも平衡からのずれが穏やかなものならば, 線形輸送現象 (第8講) が見られる.マクロ時間スケールでの時間微分  $\partial n/\partial t$  は, 実際には  $\Delta t$ の間の変化量と  $\Delta t$  の比である:

巨視微分 
$$\frac{dX}{dt} = \frac{X(t+\Delta t) - X(t)}{\Delta t}$$
. (11.14)

微積分の基本定理によればこれは真の微分を△t時間平均したものである:

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta t} \int_{t}^{t+\Delta t} dt \, \frac{dX}{dt}.$$
(11.15)

メゾスケールでの微分とミクロな(本当の)微分との関係も同様で

$$\frac{\delta X}{\delta t} = \frac{1}{\delta t} \int_{t}^{t+\delta t} dt \, \frac{dX}{dt},\tag{11.16}$$

つまり、これも時間平均なのだが平均をとる時間は巨視的な場合に較べてずっと短い.

微視的な時間微分は決定論的ではあっても予測不可能であり、しかもそれはミクロな時間 スケールの記憶しか持たない (われわれから見るときわめて忘れっぽい). つまり、たとえば 0.1 ps もたつと dX/dt は統計的には独立に振る舞うと期待される. そこで (11.15) や (11.16) の右辺に現れる微係数は経験期待値  $S_N/N$  と理解することが可能である.  $\Delta t/dt \gg 1$  はたい へんに大きいので  $\Delta X/\Delta t$  については大数の法則が成立し、ゆらぎは無視していい. これが 巨視的な (そして決定論的な) 現象論的法則であった.  $\delta t/dt$  は大きいと言ってもそんなに巨 大ではないのでゆらぎを気にしないといけない. こうしてメゾスケールでは Brown 運動が見 られるのである.

Brown 粒子の運動を記述する過減衰の Langevin 方程式 (10.11) をとりあげよう.時間ス ケールをきちんと考えるとそれはメゾスケールの微小時間  $\delta t$  とその間の変化量を考えて (こ こでは保存力を一般の力 F に置きかえている)

$$\frac{\delta \boldsymbol{x}}{\delta t} = \frac{1}{\zeta} \boldsymbol{F} + \boldsymbol{\nu} \tag{11.17}$$

と書かれるべきである. これを巨視的時間スケールにわたって平均すればその結果は巨視的 法則  $v = F / \zeta$  を与えるはずなので<sup>162</sup>

$$\frac{\Delta \boldsymbol{x}}{\Delta t} = \frac{1}{\zeta} \boldsymbol{F}.$$
(11.18)

これが大数の法則である:  $\Delta t/dt \gg 1$  なので,

$$P\left(\left|\frac{\Delta \boldsymbol{x}}{\Delta t} - \frac{\boldsymbol{F}}{\zeta}\right| > \epsilon\right) \simeq 0.$$
(11.19)

メゾスケールでは大数の法則からのずれを見ることができるはずであり、それは大偏差原 理で記述できると期待出来る. ここで大偏差原理はどのように表現したらいいだろうか? $\delta t$ は  $dt \in \delta t/dt$ 集めたことになる. そこで先の大偏差の表現 (11.3) に現れている N に相当する 数は  $\delta t/dt$ に比例していると考えられる. しかし、dtをはっきりとは知らないので:

$$P\left(\frac{\delta \boldsymbol{x}}{\delta t} - \frac{\boldsymbol{F}}{\zeta} \sim \boldsymbol{\nu}\right) \approx \exp\left[-\delta t I(\boldsymbol{\nu})\right]$$
(11.20)

と書くことにしよう. ここで大偏差関数 I は, あまり大きくないありふれたゆらぎについて

$$I(\boldsymbol{\nu}) = \frac{1}{2A}\boldsymbol{\nu}^2 \tag{11.21}$$

と書けるはずである (図 11.1 参照). これを (11.20) に代入すると *ν* についての Gauss 分布が 得られる. その密度分布関数は次式に比例する:

$$f(\nu) \propto \exp\left\{-\frac{\delta t}{2A}\nu^2\right\}.$$
 (11.22)

つまり,ゆらぎの分布は正規分布であり

$$\langle \nu^2 \rangle = \mathfrak{d}A/\delta t \tag{11.23}$$

であることがわかる (0 は空間の次元<sup>163</sup>). メゾスケールでの微少量 δt が分母に現れていやな 形をしているが, 意味を考えるとそれほどでもない (あるいは, 先に差分で計算したことを思 い出せばもっともな形をしていることがわかる; この辺り, (10.4) に引き続く細字の部分に詳 しい). (11.17) を差分方程式

$$\delta \boldsymbol{x} = -\frac{1}{\zeta} \boldsymbol{F} \delta t + \boldsymbol{\nu} \delta t \tag{11.24}$$

として考えるとノイズ項  $\nu \delta t$  はミクロな運動による粒子の変位を  $\delta t/dt$  集めたものになる.  $\langle (\nu \delta t)^2 \rangle$  は歩数に比例するのだから  $\langle \nu^2 \rangle \propto 1/\delta t$  なのである. これは *I* を  $\mathfrak{d} \times \mathfrak{d}$  の単位行列として

$$\langle \boldsymbol{\nu}(t)\boldsymbol{\nu}^{T}(s)\rangle = AI\delta(t-s),$$
(11.25)

<sup>&</sup>lt;sup>162</sup>もし (11.18) のようにならなかったら、それは、想定していたようには、時間スケールが截然と別れてなかったということで、綺麗な (便利な) メゾスケールでの系の記述がないということだからこの先を考える意味はない.

 $<sup>^{163}\</sup>nu$ は  $\mathfrak{d}$  次元ベクトル  $(\nu_x, \nu_y, \cdots)$  でしかも各成分は  $\langle \nu_x^2 \rangle = A/\delta t$  を満たす. よって  $\langle \nu^2 \rangle = \mathfrak{d} A/\delta t$  になる.

のように書けるということだ.

ここまではいいとしても、A がきちんと与えられなくては定量的な理論にならないではないか. ここに前の講義のおしまいに紹介した揺動散逸関係という縛りが効いて A が決まってしまう.ここでは裏口からのアプローチ、力 F がない場合の結果を拡散方程式の結果と較べるという(すでに使った)手をまず使っておこう.時間スケール t の間の変位を x と書くとランダムウォークの計算をみならうと

$$\langle \boldsymbol{x}^2 \rangle = (t/\delta t) \langle (\delta t \boldsymbol{\nu})^2 \rangle = (t/\delta t) \mathfrak{d} A \delta t = \mathfrak{d} A t$$
(11.26)

がわかる. ここで 0 は空間次元である. あるいは (11.25)を使って

$$\langle \boldsymbol{x}(t)^2 \rangle = \left\langle \left( \int_0^t ds \, \boldsymbol{\nu}(s) \right)^2 \right\rangle = \int_0^t ds_1 \int_0^t ds_2 \, \langle \boldsymbol{\nu}(s_1) \cdot \boldsymbol{\nu}(s_2) \rangle = \mathfrak{d}A \int_0^t ds_1 \int_0^t ds_2 \, \delta(s_1 - s_2) = \mathfrak{d}A t$$
(11.27)

というのが (11.26) なのだ. 一方, 拡散方程式の結果ではこれは 20Dt に等しい. つまり,

$$A = 2D. \tag{11.28}$$

これは (D が ( などで表現されているならば) 揺動散逸関係だった.

ここまでの結果をまとめて、ちゃんとした平衡を与える Langevin 方程式をいつでも書け るようにしておこう. 以下ではメゾスケールの微少量を δt と書かず dt と書く.

$$\frac{d\boldsymbol{x}}{dt} = -\frac{1}{\zeta} \frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{x}} + \boldsymbol{\nu}$$
(11.29)

と書くとき、(11.20) および (11.21) から o 次元ノイズ v は Gauss 分布に従う:

$$P(\boldsymbol{\nu}) \propto \exp\left[-\frac{\zeta \, dt}{4k_B T} \boldsymbol{\nu}^2\right].$$
 (11.30)

上に宣言したようにδt と先に書いていたものを普通のようにdt と書いている.

Langevin 方程式を差分で考えるとき  $\nu$  は異なった時間では統計的に独立である: つまり,  $t \neq s$  ならば  $\langle \nu(t) \cdot \nu(s) \rangle = 0$ . これに対して, 同時の積が  $2\mathfrak{d}k_B T / \zeta dt$  で与えられる:

$$\langle \boldsymbol{\nu}(t) \cdot \boldsymbol{\nu}(s) \rangle = \begin{cases} 0, & \text{if } s \neq t, \\ \frac{2\mathbf{\partial}k_B T}{\zeta dt}, & \text{if } s = t. \end{cases}$$
(11.31)

これは見たことがある,  $\delta$ -関数ではないか? まさにその通りで (11.31) は実は (11.26) に見た とおり

$$\langle \boldsymbol{\nu}(t) \cdot \boldsymbol{\nu}(s) \rangle = \frac{2\mathfrak{d}k_B T}{\zeta} \delta(t-s)$$
 (11.32)

なのだ. (11.31) あるいは (11.32) が言っていることはノイズのメモリーはメゾスケールで見 ればきわめて短いということだ. 以上やったことを反省しよう.そもそも大偏差原理を時間方向に使うことは Markov 過程では標準的で あるが,力学が支配する系についてまともな理論はないと思われる.基礎にあるミクロの力学からたとえ それを古典力学と仮定しても,数学的に満足できる精度で気体の中に浮かぶ粒子の運動を支配する方程 式として Langevin 方程式を導いた議論は一次元空間の場合しかないように見える.つまり,いかにミク ロが力学に支配されていると力んでも媒体がかなり希薄な気体であっても力学に基づいた理論を展開す るのは困難で,液体などになればほぼ絶望的なのだ.

しかし, 実際の場合に Brown 粒子の周りの流体の系がその外の世界と隔絶した閉じた系として力学 で記述できるのか反省するとほぼそういうことはないだろう. 古典力学の場合は Borel を待つまでもな くそういうことがないのは自明である. 問題は量子系の場合で軌道概念がないからカオスをそのまま使 うわけにはいかないがエネルギー準位間隔は極めて微細だからそもそも閉じた系として考えるのは意味 がないのだ. つまり, 基礎原理がわかっていたとしても既にこのレベルのことさえきちんとは議論できな いのである.

こういうわけで現象論を短時間へと大偏差を想定して自然に拡張するアプローチが基礎物理的にも 重要になるのである. 揺動散逸関係を仮定することで実験的にも理論的にも決めることの困難なノイズ をマクロレベルで経験できる法則と矛盾しないように決めることでマクロレベルから多少ずれた状態を 記述できるようになる. しかし, 少なくとも二つのことに留意していなくてはいけない.

(i) Langevin 方程式はメゾスケールの記述とは言ったが、マクロとの無矛盾性を指導原理にしているので、系の本当のメゾスケールでの挙動の記述と文字通り取るのは危険である. つまり、マクロからのずれを調べるにはいいが、メゾスケールの記述の最小解像度のあたりで起こることについては信頼できる理由はあまりない.

(ii) 揺動散逸関係は平衡状態との無矛盾性を使っているので、Langevin 方程式を非平衡状態に使う際に は注意が必要である.実際に実験を説明する程度の使い方ならたいした問題ではないかもしれないが、非 平衡状態についての原理的なあるいは基礎論的な研究に Langevin 方程式を使うときは極めて慎重でな くてはならない.

# 第12講 巨視系の特徴

まとめ

\* 無数の粒子が集まった巨視的系ではその全エネルギーは高い精度で加法的であり、エネル ギー密度を定義することができる.

\*巨視的な系に生じる変化は一般的に不可逆である.

キーワード

内部エネルギー,力学の可逆性, Poincaré の再帰性

これだけは

\* 粒子がたくさんあればなぜ変化の過程が不可逆になるのがふつうになるか説明できること.

\* 巨視的系の全エネルギーがなんで加法的になるかだいたい説明できること.

## 巨視的世界へ

ではメゾスケールの世界から巨視的なレベルへと進もう. ふつうミクロスケールとかマクロ スケールというときは長さのスケール, つまり空間スケールの大小を問題にすることが多い. 前項では時間スケールを問題にしたが, ゆっくりと起こる現象は空間的にも大きなスケール を持つのが一般的である; 時間軸方向に大数の法則が成り立つ場合, その時間のスケールで 各粒子が動き回る空間スケールで空間的な大数の法則が成り立つのが普通である.<sup>164</sup> もしそ うでない場合には (輸送現象論のような) 決定論的マクロ法則は成り立たないはずである.

[ちょっと進んだ注意] メゾの時間スケール  $\delta t$  の  $1/\epsilon$  倍 ( $\epsilon \ll 1$  とする) がマクロの時間 スケールであるとしよう:  $\Delta t = \delta t/\epsilon$ . メゾの空間スケールを  $\delta r$  とすると, Brown 運動 の議論から明らかなように, 粒子が動く範囲は  $\delta r/\sqrt{\epsilon}$  でしかない. しかし, 輸送現象論 が成立するということはこの空間スケールで大数の法則が成立するということだ. つ まり, 空間スケールを元にしたマクロスケール  $\Delta r$  とミクロケールの関係が  $\Delta r = dr/\ell$ ( $\ell \ll 1$ ) と書かれる場合には,  $\Delta t = dt/\ell^2$  でないと輸送現象論は出てこないことがわか る.

ところが、巨視的な流れによって物が移動する時(流体力学で特に粘性の効果などが 小さい場合)は上の場合よりもずっと短い時間スケール dt/ℓ で巨視的な慣性の効果は 見えるので Euler 方程式は出せるが、この時間スケールでは粘性(の効果)などは見えな

142

<sup>&</sup>lt;sup>164</sup>第8講に出てきたいろいろな量の密度がこのスケールを体積素片の差し渡しとして大数の法則を満たす.

いので、Navier-Stokes 方程式は出せない.

巨視的な系であっても、純粋に力学の対象として記述したいなら特別な方法は必要ない. 系を構成している力学的対象は原子や分子であるので、それらN個の粒子達を記述する力学 変数(位置  $\{x_i\}_{i \in \{1,\dots,N\}}$ と運動量  $\{p_i\}_{i \in \{1,\dots,N\}}$ )が独立変数として系を記述することになる. 系の力学はそのハミルトニアンで支配されると考える.

N 個の質量 m の質点からなる系のハミルトニアンは粒子間の相互作用ポテンシャルエネ ルギーを  $U(\mathbf{x}_1, \cdots, \mathbf{x}_N)$  と書くことにすると

$$H = \sum \frac{1}{2m} \boldsymbol{p}_i^2 + U(\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N)$$
(12.1)

で与えられる.この第一項は全運動エネルギーKである.ふつうUは粒子間の距離にのみ依って絶対位置には依らないとする.Hは系の全力学的エネルギー(total mechanical energy)である.

われわれに興味があるのは系 '本来' の性質なので, 全体としての並進や回転のエネルギー は考えに入れたくない. そこで系と一緒に動く (すなわち共並進, 共回転) 座標から見たハミ ルトニアンを考える. その値, つまり系と一緒に動く観測者から見た系の力学的エネルギー を系本来のエネルギーと考えることにする.

ミクロの世界を支配している力学は古典力学でないことだけは確かである.そして,少な くとも原子分子の世界の時空スケールで量子力学が基本的な力学であることも(ほぼ)疑問の 余地がない.そこで、ミクロの力学を出発点にとって熱物理の全体系を構成しようとするな らばミクロの世界は量子力学で記述しないといけない.本講義でもできるだけ量子力学を基 礎におく.しかし、本当に真面目にそういうことをやっている熱物理の本は存在しないので はないか.色々な難問にぶつかるからである.<sup>165</sup> 第2講で Bernoulli から始まる気体運動論を 振り返り理想気体の状態方程式を導いた.さらに第5講では Maxwell 分布を考えたがこれら の議論に量子力学はどこにも出てこなかった.だが、導いた結果はわれわれの経験と少なく ともかなり広い範囲にわたって一致する.幾つかの理由が考えられるが、次の二つは重要だ ろう.

(i) 巨視的スケールでわれわれが観測経験する現象は、少なくともその骨組みがより小さなスケールの詳細によらない場合が多々あるのだろう. これは深い問題で現象の普遍性 (universality) などに関係する. 後で見るように統計力学などという名で呼ばれていても力学はほとんど使われないということがわかるだろう.

(ii) 環境との相互作用により基礎に量子力学があっても古典的世界像が事実上成立している ことが多いだろう (力学についての付録 XX 参照).

<sup>&</sup>lt;sup>165</sup>平衡系に限定するならこれは概念的には難しくない.いろいろ技術的に困難なので初等的教科書にはほとんどないというだけである.

Bernoulli の気体運動論を考えよう.量子力学によれば気体分子の位置と運動量が同時に 確定することはない.壁の位置に来たときに気体分子の*x*-方向の運動量は不確定だろうから, 衝突のときにどれだけ運動量が壁との間にやり取りされるかなど議論の対象にすらならない のではないか?実際の気体の中では平均自由行程(第7講)の考えから見ても<sup>166</sup>壁とぶつか る分子は壁の近くにかなり長い間いてなんども壁や壁にぶつかった分子とぶつかることとな る.壁は大きな物体だからそれとの相互作用は分子を観測しているようなもので分子は十分 古典的に挙動するようになる.そこで Bernouilli が扱ったような古典的な扱いが許容される と考えられる.

統計力学でも熱力学でも容器や壁というものがあっさりと出てくるが、もちろんこれらは 物質であり量子力学に支配されている.壁の外側は普通古典系として扱うが、その意味する ところはそれを支配している力学は環境から分離された力学ではない(おそろしい量の量子 もつれを環境との間にもつ)ということで、孤立した量子力学系としては扱えない.当然なが らそれに包まれている系そのものも孤立した量子力学系ではありえない.つまりよほど注意 深く世界から隔離された系でない限り孤立した純量子力学の出す結論は文字通りには適用で きないはずである.ではそのような巨視的な系は実際にありうるのか?非常に疑わしい.

後で出てくる統計力学では孤立した純(量子)力学系として巨視的な系を扱う.そうすると 理論的には全てが基礎の力学の中で閉じるから理論物理屋としては大変嬉しい.しかし,現 実にはこれはフィクションである.フィクションの中で現実がどこまで再現できるかという のは面白い問題であり,うまく行くならいろいろなことが簡単になる(現実はこれと違って厳 しいことが多いのだ)から大変喜ばしい.そういう話はそれとして,それは本講義の立場では ない.経験を尊重し,実際にややこしいことが起こるならなるべくそれを直視する.

しかし、今日の講義では以上の話はさておいて、できるだけ簡単に孤立した純力学系でも 通じる話をする.

無数の粒子が集まったとき何がその最も目立つ性質だろうか?すぐにふたつのことが思い 浮かぶ:エネルギーの加法性と時間発展の非可逆性である.これらは一応純力学で説明できる.

外の世界とエネルギーのやりとりがないかぎり、観測者から見てじっとしている系の全力 学エネルギーは明らかに保存されている. 熱力学ではこのエネルギー<sup>167</sup>を内部エネルギー (internal energy) と呼ぶ. したがって系の内部エネルギーは保存量である. これが後で(第 XX 講)出てくる熱力学の第一法則(the first law of thermodynamics)である.<sup>168</sup> この事実は

<sup>&</sup>lt;sup>166</sup>平均自由行程ではすでに古典描像を使っているではないか.ここの議論は実は自己無撞着な議論なのである.

<sup>&</sup>lt;sup>167</sup>もしも電磁気的な効果もあるときは力学的エネルギーに電磁的なエネルギーもふくめた電磁力学エネルギーをとる。

<sup>&</sup>lt;sup>168</sup>厳密に言うと,熱力学は平衡(近傍)にある系しか考えないので,第一法則はエネルギー保存則の限定され たものと考えるべきだ.あとでくり返すように,第一法則は巨視的に観測できる量でエネルギーの変化を記述 するので巨視的な量がきちんと定義できないような状態変化(たとえば急激な変化)では意味がなくなる.もち ろん,そんな変化でもエネルギー保存則が破綻するわけでは全くない.
Carnot, Mayer, Helmholtz などによって認識された. Helmholtz は熱力学第一法則が分子間 力が保存力であることのおかげによる力学エネルギーの保存則であることを明確に認識した.<sup>169</sup>

普通の分子間力は空間的に減衰が速い (図 12.1). 通常, せいぜい数Å がその引力のおよぶ 範囲だろう.



図 12.1: 分子間相互作用のポテンシャル. その斥力的部分はたいへん急勾配で (ここを記述するにはどんな急 勾配の関数でも実際的にはいいので,よく  $1/r^{12}$  が使われる),それは電子雲の重なりに由来する Pauli の排他原 理に由来する)反発による.引力的な部分は  $1/r^6$  でありこれは誘起された双極子同士の相互作用 (London 力) に由来する. 大雑把に言って,二体分子間相互作用の力は二つのパラメタ,長さの次元を持ったハードコアの大 きさ d とエネルギーの次元を持ったポテンシャル井戸の深さ  $\epsilon$  で決まる.

系をほぼ半分の部分に分けよう: V<sub>1</sub> + V<sub>2</sub>. ただし切口が汚くならないようにスパッと切ることにする.<sup>170</sup> こうするとそれぞれの分割片の全力学的エネルギーの和は分割前の系の全力学的エネルギーにほとんど等しい. これを確認しておこう.

もしも二つの粒子の相互作用エネルギーが、rを粒子間距離として、 $\mathfrak{d}$ 空間で $r^{-\mathfrak{d}}$ よりも速 く減衰するならば、 $^{171}$ 体積 $V_1$ の切り口近くの第i粒子と体積 $V_2$ の相互作用エネルギーは(図 12.2参照)、きわめて近い距離  $\delta$ 以内にある粒子との相互作用を除くと $\rho$ を数密度として



図 12.2: '界面エネルギー' をどう見積もるか.

<sup>&</sup>lt;sup>169</sup>すべての粒子が微視的な力学にしたがうことなど検証できないから、より正確な記述をするならば、経験的に知られた第一法則は系の微視的力学モデルは保存的な分子間相互作用にもとづくことを強く示唆する、あるいはそのように仮定しても矛盾がない、と言うべきなのだろう.

 $<sup>^{170}</sup>$ たとえばフラクタル表面などにならないように. このような切り分け方を van Hove 分割あるいは van Hove 的立体 (van Hove volume) に切りわけるという.

<sup>&</sup>lt;sup>171</sup>分子間相互作用は本当は二体相互作用ではないので,正確に言えば,二体相互作用の集まりとしてきちんと 書けるわけではない. それで全体の相互作用も二体相互作用と同じ程度の大きさになっていることを仮定しな くてはならない. 大体のところはそう考えていいようである.

$$\sum_{j \in V_2^*} \frac{1}{r_{ij}^{\mathfrak{d}+\epsilon}} \simeq \int_{V_2^*} dy \frac{\rho(y)}{|y|^{\mathfrak{d}+\epsilon}} \le \rho S_{\mathfrak{d}-1} \int_{\delta}^{L} R^{\mathfrak{d}-1} dR \frac{1}{R^{\mathfrak{d}+\epsilon}} \sim \int_{\delta}^{L} dR \frac{1}{R^{1+\epsilon}} \sim L^{-\epsilon} + \text{const} \quad (12.2)$$

と見積もることができる. ここで $\rho$  は数密度の上限,  $S_{\mathfrak{d}-1}$  は $\mathfrak{d}-1$ 次元球の体積,  $r_{ij}$  は粒子 i と j の間の距離であり,  $V_2^*$  は i 粒子から  $\delta$  以内にある部分を  $V_2$  から除いたものである. 上式 の const の部分と  $\delta$  以内の至近距離の相互作用エネルギーは無視できないが, それを切り口 にある分子 i について集めても界面の面積  $L^{\mathfrak{d}-1}$  にしか比例しないので  $L^{\mathfrak{d}}$  に対しては系が巨 視的なら無視していい.<sup>172</sup> もしも粒子 i が切り口近くにないならばその  $V_2$  中の粒子との相互 作用エネルギーは (12.2) を超えない.

よって,相互作用の減衰が r<sup>-0</sup>より速ければ全エネルギーは部分体積の持つエネルギーの 和に漸近的に等しい<sup>173</sup>.

しかし、自然界にある基本的力はこんなに減衰の早いものではない. Coulomb 力および重 力は 1/r のように振る舞う. Coulomb 相互作用については、遮蔽効果のおかげで、もしも系が 電気的に中性ならば、相互作用の効果は指数的に減衰するので心配しなくていい. 重力は遮 蔽することができないので困るが、われわれが取り扱う巨視的な系は巨大ではない(たいてい 1 m<sup>3</sup> より小さいし密度も中性子星のように大きかったりしない)ので、無視しておいていい (沈降平衡などを扱うときは重力は無視できないが、そのときでも系内の粒子間の重力相互作 用は無視していっこう差し支えない).<sup>174</sup>

巨視的な系を観測するときしばしば系のサイズに単純に依存する加法的な量を調べる(す ぐ上で調べた内部エネルギーはその典型例だ).理由は自然である.そのような観測量は大き な系では大きいからだ.もしもある観測量が大きな系では小さくなるならば 巨視系を考える ときそういう量に注意を払う必要はあまりないに違いない.そこで巨視系を考えるときはわ れわれは系の大きさに依存しない観測量(示強的量 intensive quantities)か,系に含まれるも のの量(粒子数)<sup>175</sup>に比例して大きくなる観測量(示量的量 extensive quantities)に注意を払う.<sup>176</sup>

少し繰り返しになるが、内部エネルギー密度という量がちゃんと定義できることを確認しておこう. ハミルトニアンについての仮定は

(i) 同じ物質でできた二つの巨視的な立方体を面が平行になるように置くとき平行な面の間

<sup>175</sup>正確には粒子数に関係した保存量,電荷とかバリオン数の総量に比例する量.

<sup>176</sup>もっと系の大きさとともに急激に大きくなるような巨視量は考えないのか?系内での重力相互作用が無視できないときの全エネルギーなどはその例であるが、宇宙的に巨大な系は考えないからこれはこの講義では考えなくていい.ほかにこのような困る量はあるか?経験事実としては、無いように見える.その理由は?

<sup>&</sup>lt;sup>172</sup>界面エネルギーあるいは表面エネルギーはバルクの持つエネルギーに対して無視できるとするのが巨視的 な系の熱力学の枠組みである.特に注意しない限り,表面お清はいつも無視する.

<sup>&</sup>lt;sup>173</sup>諸君の中には系が大きな極限で漸近的に成り立つというけれども重力が効いてきてはいけないからそういうことは不可能だろうと思う人もいるだろう. ここで大きな L というのはもちろん何かに比べて大きいということで分子の大きさ 'a' に比べて大きいということだ. われわれの生きている世界では L/a が極めて大きい L は重力の効果が無視できなくなる L に比べるとまだまだ極端に小さい. したがって広大な '中間的な L の領域' でわれわれの結論は正しいのである.

<sup>174</sup>もしも系が本当に非常に重いとわれわれの普通の統計熱力学はうまく行かない.

の距離が d より大きいとこの立体間には引力しか作用しない.

(ii) この物質 N 粒子についてのハミルトニアンの基底状態のエネルギー *E*(*N*) は粒子数 N に 比例するある数で下から抑えられる. つまり, ある正の定数 *B* をとって

$$E(N) \ge -NB \tag{12.3}$$

と書ける. これは系が潰れてしまわないための安定条件である. 分子間ポテンシャルに十分 硬い芯があり引力相互作用が短距離的 (前に出てきた条件 1/r<sup>®</sup>より早く消える) ならばこれ は満たされている.



図 12.3: 2<sup>o</sup> 個の立方体を d の隙間をあけて図のように並べ、これから一辺 2L + d の立方体を作る. この中で は粒子たちはどこにいってもいいので再配列が起こりエネルギーを下げることができる. この操作を n 回繰り 返すとサイズ  $2^nL + (2^n - 1)d$  の立方体ができる.

図 12.3 に説明してある方法で粒子 N を含む一辺 L の立方体を  $2^{\circ}$  個 d の隙間をもたせてより 大きな立方体に組み立て、できた一辺 2L + d の中では  $2^{\circ}N$  個の粒子は自由に再配列して新 たな基底エネルギー  $E(2^{\circ}N)$  を探すとする.再配列でエネルギーは下がるはずだから<sup>177</sup>

$$2^{\mathfrak{d}}E(N) \ge E(2^{\mathfrak{d}}N) \tag{12.4}$$

が成り立つ.これを繰り返して

$$E(N) > 2^{-\mathfrak{d}} E(2^{\mathfrak{d}} N) > 2^{-2\mathfrak{d}} E(2^{2\mathfrak{d}} N) > \dots > 2^{-n\mathfrak{d}} E(2^{n\mathfrak{d}} N) > \dots$$
(12.5)

これは (ii) のおかげで – B より小さくなれないので下に有界な単調減少数列であり収束する. 全体積割る 2<sup>n</sup><sup>3</sup> も (L + d)<sup>3</sup> に収束するから<sup>178</sup>こうして全内部エネルギー/体積が大きな系の 極限で収束することがわかった. つまり内部エネルギー密度が定義できる. このように示量 変数の密度が定義できるというのが巨視系の重要な特徴である.

力学的世界は時間的に可逆な世界(映画を逆回しにしてもおかしく見えない世界)である. 古典力学の場合,閉じた(孤立した)系のNewtonの運動方程式は自励的な(autonomous;つ

<sup>177</sup>基底状態エネルギーについての変分原理を使えばちゃんと示せる.

 $<sup>^{178}</sup>$ もちろん、初めからL - dをLと定義しておけばもっとスマートにこのあたりは書き直せる.

まりあらわに t が現れない) 二階微分方程式であり一階微分を含まない: N 粒子系なら一般 に  $i = 1, \dots, N$  として

$$\frac{d^2 \boldsymbol{x}_i}{dt^2} = \boldsymbol{F}_i(\boldsymbol{x}_1, \cdots, \boldsymbol{x}_N)$$
(12.6)

である. 力  $F_i$  は時間 t によらないので, 方程式は  $t \rightarrow -t$  という置きかえの下で不変である. 孤立した系の Schrödinger 方程式は時間に依存しない Hamilton 作用素 H を使って

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = H\psi \tag{12.7}$$

と書ける. これだと  $t \rightarrow -t$  は物理を変えてしまうように見えるが, われわれが観測する量は '実'の量だから複素共役の下で不変<sup>179</sup> でなくてはならない. よって, 時間反転しても物理は 変わらない.

しかし, 誰かが言ったように, おしまいにはみんな死んでいるのだ. われわれの生きてい る世界は取り返しのつかない世界である. どうなっているんだ, これは? という問題を若い Boltzmann (1844-1906) も Einstein (1879-1955) も, とにかく当時のすべての野心的若者は考 えた.<sup>180</sup>

1872年にBoltzmannは希薄な気体の非可逆的時間発展を記述する方程式(Boltzmann 方 程式というものである)を気体分子のミクロな運動方程式から導いた.彼の良き先輩で同僚 だったLoschmidt (1821-1895)は何で可逆な運動方程式から非可逆性を示す方程式を導くこ とができるのかと疑問を呈した.この質問でBoltzmannは彼の導出方法は粗視化(細かいと ころを無視すること)を含んでいることを悟った.Boltzmannは次のように論じた.初期の非 平衡状態はいつもより多くの秩序を含む(それゆえ微妙な相関関係もいろいろと含む)ので, 時間発展はいつでもより秩序のない方へと系を駆動するのだ;彼の方程式はこの過程を正し く捉えているのである.そして近似のために微妙な初期の情報を失っているので二度と元に 戻れない.

ところが1896年にZermelo (1871-1953) (その当時,彼ははPlanck (1858-1947)の助手だった)がPoincaréの再帰定理<sup>181</sup>を援用してBoltzmannの上記議論の論理的不備を突いた:たとえ運動方程式が粗視化されようとも,閉じた系なら遅かれ早かれ初期状態にいくらでも近い状態に戻るのであるから非可逆など起こるわけがない.Boltzmannは彼の議論の欠陥を認めたが,もちろん彼は(よい)理論物理学者だったので(雰囲気としては)次のように応答した"

<sup>181</sup>「運動方程式が可逆であれ非可逆であれ測度論的力学系は遅かれ早かれいくらでももとと同じ状態に近い 状態に戻る.」

 $<sup>^{179}</sup>$ もっと正確には Hermite 共役不変. Schrödinger のはじめの論文を読むと (12.7) で *i* をとるかそれとも -i を取るかどっちでもよかったことがわかる.

<sup>&</sup>lt;sup>180</sup>今と違って刹那的な時代でなく、哲学の時代だったのだ. Cercignanai の Boltzmann(as to Boltzmann's education in philosophy) "he was no autodidact, Gymnasium in Linz and Universität Vienna curricula had philosophy courses." (p190); "Boltzmann had an exceptional preparation in philosophy, compared with a physicist of today (especially if young and/or American), but certainly at a level that was not impossible to find in the *Mitteleuropa* of his days, and as such he is to be considered an autodidact." (p192); "his passionate reference to Darwin's theory of evolution as a foundation for philosophy is the touchstone for his realism." (p197)

お若いの,君は数学は分かっているようだが物理を知らないねぇ. 戻ってくるのにどのくらい時間がかかるか考えたのかね? 非常に小さな系でさえ,そのために必要な時間は宇宙の寿命どころじゃないんだよ."(統計力学の基礎づけに関して,このことを憶えておいてほしい.)

教訓は何か.

(1) 非常にしばしば初期条件は特別(平衡状態から遠い)なので(純粋に力学にしたがっても) 長い間不可逆現象が観測される.さらにいろいろな近似理論は微妙な相関を捨てるので(系 を粗視化するので)もとの初期条件を回復できない.

(2) しかし、さらに十分待つとどんな有限系も(たとえ粗視化したあとでさえ)初期の特殊な 状態を再現しうる.とは言えそのための待ち時間はほとんど永遠で巨視的物体でそういうこ とは観測され得ない.

以上の教訓をありありと見せてくれるおもちゃを触ってみよう.一つの点が単位円の上を 周期1で平均として一定角速度2π rad/s でまわっているとする.しかし、ノイズのために角 速度が平均のまわりに微妙にゆらぐとする(図12.4参照).



図 12.4: 角速度が 2π rad/s の周りに揺らぐ粒子達の集団. 粒子達の平均位置は原点へと螺旋を描いて落ち込んでいく.

もしこのような粒子が二つしかないならば、その平均位置はそのうち原点に近づくにして も比較的容易に再びもとの振幅を回復するだろう.しかし、もしもたくさん  $(N \gg 1)$  そのような粒子達があるとするとそれらの平均位置が原点に近づいたあとその辺りに非常に長い間 留まることになり、なかなかもとの回転運動には戻れない. 戻るために待たなければならな い時間はある1のオーダの定数 cをとって  $e^{cN}$  と書けるようなものだろう [正確な答えは知ら ない].

よって、系が有界であるかぎり Zermelo は正しい.そして待ち時間については Boltzmann も正しい.

上の議論で「ノイズ」が外から持ち込まれているのはまずいと思った諸君もいるかも知れない. 系内部での本来の乱雑に見える動き (第一講に出てきた Sinai のモデルを思い出そう) を考えるべきだ. ここに出てきたおもちゃは簡単すぎてそういうことがないからいい例ではない, と. この批判はもっともだが, 外界の影響というものは除けないのだ. たとえ系の本来の運動が単純でも不可逆性は不可避なのである.<sup>182</sup> その意味でこのおもちゃは教訓的であり続ける.

さらに本当に決定論的な系を調べたいならば一次元写像によるカオスをノイズの代わりに使えばいいのである.

<sup>&</sup>lt;sup>182</sup>系が単純なアトラクターを持たないかぎり.

# 第13講 熱力学へ

まとめ

\* 巨視的な系の現象論的記述とは, 巨視的なスケールで観測, 記述そして定義可能な量だけ を使った記述のことである. そこで完結した (閉じた) 理論体系が可能ならそれが現象論であ る.

\* 系への外部からの影響をできるだけ小さくして十分な時間待てば巨視的観測で系の変化 が見られなくなる状態,平衡状態,が得られる.

\* 平衡状態にある巨視的な系の現象論としてわれわれが持っている理論体系が熱力学である.現象論的アプローチはミクロな描写が完全でない場合あるいは詳細が不要な場合に威力 を発揮する世界を理解するための基本的な方法である.

\* 平衡状態は内部エネルギーと仕事座標からなる熱力学座標で記述される. 仕事座標は巨視的な (電磁) 力学だけを使って記述理解が可能な量からなる.

\* 熱力学座標で張られる空間を熱力学空間という. 平衡状態はこの中の一点に相当する. この空間の上に定義された関数を状態量という.

\* たとえある平衡状態から別の平衡状態への変化が不可逆であっても、その間をつなぐ準静 的過程を工夫することで熱力学を使ってその間の熱力学の変化を決めることができる.

\* 仕事や物の交換なしに二つの系の間でのエネルギー交換を許容する壁がある. これを介した接触を熱接触という.

\* 熱接触した二つの系が平衡に達したとき、これらの系は熱平衡に到達したと言われる. 熱 平衡関係は同値関係であり、これから温度という概念を導出することができる. 熱平衡関係 は温度の一致と同値である.

キーワード

内部エネルギー,現象論,第ゼロ法則,第4法則,熱力学座標,仕事座標,熱力学空間,準静的 過程,可逆過程,複合系,状態関数,熱接触,熱平衡,温度

#### これだけは

- \* 平衡状態とは何なのか一応自分なりに整理ができること.
- \* なぜ熱力学座標が特権的に重要な座標なのか説明できること.
- \* 熱力学空間と状態量がなんであるか説明できること.
- \* 準静的過程を可逆過程と混同しないで理解すること.

前講で巨視系の重要な特徴が力学で説明できること(少なくとも矛盾しないこと)を見た. すべてのマクロな現象が純力学説明できれば物理学は統一されるからこの方向をさらに追求 することには当然大いなる魅力がある.系を純力学で記述できるためにはそれは確定した八

150

ミルトニアンで記述されなくてはならない. そのためには系は外界と相互作用を全くしないか,系との相互作用に曖昧さのない確定した外場の下に置かれているかが要求される.<sup>183</sup>世界観としてこの宇宙にあるものはすべて力学に従っていると考えるのは多分自由だが,<sup>184</sup>だからと言って全体を力学で記述してすべてを実際に説明するのは難しいだろう. そこでいま 関心を持っている目の前の系が力学できちんと記述できるかということが実際的な問題になる.

われわれはここでは巨視的な系に興味を持っている.系の力学的自由度あるいは粒子数 N は巨大な数である、また平衡状態を考えたいから変化が起こらなくなるまで待たなくてはい けないが、この時間スケールは巨視的な時間スケールなので力学にとって自然な時間スケー ルからすると、第11講で見たようにほとんど永遠に近い長い時間である.実在する力学的 な系は古典的な系では孤立した系として扱うのが大変無理なことは大昔に指摘されており、 Borel の指摘を待つまでもなく Maxwell もこれを自覚していた. 量子論では古典論と大きく 異なってカオスなどないので外乱に対する不安定性はなく外界の効果は深刻ではない、とい う人もあるが、系内の量子もつれを維持するのが極めて困難で量子力学の基礎的実験が困難 を極めるという経験事実は外乱の効果は系の本来の性質にとって深刻な効果を持っていると いうことだ.理想的には外界の効果(広くノイズの効果)をゼロにする極限(ランダムネスの 効果ということで  $R \rightarrow 0$  と書こう)を取りたい.小数粒子系なら事実上ノイズ Rの効果が無 視できる時間範囲を取ることができそこで量子力学の原理的諸問題に関する実験が行われて きたが長い時間は大変難しく、特に系の自由度が大きくなるとこれは深刻である、この事実 が意味することは  $R \rightarrow 0$ の極限は長時間極限  $t \rightarrow \infty$ や大自由度の極限  $N \rightarrow \infty$ と可換でな いということだ. 純力学とは  $R \to 0$ の極限の後で  $t \to \infty$  を考えることである. 多体系の力 学を考えるということはこれらの極限の後で  $N \to \infty$  を考えるということである. $^{185}$ 

では、これから考える「熱力学」というものはどういうものだろうか?それは(平衡状態 に近い)巨視的な系の現象論的記述である.巨視的な系の現象論的記述とは、巨視的なスケー ルで観測,記述そして定義可能な量だけを使った記述のことである.そこで完結した(閉じた) 理論体系が可能ならそれが現象論(phenomenology)である.平衡状態にある巨視的な系の現 象論としてわれわれが持っている理論体系が熱力学である.読者諸君は、(もっと基本的だと されている)統計力学と対照的に、熱力学は量子力学革命を無傷で生きのびたどころかそれを 用意したようなところさえあることを忘れるべきでない.古典力学は実は熱力学との折り合 いがそんなによくない(のでそもそも基礎理論として不適格なのである).量子力学との折り 合いは(今のところ)いいのだが、将来量子力学がより進んだ力学に置きかえられるようなこ とがあっても熱力学はびくともしない.

<sup>&</sup>lt;sup>183</sup>これは結局外場が力学できちんと記述できることだからそこまで系に含めればば事実上孤立した系を扱うことになる.

<sup>&</sup>lt;sup>184</sup>この宇宙にあるものすべてが量子力学に従う粒子からなるという立場を存在論的還元主義 (ontological reductionism) というようである.

<sup>&</sup>lt;sup>185</sup>無限力学系の研究と言われるものは力学として (だから  $R \to 0$  は大前提) $N \to \infty$  をはじめに取り, そのあ とで長時間に起こることを考えるが,本講義では常に有限な系を考えそれがわかった後で大きな自由度の極限 に行くことにするので,考えない.

物理では「現象論」は必ずしも重んじられてこなかった; それはほとんど蔑称でさえある (高エネルギー物理での使い方を見よ).しかし,基礎にある(とされる)微視的記述が不可能 か近似的にしかできないとき,現象論は人間に許された唯一の現実的かつ理性的な世界の理 解のしかたである.現象論は世界のまともな理論であって近似的な理論というわけでもない し,何かもっと精密な理論が可能なときの手っ取り早い粗雑な記述というものでもない.熱 力学は何かより精密な理論の近似ではないのである.しかし,現象論ではそれが成立する理 由やさらにスケールの小さなその基礎にあるべき世界の探求を目的とすることはない.その ため,ミクロに行けば行くほど世界の根源的理解に肉薄できるという立場に立つと極めて物 足りない話だ.高エネルギー物理での「現象論」という言葉の使い方はこの反映である.

だが、虚心に何を本当に経験的に知ることができるか反省するとき、上で考えたように力 学だけで巨視系の理解ができるとするのには無理がある. 結局われわれが住む世界のわれわ れのスケールでの現象論を論理的に完全に別のスケールの理論に帰着することは原理的に不 可能だと考えるべきである. もちろん、完全に孤立した力学系から熱力学の体系が再現され ることに理論屋として興味なしとはしないが、それが真に意味していることは、実現できな い条件下ではあるが力学は熱力学に矛盾しないことが証明された、ということである.

しかし, 熱力学よりも (量子) 力学の方が経験科学としてはるかに精密に検証されているの ではないか? 科学が経験に基づく作業であるならばやはり熱力学のような現象論は基本的で はない物理理論というべきだ. だが多体系が力学に従うなどということを経験的に検証する ことはできない. もちろん, こう仮定して出てくる結論を経験的に検証すればいいというの が正論であるが, 後でわかるように, 統計力学などという名前が付いているにしても力学の 体系のほんの一部しか使わないので, 力学の検証になるとは考えにくい.

熱力学は後で見ように経験事実を蒸留して出来上がった理論体系である.その基礎にある 基本法則はわれわれが経験する世界の性格を規定する命題である.この場合も基本的命題が 正しくないとすると何が起こるかを検証することで理論体系の経験的検証は行われるが,基 本命題の否定は多くの場合非常に由々しい結果を引き起こす.

前置きはこのくらいにして,熱力学は平衡状態の現象論であると言ったのだから,まず対象である平衡状態にある巨視的物体というものを特徴付けなくてはならない.

巨視的な系 (無数の原子分子からなる系)<sup>186</sup>を長い時間孤立させて放置すると巨視量で観 測したときそれ以上は変化が起こらないという巨視的な状態 (巨視的な観測量で決まる状態) に至る. この最終的状態を平衡状態 (equilibrium state) とよぶ. 平衡状態に到達した系の巨 視的観測量を測定すれば未来永劫同じ値を取る.

<sup>&</sup>lt;sup>186</sup>巨視的現象論の立場では原子分子が実在しようがしまいがどうでもいいので「肉眼で見える身の廻りにある大きさの系」という方が論理的でありそして精密であろうが(第1講の巨大真核生物の大きさの議論を思い出そう),この講義は実践的であることを旨とするから,ひどいことが起こりそうにないかぎり,理解のために使える物は(論理的順序を無視して)何でも使う.

《平衡状態の特徴づけについての反省》すぐ上では、「孤立した巨視系を十分長い間放置すると平衡状態に到達する」という意味のことが書いてあるが、熱力学ではこれを大前提として要請するのが普通であり、以下に出てくる熱力学の第0法則に含める場合も多い.

では、「孤立した力学系は十分時間が経てば平衡状態に至るか?」そういうことが起こらない系はいろいろとあるが、「特別の性質を持たない大多数の系はこうなる」と信じられている(古典力学系ならこれを意味する定理が存在する). この要請なしでは力学で熱力学の基礎を論じることはできない. その実験的検証は、大きな系では、先に見たように  $R \rightarrow 0$  と  $t \rightarrow \infty$ の極限が可換でないから不可能である.

熱力学そのものを構築する場合にも、何もしないで系を放置して十分時間が経てば平衡状態に至るというのは理論の対象の存在を保証するという意味で重要と考えられ、熱力学の議論を始める前にたいてい「おまじない」としておかれる.しかし、熱力学は $t \to \infty \ge N \to \infty \ge R \to 0$ より先に考える巨視系の見方である.熱力学でも系をできるだけその本来の他から影響されない状態で見たいから、すべての真面目な実験の常として、 $R \to 0$ は尊重する.経験事実によるとできるだけ外界の影響を取り去る努力をすると再現性よく巨視量を測定できる.これが真の外界の効果ゼロの極限でないことは確かだが、しかし、外界の効果が目に見えなくなるような状況の設定は可能である.これが熱力学でのRを小さくする極限の解釈である.もちろん本当に $R \to 0$ にしてしまったら話は変わるかもしれないが、こういうことは原理的に出来ない相談だから、それは経験科学の感知する話ではない.ここまで反省すると熱力学では力学ほど深刻に孤立ということに重きをおく必要はないことがわかる.さらに目の前に平衡にある系があればいいのであってそれがいかに到達実現されたかなどということは熱力学としては知ったことではないだろう.

以上の議論の流れの自然に行き着く先は、本文に書いてある平衡状態の特徴づけはよろしくない、ということだ.目の前に巨視的に見て時間変化のない巨視系があるとする.それを外界の効果を遮断する 壁で包んでも巨視的観測量に変化が見られないとき、その系は平衡状態にある(すでにあった)というべきなのである.どんな風にその系が出来て今どんな環境に置かれているか詳細は知らないが、とにかく 外界から遮断してみても変化がなければ平衡なのである.さらに、本当のことを言うと、ここでのちに議 論するように、必ずしも系を孤立させる必要はなく示強変数がマッチするような浴で包んでも一向に構 わない.もっといろいろな系の「保護」の仕方があるだろうが、そうやっても変化しない状態は平衡状 態である.普通「孤立」させるとしか言わないのはいろいろ許容される場合を列挙するのは大変なので 最も簡単な場合だけ述べてお茶を濁すために過ぎないと思うべきである.

平衡にある巨視的な系は分割合体不変である:平衡にある巨視的な系を(同じ程度の大き さに)二分割するとそれぞれの分割片はそれぞれ別々な系として平衡状態にあり,それをもと のように二つ合わせると熱力学的に観測できる量で見るかぎり出来上がった系は分割前の系 と区別が付かない(図 13.1).<sup>187</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>187</sup>分割するのは乱暴な操作で平衡状態は壊れるのではないか?もちろん巨視的なと言っても系が小さいとき これは大変だろうが、例えば一辺1kmの立方体ならのこぎりで引き切ってもその発熱量は切り口の面積にしか 比例しないから無視できる.こんな乱暴な切り方をしないでも例えば氷を半分にしたいならまず液体にして分 けてから固め直せばいいのだ.この操作は十分準静的に近いやり方で行える.



図 13.1: 平衡状態の分割合体不変性

すでに前講で直感的に論じたように、巨視的に重要な量は示量的(ものの総量に比例する 量、体積、内部エネルギーなど)か示強的な量(ものの総量に無関係な量、温度、圧力など)で ある. すべての熱力学的観測量は示強的であるか示量的であるかのどちらかである. これは 熱力学の第4法則(the fourth law of thermodynamics)とよばれる.

熱力学は巨視レベルでの現象論だから閉じた理論体系を構成するためには注意深く相手にする量を選ばなくてはいけない. そのうち最も基本的なのが熱力学座標 (thermodynamic coordinates) である. この変数は示量的 (加法的) であり, 内部エネルギー E と仕事座標 (work coordinates; 以下では一般的に X とか  $X_i$  で表現する) からなる. 仕事座標は巨視的に電磁力学的に制御観測できる量である. 系の体積 V はしばしば仕事座標に含まれる. 磁性体ならば磁化 M が含まれる.

熱力学座標は次の意味で平衡状態を記述するためのきわめて特権的な変数の組である:
 (i) 仕事座標を理解するには巨視的な力学と電磁気学だけが必要であり,系がするか系にされる巨視的な仕事はこれらの座標の変化を通じて生じ,それは電磁力学的に測定できる.熱力学座標は「熱」とか「温度」などこれから正式に導入される熱物理的諸概念が何であるか全くわかってなくても意味のある量であることに注意.つまり,熱力学に関する限り,巨視的な系は力学的に制御できるハンドルの付いたブラックボックスと見なせる.

(ii) 熱力学座標は平衡状態を一義的に決める. 図 13.2 を見るとその意義が分かる. 温度 T とか圧力 P などは仕事座標の中に 数えられていない ことに注意.



図 13.2: 氷水の状態. A-C は大気圧のもとにあるまったく同じ量の 0°C の水を含むが、その内部エネルギーははっきりと違う: A の内部エネルギーが最も小さく、C のが最大である. 初等的な熱力学では内部エネルギー E でなしに温度 T こそがカギになる量として登場するが、ここに図示されている例は、同じ物質の明らかに異なった平衡状態であっても温度では区別できるとは限らないことを示している. 同じような話だが圧力 P と温度 T 一定条件下でも気体と液体が共存したりすれば  $E \ge V$  はどんどん変わる. これらの例は熱力学座標こそが平衡状態の基本的な記述の道具であり、特権的とさえ言いうる特別な変数の組であることを教える. T や P のような示強的な変数はいつも状態をきちんと表現してくれるとはかぎらないのだ.

熱力学座標で張られた空間を熱力学空間 (thermodynamic space) とよぶ. ある与えられた 巨視的系のすべての平衡状態はその系の熱力学空間のある点に対応する.<sup>188</sup>

熱力学を使って平衡状態がいろいろな過程によってどう変化していくか調べたいのだが, どんな過程でも熱力学空間の中の経路として表現できるわけではない.変化の最中も熱力学 空間の中に居続けたいならいつでも平衡状態に限りなく近くなくてはいけないので,実は,ほ とんどの過程が熱力学空間の中に表現できないのである.変化の最中(過程の途中)いつでも 平衡状態に限りなく近いような過程を準静的過程(quasistatic processes)とよぶ.準静的過程 とは熱力学的空間内の経路と同じことである(図 13.3).いつでも平衡に近いためには過程は 十分ゆっくりしていなくてはいけないのでそのような過程は準静的といわれるのである.

ある過程が可逆であるか (つまり逆向きにたどれる (retracable) か) どうかということと準 静的かどうか (充分のろいかどうか) ということとは直接的関係はない.<sup>189</sup> ただし, 系にとっ て準静的過程を可逆に実現することはいつでも可能である.<sup>190</sup> もちろん逆に, ゆっくりでな い過程が可逆でない可能性は極めて高い.



図 13.3: A と B とは平衡状態であるとする. A と B をつなぐ準静的過程は A と B をつなぐ経路として熱力 学空間の中に記入できる. しかし, A から B への過程は準静的である必要はない. 準静的でない過程は熱力学 空間の中に表現することはできない (赤の点線).

ここで何となくわかったような「不可逆」という言葉をもう少し丁寧に規定しておこう. 系がある熱力学的状態から別の熱力学的状態に変化したとする.もちろんこの過程が生じた

<sup>188</sup>君たちの中には巨視的に観測できる量ならもっとほかにもある, 色とか匂いとか形とか・・・と考える人もい るだろう. 確かにその通り. 正確に言うと, 熱力学的状態は巨視的にはいろいろ区別できるかも知れない状態の 熱力学座標による同値類のことである. こう言うと論理的な諸君はなんだ話が循環しているではないかという に違いない. これを避けるにはもっと公理的な定式化がいるのでここでは先に行かないが, 実践的にはそれほど 循環しているわけでもない.

<sup>189</sup>上等な魔法瓶の中の熱いコーヒーを考えてみよう.

ある過程が可逆であるかどうかは状況に依存する.上の魔法瓶の例は疑問の余地なく不可逆である.しかし, コーヒーの熱を利用して仕事をすることで可逆的にコーヒーの温度を下げることもできる.

<sup>190</sup>ゆっくりすれば何で可逆にできるのか?ある仕事座標の変化速度が*v*である時,それが大きくなければ,言い換えると,*v*が微小量のときエネルギー散逸レート(パワーロス)は*v*<sup>2</sup>,つまり高次の微小量になるので加算されないからである.ゆっくり変化すれば本当に散逸量が無視小になるのだ.これが準静的過程の秘密である.

ところが準静的でも可逆と限らないのは変化が仕事座標の変化でないとき,例えば熱が流入する場合などで は一次の微小量がそのまま一次のエントロピー変化を引き起こしてしまうからである. 結果系外の状態も変化したかも知れない. もしも系の熱力学的状態を元の状態に戻し,しか も環境にその間に生じた過程の痕跡が(巨視的に)残らないときこの過程は可逆であると言わ れる. そうでない過程が不可逆な過程である. 熱力学空間内に表現できない過程はたいてい 不可逆である.

ある平衡状態での巨視量の値が熱力学空間上の関数として表現されるならば、その巨視量 は状態関数 (state function) あるいは状態量であると言われる. 当然, ある平衡状態でのその 値はその状態がいかに実現されたかに拘わらず同じ値を取る. たとえば, 系の平衡体積や温 度はその例である.

始めと終わりの平衡状態が与えられたとき、この二つの状態の間でどれだけ状態関数が変 化したかは実際にどういう過程が起こったかということと全く関係がない.たとえ実際に起 こった過程が準静的でないとしても(つまり、熱力学空間の外に飛び出したとしても)、生じ た状態関数の変化は始めと終わりの状態をつなぐ適当な(うまく工夫した)準静的過程にそっ て熱力学を使って計算できる.これが熱力学を実際的にも非常に役立つ理論にしているので ある.これは実例と共に後で繰り返し強調される.

経験によれば、仕事や物のやりとりがないある種の接触をすることによってある系から別の系にエネルギーは移動できる.このような特別な接触を熱接触(thermal contact)とよぶ. このような接触をしている二つの系を全体としては孤立させて放置すればこの複合系は平衡状態に達する.このときこの二つの系は熱平衡にある(あるいは熱平衡状態にある)と言う.

系 A と B が熱平衡にあり、また系 B と C が熱平衡にあるならば、そのときは系 A と C も 熱平衡にある (A と C を熱接触させても何も変わらない). つまり熱平衡関係は同値関係であ る. これを熱力学の第ゼロ法則 (the zeroth law of thermodynamics) という.<sup>191</sup>

熱平衡関係は等温関係である.この言明は温度という状態量がきちんと定義できるという ことも含んでいる.はっきり述べると、熱平衡にある二つの系ではその値が一致するような (経験)温度 (empirical) temperature)と呼ばれる状態関数が定義できる.以下にまともな証 明を書くけれども、<sup>192</sup> 結論は至極当然と思うなら次の細字のところはとばしていい.

A と B の間の熱平衡条件はこれら二つの系の熱力学座標間にある関係が成立することを意味するので, 次のような関数関係

$$F_C(E_A, X_A, E_B, X_B) = 0 (13.1)$$

<sup>&</sup>lt;sup>191</sup>先にも述べたが,第ゼロ法則の内容として平衡状態に達することの要請をも含める場合が多い.この要請は 本文に述べてある第ゼロ法則よりはるかに根源的な要請である.熱力学の基本法則は数学の公理系とは違いそ れだけで完結して熱力学を演繹できるような代物ではないが,平衡状態が到達可能でそれが先に述べたように 分割合体不変性を持つというようなこと(図 13.1)は基本的な法則として認識されるべきだろう.

<sup>&</sup>lt;sup>192</sup>よく見る証明は出て来る関数の微分可能性を使うものであるが,状態関数としての温度そのものが相変化などがあるといつでも微分可能というわけでもないので可微分性は一切仮定しない.

以下の議論では内部エネルギーが関数関係などから連続関数として解けることを仮定している. こういう仮定 を置かないで一般的に (13.2) だけ仮定するといろいろ問題が起こる. T. D. Lenker, "Caratheodory's concept of temperature," Synthese **42**, 167 (1979); G. Whaples, "Caratheodory's temperature equations," J. Rational Mech. Anal., **1**, 301 (1952).

として書けるだろう (*E* は内部エネルギー, *X* は仕事座標全部). ここで, 問題は三つの系について完全に 対称なので文字の巡回置換について書いてあることがすべて対称であるようにしておく (つまり, 同時に A → B → C → A, a → b → c → a, および  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$  としても関係式は成立し続けるように書 く). 熱力学の第ゼロ法則は

$$F_C(E_A, X_A, E_B, X_B) = 0, \ F_B(E_C, X_C, E_A, X_A) = 0 \ \Rightarrow \ F_A(E_B, X_B, E_C, X_C) = 0 \tag{13.2}$$

ということだ.  $F_C = 0$  および  $F_B = 0$  それぞれから  $E_A$  を解いて, 結果を新たな関数  $\phi_B$  など導入して 次のように表現する:

$$E_A = \phi_B(X_A, E_B, X_B) = \phi_C(X_A, E_C, X_C).$$
(13.3)

この第二の等式は X<sub>A</sub> については恒等式だから, X<sub>A</sub> に適当に都合のいい値を割り振ってよいのでそれは 結局次の関係式の成立を意味している (ここでも新たな関数 a<sub>B</sub> などを導入してこれを表現している):

$$\alpha a_B(E_B, X_B) = \alpha a_C(E_C, X_C). \tag{13.4}$$

ただし、ここであとの便宜のために定数 α をかけておいた. これから巡回置換で (図 13.4 参照)

$$\beta b_C(E_C, X_C) = \beta b_A(E_A, X_A), \tag{13.5}$$

$$\gamma c_A(E_A, X_A) = \gamma c_B(E_B, X_B) \tag{13.6}$$

も得られる.



図 13.4: 熱平衡条件から (13.4), (13.5) および (13.6) が得られた.  $\beta b_A = \gamma c_A$ ,  $\alpha a_B = \gamma c_B$ , および  $\beta b_C = \alpha a_C$  (点線矢印の間の関係) が示されるとそれぞれの系に状態関数としての温度が定義でき, しかもそれらすべての 値が一致することの証明が終わる.

(13.5) と (13.6) から K<sub>A</sub> などを定義する:

$$K_A \equiv \beta b_C(E_C, X_C) / \gamma c_B(E_B, X_B) = \beta b_A(E_A, X_A) / \gamma c_A(E_A, X_A).$$
(13.7)

この最右辺の比は A の座標のみによるが中央の比はよらないので K<sub>A</sub> は実は定数である. 巡回置換で

$$\gamma c_A(E_A, X_A) / \alpha a_C(E_C, X_C) = K_B, \qquad (13.8)$$

$$\alpha a_B(E_B, X_B) / \beta b_A(E_A, X_A) = K_C. \tag{13.9}$$

も得られるが,  $\beta/\gamma$ ,  $\gamma/\alpha$  および  $\alpha/\beta$  をうまく取れば  $K_A = K_B = K_C = 1$  にできる. 結果として得られ る等式は図 13.4 の説明に書いてあるほしい関係を意味している.

気体温度計を使って、歴史的には、経験温度によって知られる等温関係が先にあった. すで に絶対温度 T は理想気体との関係で第2講に出てきているが、正式に絶対温度を導入するに は第二法則が必要である. そこでこの講義では第二法則のあとで絶対温度を定義導入し、理 想気体エンジン (Carnot エンジン)の効率を計算してこれと理想気体に出てきた T が一致す ることを確認するという話の流れにして論理的循環を避ける. 8-1. 巨視的な系の平衡状態は現象論的には熱力学で記述される. 平衡状態を記述する基本的 な変数は熱力学座標と呼ばれる. 熱力学座標とは何であるか, そしてなぜそれが特別な変数 の組であるのかを簡潔に記述せよ.

### 答

熱力学座標系は内部エネルギー E と巨視的な電磁力学的な仕事を記述する (示量的な) 仕事 座標からなる.

1. [純力学的記述の可能性] E は本質的に系中の粒子の持つ (電磁) 力学エネルギーであり, 仕 事座標は (電磁) 力学によって記述, 制御できるので熱が何であれ力学を基礎にして熱力学を 組み立てる事ができる.

2. [平衡状態の一義的記述] もしも二つの系のある状態が同じ熱力学座標の値を持つならばこの二つの系の状態は熱力学的に区別できない. 二相共存が生じているとき相の比率が異なっても T や P は同じであり得るが, そのような場合でも熱力学座標の値で区別することができる.

## 第14講 熱力学の基本

まとめ

\* 第一法則の本質はエネルギー保存則だが,それを熱力学で使う少数の変数で記述するためには変化は十分ゆっくりでなくてはいけない.

\* 断熱過程で仕事座標が始めと終わりで同じ過程では内部エネルギーを減らすことはできない (Planck の原理, 第二法則の一つの表現).

\* 第二法則は熱力学空間が断熱過程で行き来できる状態を集めた層 (= エントロピー一定面)を重ねた空間であることを意味する.

\* こうしてエントロピーSが断熱可逆不変量として定義でき、それが系への熱の流入量d'QとdS = d'Q/Tのように結ばれることもわかる.

キーワード

共役対, Clausius の法則 (原理), Kelvin の法則原理), Planck の法則原理), 断熱過程, 断熱面, Gibbs の関係式

これだけは

\* 第一法則はエネルギーの本質はエネルギー保存則だが熱力学特有の事情があることを認 識すること。

\* 第二法則の三つの定式が等価であることが説明できること.

\* 何でエントロピーのような量の存在が言えるのか説明できること. エントロピーと熱の関係も説明できること.

\* Gibbsの関係式の一般的な形がかけてどうしてそうなるか説明できること.

前講で熱力学の大前提から話を始めたが、続きの前にここまでの話をまとめておこう。

巨視的な系の現象論的記述とは、巨視的なスケールで観測、記述そして定義可能な量だけ を使った現象の記述のことである.そこで完結した(閉じた)理論体系が可能ならそれが現象 論である.経験によれば、平衡状態にある巨視的な系については現象論が可能であり、それが 熱力学である.できるだけ外界の効果を遮断しても巨視的に観測する限り変化が生じないよ うな時間依存性のない状態を平衡状態という.平衡状態に到達した系の巨視的観測量を測定 すれば未来永劫同じ値を取る.

平衡にある巨視的な系は分割合体不変である:平衡にある巨視的な系を(同じ程度の大き さに)二分割するとそれぞれの分割片はそれぞれ別々な系として平衡状態にあり,それをもと のように二つ合わせると熱力学的に観測できる量で見るかぎり出来上がった系は分割前の系 と区別が付かない(図 13.1).巨視的に重要な量は示量的(ものの総量に比例する量,体積,内 部エネルギーなど)か示強的な量(ものの総量に無関係な量,温度,圧力など)である.すべて の熱力学的観測量は示強的であるか示量的であるかのどちらかである(熱力学の第4法則). 巨視的平衡状態を巨視的に, すなわち熱力学的に記述するための基本的変数は熱力学座標 と呼ばれ, 示量的 (加法的) であり, 内部エネルギー E と仕事座標 (work coordinates; 以下で は一般的に X とか X<sub>i</sub> で表現する) からなる. 仕事座標は巨視的に電磁力学的に制御観測で きる量である. 熱力学座標はきわめて特権的な変数の組である: 力学だけで記述制御できる 変数であり, それらを指定すれば平衡状態を一義的に決める. 熱力学座標で張られた空間を 熱力学空間とよぶ. ある与えられた巨視的系のすべての平衡状態はその系の熱力学空間のあ る点に対応する.

巨視的状態の変化を記述する過程はたいてい熱力学空間の中に経路として記入できない が、過程の途中いつでも平衡状態に限りなく近いような過程(準静的過程)は熱力学的空間内 の経路として表現できる.ただし、ある過程が可逆であるかどうかということと準静的かど うかに直接的関係はない.もしも系の熱力学的状態を元の状態に戻し、しかも環境にその間 に生じた過程の痕跡が(巨視的に)残らないときこの過程は可逆であると言われる.そうでな い過程が不可逆な過程である.熱力学空間内に表現できない過程はたいてい不可逆である.

熱力学空間上の関数を状態関数あるいは状態量という.当然,ある平衡状態でのその値は その状態がいかに実現されたかに拘わらず同じ値を取る.

仕事や物のやりとりがなくとも系間にエネルギーの移動を許す接触を熱接触と言う. 熱接触している二つの系が平衡に達するとこの二つの系は熱平衡にあると言う. 熱平衡関係は同値関係であり(昔からの熱力学の第ゼロ法則), この同値関係を数値の一致として表現する道具が温度である.

先にも述べたように熱力学の第一法則の本質は力学的エネルギー (= 内部エネルギー)の 保存則である. Mayer, Joule, Helmholtz などが力学の保存則が内部エネルギー E という状態 関数の存在を意味することに気が付いた. その変化  $\Delta E$  は系に加えられた仕事の総量 W だ けでは説明できず, エネルギー保存則を等式で表現するには Q という新たな量の導入が必要 であり, これが (正の時は) 系に加えられた熱 (heat) である:

$$\Delta E = W + Q. \tag{14.1}$$

こうして,熱力学座標という力学と電磁気学だけで理解も定量もできる量で,「熱」という正体があまりはっきりしないものが少なくとも巨視的に定量化された.ここで,Eは状態関数であるがWやQはそうではないことに注意.これらはどんな過程を使うかということにあらわに依存する量であり, $\Delta E$ と対照的に,始めと終わりの平衡状態を決めても決まりはしない.

ここで符号についての約束をはっきりしておこう. 符号はいつも系の立場から見て決める: 何であれ系に輸入されるものは +, 出ていくものは – である. もしも君が系に仕事をすれば, 系にとって W > 0 であり, 君が系から役に立つ仕事を取り出したなら系にとって W < 0 である.

仕事の表現の例を見よう.

変化が準静的なときは、過程途中の各点の平衡状態を使って W や Q を計算していくこと ができる.

たとえば、系の体積をVからV + dVへと変えるために必要な仕事d'Wは、ピストンの微 小変位をdlとすると外力がFならば (図 14.1 参照)



図 14.1: 体積変化による仕事

$$d'W = -Fdl \tag{14.2}$$

と書ける. ただしここで微小仕事を表す微分がdでなくd'と書いてあるのは微小仕事が'完 全微分'でない(状態関数の微分でない)ことをはっきりと示すためである. われわれの符号 の約束では系が仕事を受け取るときd'Wは正であるべきだが,それは体積が小さくなるとき, つまり dV < 0 のときに生じるので(14.2)の頭にはマイナス符号が付いている. 体積変化が 準静的であれば圧力 P と外力 F はいつも釣り合っているからピストンの断面積を A として

$$F = A \times P \tag{14.3}$$

となる. こうして準静的過程での公式

$$d'W = -PAdl = -PdV \tag{14.4}$$

が得られた.

もしも体積変化が急だと系は平衡に達するに充分なゆとりを持たないので (14.3) が成り 立つ保証がない. そもそも系の圧力 P さえまともに定義できないかも知れない. その結果 (14.4) は正しくなく外力がなす仕事はたぶん (14.4) よりも大きくなる.

こうして分かるように、第一法則というものは、その本質は力学エネルギーの保存則では あるのだが、それを少数の熱力学に出て来る変数だけで書こうとするときは変化が準静的で ないといけない、そこで熱力学の第一法則はエネルギー保存則そのものではなくその特別な 場合なのである。

電磁的な仕事の例として磁界が磁性体にする仕事を考えよう.単位長さあたり *n* 巻のソレ ノイドの中に長さ *L* の棒状の磁性体を入れる (図 14.2).

電流 Iをソレノイドに流すと内部に強さが  $B_0 = \mu_0 n I$ の磁場  $B_0$  (日本語では磁束密度か



**2** 14.2:

もしれないが英語ではこれが magnetic field である) ができるが、このソレノイドの中に棒が はいっていてその磁化密度が m なら、棒のあるところでの磁場は(次の細字の説明参照)

$$\boldsymbol{B} = \boldsymbol{B}_0 + \boldsymbol{m} \tag{14.5}$$

となる. ただし,  $\mu_0$  は真空の透磁率である. ここで電流を  $I \rightarrow I + \delta I$  と変化させるときに要する仕事はソレノイドによる Ohm 損失がないとすると誘導起電力  $V \times I$  の総変化だが, そもそも V は I を変える前にはゼロなのでその変化は

$$\delta W = -\int dt \left(I + \delta I(t)\right) \delta V(t) = -I \int dt \,\delta V(t) \tag{14.6}$$

と書ける (- は仕事が電位に逆らってされるからである). ソレノイドの断面積を A とすると 棒がないときの磁束は  $\Phi = \mu_0 n A I$ , 棒の寄与は a をその断面積として ma なので Faraday の 法則から (棒を覆っている部分だけ考えるとしてそこには nL 巻あるので)

$$\delta V(t) = -nL\mu_0 I\left(n\frac{dI}{dt}A + \frac{dm}{dt}a\right)$$
(14.7)

こうして ( $\mu_0 nLI = B_0$ を思い出して)

$$\delta W = nL\mu_0(nI\delta IA + a\delta m) = \frac{1}{\mu_0}B_0\delta B_0LA + B_0\delta M = LA\delta\left(\frac{1}{2\mu_0}B_0^2\right) + B_0\delta M.$$
(14.8)

ただし  $La\delta m = \delta M$  (総磁化) と書いた.上の式の第1項は真空の磁界のエネルギーの変化量で磁性体の有無に関係ない項である.よって,最後の項のみが磁性体に加えられてエネルギーの増加を引き起こす.外部磁場を改めて B と書けば

$$d'W = \boldsymbol{B} \cdot d\boldsymbol{M}. \tag{14.9}$$

別の導き方が後ろに問題として付いている. 電場のする仕事もこの別の導き方を見習うと

$$d'W = \boldsymbol{E} \cdot d\boldsymbol{P} \tag{14.10}$$

であることがわかる.ここで, E は外部電場であり P は分極である.

《電磁場についての約束》本稿では世界標準である E-B 対応で電磁場を取り扱う. つまり,磁場はすべて電流起源であるとし真空中の Maxwell 方程式を次の形に書く:

$$div \mathbf{E} = 0, \quad curl \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \tag{14.11}$$

$$div \mathbf{B} = 0, \ curl \mathbf{B} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}.$$
 (14.12)

物質があるときは補助的な場, 電束密度 (electric flux density)D と H(これをなんと呼ぶか?日本語では「磁場の強さ」らしいが英語で何が標準的かよくわからない; H-field などという場合さえある)を導入する:

$$\boldsymbol{D} = \epsilon_0 \boldsymbol{E} + \boldsymbol{P}, \ \boldsymbol{H} = \frac{1}{\mu_0} \boldsymbol{B} + \boldsymbol{M}$$
(14.13)

ここで P は分極 (polarization), M は磁化と呼ばれる. これらは物質中の束縛された電荷 (その密度を  $\rho_b$  と書く) や束縛された電流 (局在したループ電流など; これらの電流密度を  $J_b$  と書く) で決めなくて はならない:

$$\rho_b = -div \boldsymbol{P},. \tag{14.14}$$

ここで  $\rho - \rho_b = \rho_f$  (自由電荷密度) および

 $vecJ - J_b = J_f$ (自由電流密度)を導入するとむっ室のある場合の巨視的な Maxwell の方程式は次のように表現されるのが普通である:

$$div \boldsymbol{D} = \rho_f, \ div \boldsymbol{B} = 0, \tag{14.15}$$

$$curl \boldsymbol{E} = -\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}, \ curl \boldsymbol{H} = \boldsymbol{J}_f + \frac{\partial \boldsymbol{D}}{\partial t}.$$
 (14.16)

Joule は定量的に仕事が熱にかわることを証明し (1847年<sup>193</sup>), 仕事と熱が等価であること を確立したと考えた.しかし, それよりはるか以前に (1824年;<sup>194</sup> Thomson が生まれた年で ある (Kirchhoff も同じ年)) Carnot(1796-1832) は熱は完全には仕事に変換できないことを確 立していた.工学者の兄から Carnot の仕事に注意を払うように教えられ (1844年<sup>195</sup>) その意 義を認識していた Thomson は仕事と熱が等価だとは考えなかった (これに対して, Joule は Carnot を否定した).彼は Carnot の仕事が絶対的な温度目盛をあたえることに着目して絶対 温度を導入したが, Carnot と Joule の矛盾を解消するためにさらなる経験事実が必要と考え たので熱力学を建設することはできなかった.

Clausius は Carnot と Joule の矛盾を解消するためにさらなる新たな事実が必要であると は考えなかった. Carnot は高温と低温の二つの熱源のあるときのみ仕事が取り出せることを 認識し、熱と仕事の非対称性を明確に理解していたが、Clausius はこれを次のようにまとめ た:温度はエネルギーの値段である.単純にエネルギーの値段を押し上げることはできない (低温の熱源から高温の熱源にエネルギーを移動することはできない).仕事は $T = \infty$ の熱に 相当する.こうして Clausius によって熱力学が確立された.

今では Clausius と Thomson が (独立に) 熱力学を建設したとされることが多いが, しかし, これは英国の Tate の宣伝によるところが大きい. もしも大英帝国が第一次世界大戦でドイツ に勝たなかったならば歴史の歪曲はこう簡単ではなかったろう.

熱力学の第二法則 (the second law of thermodynamics) は Carnot と Clausius が明瞭に理解したことをつぎのようにまとめる:

Clausiusの原理:低温の物体から高温の物体へ(熱接触によって)自発的に熱が移動するこ

<sup>&</sup>lt;sup>193</sup>[この年, ブロンテ姉妹「ジェイン・エア」「嵐が丘」出版]

<sup>&</sup>lt;sup>194</sup>[この年, Beethoven 第9初演.]

<sup>&</sup>lt;sup>195</sup>[この年, Morse による始めての電報]

とはない.

Kelvinの原理:熱を完全に仕事に変える以外何もしないような過程は実現不可能である.

'Kelvin の原理'は第二種永久機関の不可能性:冷却器なしで仕事をする熱機関は不可能である,とも表現される.上に述べたように,仕事を無限温度の熱だとClausius は述べたのだから彼の立場からすれば Kelvin の原理は Clausius の原理に含まれている.

この講義では第二法則を次の形で使う:

Planck の原理: 断熱過程ですべての仕事座標がもとの値に戻るとき系の内部エネルギーが 減ることはない ( $\Delta E \ge 0$ ).

ここで '断熱過程'(adiabatic process) を説明しなくてはならないが, 手短に言えば, まわりの 世界と熱のやりとりをしないで実現可能な過程 (魔法瓶の中で起こりうる過程) のことであ る.<sup>196</sup>

断熱準静的<sup>197</sup>条件下では第一法則は

$$dE = \sum_{i} x_i dX_i \tag{14.17}$$

となる.ただし,  $(x_i, X_i)$ は仕事座標とその共役示強変数の組である.すでに(-P, V), (B, M)というような組を知っている.  $E \ge X_i$ が熱力学空間を張るのであった.

Planck, Kelvin および Clausius の原理は等価であってどれがより基本的ということはない. ざっとその理由を見ておこう.

もしも Planck の原理が成り立たなくてよいとすると、断熱仕事が系のエネルギーを減ら すことができる、ということは一熱源で仕事がとりだせるということだから Kelvin の原理に 反する. (つまり, Kelvin の原理が正しいなら Planck の原理も正しい.)

Kelvin の原理が破れていてよいのなら、低温の熱源から仕事を取り出してそれを高温の熱源に(たとえば摩擦で熱に変えて)与えることで Clausius の原理を破ることができる.(つまり, Clausius の原理が正しいなら Kelvin の原理も正しい.)

Clausius の原理を破っていいのなら、一様な温度の系を断熱条件下で高温の部分と低温の 部分に二分することができるのでその間でエンジンをサイクリックに作動させて仕事を取り 出せる.つまり、断熱条件下で仕事座標が元に戻る過程で系のエネルギーを減らせることに

164

<sup>&</sup>lt;sup>196</sup>断熱壁 (adiabatic wall) とよばれる次のような性質を満たす壁がある: この壁で系が囲まれているならば, はじめの平衡状態からおしまいの平衡状態に行くときどのような過程を取ろうと, 可逆過程であろうが非可逆 過程であろうが, 必要な仕事は同じである. このような壁で囲まれた系の中で生じる過程を断熱過程と呼ぶ. さ らに, 断熱壁で囲まれてない系で生じる過程でも, 全く同じことが断熱壁で囲んだ系でも実現出来るときは断 熱過程とよばれる. 断熱過程は環境と熱のやりとりをしないで可能な過程と同じことであることが分かる. た とえ熱源に接していても熱のやりとりが総計としてないならばそれは断熱過程である. したがって断熱過程と 言っても純粋に系の力学によって記述できる過程ばかりではない. たとえば魔王瓶の中の実験でも壁との相互 作用は避けられない. その壁が外界と熱的交流を最小限にするようにできているとしても壁と系はエネルギー のやりとりをいつもやっている; それがある限度を超えないだけだ.

<sup>&</sup>lt;sup>197</sup>準静的ということはふつう書かないがさきにも述べたように,熱力学変数の微分で過程で生じることを表現しようと思えばその過程は十分ゆっくりでないといけない.



図 14.3: Planck の原理: 垂直な動きは純粋に熱的な過程を表す. 断熱的には状態 B からその真下のいかなる 状態 (A) にもどんなにしても行くことができない, というのが Planck の原理である. この図で E は内部エネ ルギー, X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> などが仕事座標である.

なる.よって Planck の原理が破れる.

以上をまとめて記号的に書くと,  $P \Rightarrow C \Rightarrow K \Rightarrow P$ . したがって, これらすべては同値である.

これから Clausius が導入した「エントロピー」の話を始める. このごろではエントロピー なるかくかくしかじかの性質を満たす熱力学量がある. その存在を受け入れると熱力学の体 系化がすっきり曇りなく記述できる, という立場の本が主流である. 理論の消費者としては これでいいかもしれないが, そのような行き方はきらいなので, 以下では何でそんな量が自 然に現れるか説明する努力をする. 初等熱力学ではエントロピーは理解しにくい量だという ことになっているが, その根は Thomson など当時のイギリスの物理学者による無理解ないし は誤認にあるように思われる.

イギリスの人々はしばらくエントロピーという概念を受け入れなかった. 英国でははじめ て正しくエントロピーを使いこなした Maxwell でさえはじめのうちは誤解していたといわれ る. 実際には,英語を話す科学者たちは熱力学を正しく理解した Gibbs によって救われたの である.

あらかじめまとめると、Clausius は次のようなことを認識した. エントロピー一定面が 熱力学空間を層状に分割する. これらの層は断熱面 (adiabats) あるいは等エントロピー面 (isentropic hypersurfaces) とよばれる. 状態 A が状態 B よりも大きなエントロピーを持って いるとすると A から B に断熱的に行くことは絶対にできない (冷やさないといけない); エン トロピーは冷やさないと減らないのだ.

これからエントロピーの存在を説明する(すぐ上にまとめたことを証明する)が,人生で一回くらいは以下の論法を頭は悪くないが素人の友人に向かって再現してみることを勧める.<sup>198</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>198</sup>以下の議論は一分の隙もないというような数学的証明ではない.数学としてまともにやるならばまず熱力 学空間に少なくとも位相を入れなくてはならない.そういう議論をしないと深刻な問題にぶち当たるとも思え ないので,おおらかに行こう.



図 14.4: 状態 Q は垂直な線 (それに沿っては熱のやりとりだけで状態を変えることができる) L の上にあって しかも状態 P から断熱可逆的に到達できる点であるとする. もしも状態 A が状態 P から断熱過程で行けるなら ば, 断熱過程で Q から A に P を通って行けるので, Planck の原理に反する. したがって, L の Q より下の部分 には P から断熱的に到達することはできない. もしも状態 B が P から断熱可逆的に行けるならば, B から Q に P を経由して断熱的に行くことができるので Planck の原理に反する. よって, L の上にあって P から断熱可逆 的に行ける点は Q ひとつしかない. (断熱的に P から B に行くことはかまわないがそれは不可逆過程である.)

熱力学空間の実現可能な領域の中に P と垂直な線 (分) L をとる (図 14.4). L はエネルギー 軸に平行 (仕事座標一定) な線で,外界と熱のやりとりをするだけでそれに沿って状態を変え ることができる. L の上にあって P から準静的断熱的でしかも可逆な過程で行ける状態<sup>199</sup>を 探す.

このようなある過程で P から L の上の状態 Q に行き着いたとしよう. L の上のほかの点に も同じようにして P から到達できるだろうか. Planck は A には断熱的に行けないことを教 えてくれる; もしできたら Q から A に断熱的に行けてしまうから Planck の原理に反する. B に断熱可逆的に行けたとすると, 断熱的に B から P を通って Q に行けるのでこれまた Planck の原理に反する.こうして P から断熱可逆的に行ける L の上の点は Q 一点だけであること が分かった.

そこで,垂直な線分Lを垂直に保ったままあちこち動かすことで P から断熱可逆的かつ 準静的に到達できる点全体の作る超局面<sup>200</sup>が構成できる.これが P を含む断熱面 (adiabat) である.

断熱面達は熱力学空間を層に分ける. つまり, どの異なった断熱面同士も交差することはない. これは図 14.5 を見れば分かる. もしも交点があると Planck の原理を破ることができるからである.

断熱面はオーバーハングを持たない.図14.6に見るようにその理由は交差がない理由と 全く同じである.

<sup>&</sup>lt;sup>199</sup>可逆ということは準静的ということと論理的関係にないのでややこしい過程の条件が書いてあるのであるが,通常は可逆な過程といえば準静的である.

 $<sup>^{200}</sup>n$ -次元空間の超局面 (hypersurface) とはその中にある n - 1-次元多様体のことである.余次元 1 の多様体のことである.



図 14.5: もしも二つの断熱面が交わったり接したりしたら, PQ および P'Q はどちら向きにも辿ることができるので, *PP'* も好きな方に辿ることができ Planck の原理に反する.



図 14.6: 図 14.5 と全く同じ論法でわかるとおり断熱超局面のオーバーハングは Planck の原理に反する.

こうして, 熱力学空間は上下の関係が判然とした層序にわけられる. そこで各層に実数を 適当にその上下の順序にしたがって連続に割り振ることで状態関数が作れることが分かった; いいかえると各層を'等高線集合'とするような(仕事座標一定条件下で内部エネルギー Eの 増加関数であるような)連続関数が熱力学空間の上に定義できる. この関数の値 S はどうし たら変化するのだろうか?

仕事座標をとめて L にそって上下することで S を変えることができる; つまり, 熱 Q を系 に加えたり系から奪ったりすることでその値を変えることができる. S は E の増加関数であ るとしたから, d'Q > 0 に対して dS > 0 でなくてはならない. そこで  $dS \propto d'Q$  を要求して かまわない. Q は示量的なので S も示量的であるとしてよい.

二つの系が熱接触していて熱平衡にあるとする. この二つの系の間で熱 d'Q の交換を行なう (たとえば、系 I は  $d'Q_{\rm I} = d'Q$ を得、系 II は  $d'Q_{\rm II} = -d'Q$ を得る). 二つの系を合わせて考えるとこれは断熱可逆過程である. そこで  $d'Q_{\rm X} = \theta_{\rm X} dS_{\rm X}$  (X = I or II) と書くことにすれば、加法性を使って

$$0 = dS_{\rm I} + dS_{\rm II} = d'Q \left(\frac{1}{\theta_{\rm I}} - \frac{1}{\theta_{\rm II}}\right).$$
(14.18)

これは  $\theta_{I} = \theta_{II}$  を意味する. つまり, 二つの系の温度が等しければ, いま考えている比例係数 も等しい. したがって, この比例係数も経験温度の一種と解釈してかまわない (前講の第ゼロ 法則参照). この温度が実は絶対温度 T である:<sup>201</sup>

$$d'Q = TdS. (14.19)$$

こうして準静的過程にについては第一法則を次の形に書くことができるようになった:

$$dE = TdS - PdV + \mu dN + \boldsymbol{B} \cdot d\boldsymbol{M} + \cdots$$
(14.20)

これを Gibbs 関係式 (Gibbs relation) という.

Gibbs までの熱力学は第二法則を定式化することに主力を注いできたが、Gibbs はその結 果得られたエントロピーをつかって熱力学を再定式化し実用的にもきわめて有用な体系に整 備した.その出発点が Gibbs がはじめて書き下したこの関係式なのである。各項は示強量と *d* [対応した (つまり、共役した)示量的量]の形の共役対の積からなっていることに注意.ま た *PdV* の前のマイナスを忘れないように.

<sup>&</sup>lt;sup>201</sup>すでに絶対温度を理想気体の法則で使っているから,  $PV = Nk_BT$  に出てきている T とここで書いた T の一致を示さなくてはいけない. そのためには Carnot サイクルを考えればよい, というか理想エンジンの効率  $\eta$  を計算すればいい. これは次の講義でやることだが,  $\eta = 1 - \theta_1/\theta_2$  ( $\theta_1 < \theta_2$  として). 理想気体を使うと  $\eta = 1 - T_1/T_2$  が得られるので  $\theta \ge T$  は単位の取り方だけが問題なことがわかる.

理想気体はあとで見るように第3法則に反するから非現実的で基礎理論を考えるためには使うべきではないという向きもある (Thomson は実際の物質を基礎論の展開に使うべきではないと明確に考えていた)が,充分 圧力を下げることによっていかなる低温でも実在気体は理想気体のように振る舞うことを利用すれば,事実上 実現可能なので,このことを忘れないかぎり,理想気体を理論の展開に使うことに問題はない.

8-1. 巨視的な系の平衡状態は現象論的には熱力学で記述される. 平衡状態を記述する基本的 な変数は熱力学座標と呼ばれる. 熱力学座標とは何であるか, そしてなぜそれが特別な変数 の組であるのかを簡潔に記述せよ.

答

熱力学座標系は内部エネルギー E と巨視的な電磁力学的な仕事を記述する (示量的な) 仕事 座標からなる.

1. [純力学的記述の可能性] E は本質的に系中の粒子の持つ (電磁) 力学エネルギーであり, 仕 事座標は (電磁) 力学によって記述, 制御できるので熱が何であれ力学を基礎にして熱力学を 組み立てる事ができる.

2. [平衡状態の一義的記述] もしも二つの系のある状態が同じ熱力学座標の値を持つならばこの二つの系の状態は熱力学的に区別できない. 二相共存が生じているとき相の比率が異なっても T や P は同じであり得るが, そのような場合でも熱力学座標の値で区別することができる.

8-2. あるブロックの磁化 (= 系中の磁気モーメントの総和)を外磁場 B の中で増加するため の仕事は  $d'W = B \cdot dM$  と書かれると言ったが示してない. これを示すのはそう簡単なこと ではない, というのは関係しているエネルギーのすべてが系のエネルギーとして内部エネル ギーを増加させるわけではないからである; そのある部分は系と外磁場を作る装置のあいだ のポテンシャルエネルギーになる. このポテンシャルエネルギーは  $-B \cdot M$  と書ける.<sup>202</sup>

系の中の個々の磁気モーメントを $\mu$ と書くとき磁化は $M = \sum \mu$ と書ける. そこで個々の磁気モーメントを考えよう. 磁場によって磁気モーメント(の大きさ)が変化すると仮定する.



図 14.7: 磁場 B は大きな磁化が一定の棒磁石で作られるとする. はじめに無限遠点にあった磁気双極子を位置 x まで x 軸に沿ってもってくる. ただし磁界は x 軸に平行とする.

点 *x* にある *x* 軸に平行におかれた小さな磁気双極子に働く力 (の *x* 成分) は (Fig. 14.7 参照) (+*x* の方向を+とする)

$$F = \mu(B(x))\frac{dB(x)}{dx} \tag{14.21}$$

と与えられる.われわれは熱力学をやっているのだから無限遠点から位置 x まで磁気双極子 を限りなくゆっくりと持ってこなくてはならない.これを実現するためには磁気双極子を動 かしているあいだ中上に計算した力 F に釣り合う力を反対向きにかけておかなくてはいけな い.

(1) 磁気双極子を無限遠点から x まで持ってくるあいだに系と棒磁石を合わせた系全体に君

 $<sup>^{202}</sup>$ たぶん磁気双極子  $\mu$ の磁場 B の中での最小エネルギーは  $\mu$ と磁場が並行であるときであることを憶えているかも知れない:  $E = -\mu \cdot B$ . これはこのポテンシャルエネルギーの式から出て来る.

がする仕事 W はいかほどか? [ヒント: 君が生み出さなくてはいけない力と磁気双極子の総 変位は分かっているからこれはきわめて初等的な質問である.]

(2) しかしこのエネルギー W は磁気双極子を含んでいる系にだけ付与されるものではなく磁場と x にある磁気双極子のあいだのポテンシャルエネルギーにも寄与している.磁気双極子 そのものにたくわえられるエネルギーは次の式で与えられることを示せ:

$$W + \mu(B(x))B(x) = \int_{\mu(0)}^{\mu(B(x))} B(x')d\mu(B(x')).$$
(14.22)

こうして、もしも仕事座標のうち磁化だけが変化するならば、dE = BdMであることが分かった.

答.

(1) 君が双極子に及ぼす力は-Fである (Fではない; もし君が力を及ぼさないと系は棒磁石の方に飛んで行ってしまうだろう)から

$$W = -\int_{-\infty}^{x} F dx' = -\int_{0}^{B(x)} \mu(B(x')) dB(x').$$
(14.23)

この式で µの B 依存性はあらわに書いてある. これは磁気モーメントを含む物体と棒磁石からなる系に与えられる仕事が

$$W = -\int_{0}^{B(x)} M(B)dB$$
(14.24)

だということだ.

(2) この和(14.22)を正直に書いてみよう:

$$\begin{aligned} -\int_{0}^{B(x)} \mu(B(x'))dB(x') + \mu(B(x))B(x) &= -\int_{0}^{B(x)} \mu(B(x'))dB(x') + \int_{0}^{B(x)} d[\mu(B(x'))B(x')] \\ &= -\int_{0}^{B(x)} \mu dB + \int_{0}^{B(x)} d[\mu B] = \int_{0}^{\mu(B(x))} B(x')d\mu(B(x')) \end{aligned}$$

これを系の中のすべての磁気双極子について足し合わせれば

$$\int_{M(0)}^{M(B(x))} B(x') dM(B(x'))$$

が得られる.よって *dE* = *BdM* が内部エネルギーの磁化の変化による増加分ということになる.

8-3. ある気体についてつぎのような状態方程式を知っているとする:

$$T = \sqrt{E/V}, \quad P = E/V. \tag{14.25}$$

S = S(E, V)を,決めることのできない加法的な定数を除いて,決定せよ.

答.

まず *dS* を書こう (Gibb 関係にほかならない)

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV.$$

上の状態方程式を使って

$$dS = \frac{V^{1/2}}{E^{1/2}}dE + \frac{E^{1/2}}{V^{1/2}}dV.$$

S は状態量なので上の微分式を,たとえば (E,V) = (1,1) から (E,V) へと, どんな経路につ いて積分しても答は変わらないはずだ.そこで最も都合のいい区分的に座標軸に平行な折線 経路を使おう.まず, V = 1 に沿って E = 1 から E =最終値まで積分し,ついで E を最終値 に固定して V = 1 から V =最終値まで積分する:

$$S(E,V) - S(1,1) = \int_{1}^{E} \frac{1}{E^{1/2}} dE + \int_{1}^{V} \frac{E^{1/2}}{V^{1/2}} dV = 2(E^{1/3} - 1) + 2E^{1/2}(V^{1/2} - 1).$$

上の第一の積分でVは1と置いてあり、第二の積分ではEは最終的な値に固定されている. よって、

$$S(E,V) = 2E^{1/2}V^{1/2} + \mathbf{c}\mathbf{z}\mathbf{z}.$$

'奇跡的にも'出発点に依存した項はすっきりと定数として分離されていることに注意.[これは Maxwellの関係で保証されている.この関係を確かめるといい.]

8-4. どんな気体でも PV-ダイヤグラム上で二つの断熱線 (たとえば理想気体の  $PV^{\gamma} = - 定$ の成り立つような線) が交わることはない (図 14.8 にあるような事態は絶対に起こらない). これを証明しよう. [これは易しい問題だということに気が付かないといけない.]



図 14.8: 黒の曲線は等温線 (T 一定), そして赤線は断熱線 (S 一定) である. この図では二つの断熱線が交差 しているが, こういうことは絶対に起こらない.

答.

高温の等温線と二つの断熱線に囲まれた '三角の領域' を考えよう. もしもこのサイクルを時 計まわりにまわると

 $-\oint PdV = -(\Xi曲線で囲まれた面積) < 0.$ 

これはこの気体が獲得する仕事エネルギーであるが、それが負だから気体は高温熱源一つで 仕事をすることが出来る. そこで Kelvin の原理に反する.

### 第15講 熱力学:一般的な結果

まとめ

\* はじめに熱力学の基本について知っておかなくてはいけないことのまとめがある.

\* 断熱条件下では状態の自発的変化はエントロピーの増加を意味する.

\* 断熱条件下で平衡状態はエントロピーが最大になることで到達される(エントロピー最大原理).

\* 断熱系の理論をそうでない系に拡張する一般的な論法があり、Clausiusの不等式が導かれる.

\* 熱力学的な計算の核心は準静的過程を工夫することである.

\* 熱を仕事に変えるときの効率には熱源の温度で決まった最大値がある (Carnot の定理).

キーワード

Clausius の不等式, エントロピー最大原理, 平衡条件, 可逆エンジン, Carnot の定理, 熱ポン プ

これだけは

\* 簡単な過程でのエントロピー変化の計算. 準静的過程を工夫できること.

- \* 理想気体の特徴的性質を憶えること.
- \* 理想エンジンの効率が計算できること.
- \* 可逆エンジンより効率のいいエンジンは作れないことが証明できること.

まず前講までに見た熱力学の基本を(ついでにあとで出てくる話もまじえて)まとめてお こう.

重要な概念は,熱力学座標と熱力学空間だった.内部エネルギー E と仕事座標 X<sub>i</sub> で張ら れる空間が熱力学空間で,ある系の平衡状態はその熱力学空間の一点と一義的に対応してい る (これはすぐ見るように経験事実として扱われる).この空間の中の経路として書ける過程 を準静的過程という (可逆とは限らない).この空間の上に定義された関数を状態関数という. 状態関数の変化を計算するにはどんな過程を使ってもいいが準静的過程なら熱力学が使える. 計算に都合のいい準静的過程を工夫することが腕の見せ所になりうる.熱力学の基本法則は 巨視的な生き物であるわれわれの経験事実のまとめであり,次のように整理できる.

[0] 充分時間がたてば、巨視的にものの出入りやエネルギーの出入りがない(または時間が経 つうちに無くなる)系は巨視的に見るかぎり時間に依存しない状態,平衡状態,に到達する<sup>203</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>203</sup>どれくらい待てばいいのだろう?それは系にもまた君が何に興味があるかにもよる.「すみやかに生じることはすべて終わってしまっており、ゆっくりしか起こらないことはまだ始まっていないならその系は平衡状

ある系の平衡状態はその系の熱力学座標 (E,X<sub>i</sub>)で一義的に記述される. 巨視系の平衡状態 は分割合体不変である. 熱接触で到達する熱平衡関係は同値関係で温度が定義できる<sup>204</sup>. [4] 熱力学に出てくる状態量は示量的量か示性的量のどちらかしかない. これは第4法則と いわれる.

[1] 第一法則はエネルギー保存則であり

$$\Delta E = Q + W, \tag{15.1}$$

あるいは微小変化については dE = d'Q - PdV + BdM + xdX と書ける;<sup>205</sup> 変数は示強および 示量変数の '共役対' (-P,V), (B,M) (これはベクトルで書く方がいいかもしれない), (x,X), などとして現れていることに注意<sup>206</sup>.

[2] 第二法則は熱力学空間がS = -定の面によって層に分かれることを教える. 断熱準静的 かつ可逆な過程ではS = -定の面から出ることはできない. 仕事だけでは $\Delta S < 0$ は絶対に 起こらない. エントロピーを減らすには冷やさないといけないのだ. 準静的過程では Gibbs 関係

$$dE = TdS + \sum_{i} x_i dX_i \tag{15.2}$$

が成り立つ.たとえば,普通の流体なら(E,V)が熱力学座標で

$$dE = TdS - PdV. \tag{15.3}$$

しばしば,

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV \tag{15.4}$$

が便利. Pの前の符号に注意.

 $[3] T \rightarrow 0 \ \mathbf{c} S = 0.$  これはあとで (第 XX 講で) 出てくるが第 3 法則である.

エントロピーは、系が仕事をするしないに関わらず<sup>207</sup>、断熱過程では減少しない.よって、 ある平衡状態から他の平衡状態に仕事座標だけの変化によって移ってきたとすると、一般的 に言って、エントロピーは増加する.これをエントロピー増大の法則という.<sup>208</sup>

態にある」と Feynman は言っている.

205記号は、特に断らないかぎり,熱力学の文脈では

<sup>&</sup>lt;sup>204</sup>この一番最後の言明を第ゼロ法則などと言ったりする, [0] にまとめてある他のことの方がもっと根源的な 主張である.

*E*: 内部エネルギー, *S*: エントロピー, *T*: 温度, *Q*: 熱, *W*: 仕事, *P*: 圧力, *V*: 体積, *B*: 磁場, *M*: 磁化. <sup>206</sup>仕事座標でエネルギー保存を微分表現するには準静的過程でなくてはいけないから第一法則はエネルギー 保存則そのものではなくその特殊な場合なのだ.

<sup>&</sup>lt;sup>207</sup>こういうことを言うとき仕事の符号はどうでもいい, つまり, 普通の意味で系がわれわれに仕事を与えても もちろん正しい.

<sup>&</sup>lt;sup>208</sup>論理的に精密な諸君は、そうか,熱浴にくっついていても系が外と熱のやり取りをしなければいいんだな、 というだろう.それでかまわないのだ.つまり実験を魔法瓶の中でやらなくても総計として熱のやり取りが各 熱源との間にそれぞれなければいいのだ.

ある初期状態が平衡にあるのだがいくつかの制限(拘束条件)の下に置かれている(たとえば、内部がある種の壁で部分に分けられている)とする(図15.1). もし制限を取り除くと、この系は(断熱条件下で)別のあらたな平衡状態へと変化していくだろう. この変化は自発的だから、一般的に言って、最終の平衡状態はより大きなエントロピーを持つ.<sup>209</sup> これがエントロピー増大則が主張していることである.



図 15.1: はじめ、壁 (ある種の拘束の象徴と理解していい) が存在する条件のもとで系は平衡にあるとする. その全エントロピーは  $S_1 + S_2$  である. 系は全体として孤立している (あるいは断熱条件下におかれている) とし 壁を取り除くと、拘束条件がなくなるので系はより大きなエントロピーの平衡状態へと自発的に (不可逆的に) 変化していくだろう. このときの総エントロピーを S とすれば  $S \ge S_1 + S_2$  でなくてはならない.

自発的な変化でエントロピーは増加するというのだから、エントロピーが(与えられた制限条件下で)最大になったら系はそれ以上変化しないということだ.つまり、エントロピーが与えられた条件下で最大になったら、系はその条件下での平衡状態に達したことになる.これをエントロピー最大原理 (entropy maximization principle) とよぶ.<sup>210</sup>

ここまでの話は断熱系での話だが、そうでない系にも成り立つような平衡条件を求めよう. 以下の論法は統計熱力学の標準的な議論である.断熱系でない系を考えるために、系そのも のとそれと熱をやりとりしている外界とをまとめて改めて断熱系と考えよう.つまり、系そ のもの (I) とそれを包む巨大な環境系 (II) を合わせたものが断熱系になっていると考える (図 15.2). どちらの系も巨視的だと考えるので界面の効果などは考えなくていい.

環境は平衡状態にありその示強変数はすべて一定と考えていい. これを実現するために環 境系 II は十分大きくとる (浴 (reservoir) と呼ばれ, サーモスタットとかケモスタットのよう なものと考えていい). 系 I 自体にとってはかなり大きな変化も系 II にとっては, それ自身大 きいので, 大した変化ではない. そこで系 I についての変化は系 II にとってはいつも準静的

<sup>&</sup>lt;sup>209</sup>ただし、これは時々刻々系のエントロピーが増大していくと言っているのではない.というのも(熱力学の) エントロピーは平衡状態にしか本当は定義されていないからである.

<sup>&</sup>lt;sup>210</sup>論理に精密な諸君は「断熱条件下エントロピー最大なら平衡」というのはいいがその逆は証明してないではないか,というに違いない.これはそのとおりなのだが,事実上はあまねく存在する熱ゆらぎのために逆も正しいのが普通である.

世の中には準安定平衡状態などというものがあって理論上はもっとエントロピーの大きな状態が達成できる のに現実には達成できないということがある.一般に言って,熱力学が可能なはずと言っても実際に系がそこ に自発的に行くかどうかは運動論の問題であったりして熱力学にはほんとうはなにも言えないのである.それ でも圧倒的に多くの場合ゆらぎのおかげで世の中は熱力学に従うのだ.



図 15.2: 系 II はわれわれが興味を持っている系 I の環境である. II は十分に大きいので I に起こる変化はた とえそれが非平衡過程でも II はいつも平衡状態に限りなく近い (準静的にしか変化しない) と考える.

変化であるとみなしてよい.

この複合系のエントロピー変化は環境 II での変化  $\Delta S_{\text{II}}$  と系 I での変化  $\Delta S_{\text{I}}$  の和となる. 複合系 I+II は断熱系なのでそこで生じる自然な変化は

$$\Delta S_{\mathrm{I}} + \Delta S_{\mathrm{II}} \ge 0 \tag{15.5}$$

をみたす. Q(>0) で系 I に環境 II から移動した熱を表すとする. 環境 II では準静的過程が 起きているのでその温度を  $T_e$  として

$$\Delta S_{\rm H} = -Q/T_e \tag{15.6}$$

が得られる. 負号は環境 II が熱を I に与えているからである. (15.5) と (15.6) をあわせて

$$\Delta S_{\rm I} \ge Q/T_e \tag{15.7}$$

を得る. これを Clausius の不等式 (Clausius' inequality) という. I が断熱的なら Q は消える からこの不等式は断熱系の場合のエントロピー増大の法則  $\Delta S \ge 0$  を含んでいる.

もしも系 I での変化が可逆であれば  $\Delta S_{\rm I} = Q/T_e$  がなりたつ; (15.7) は非平衡過程が '余剰 エントロピー' を生成すると解釈することができる.

エントロピー最大原理の応用として二つの系 I と II がいろんな種類の壁を介して相互作用 するときの平衡条件を調べよう.全体としてこの複合系は孤立しているものとする.



図 15.3: 太い垂直線分がいろいろな示量変数の交換を制限する壁を表す.

i) 透熱的だが固くて物質を通さない動かない壁を介して二つの系が接触しているものとする (図 15.3). この二つの系は熱として内部エネルギーを交換できる. 全体のエントロピー *S* は それぞれの系のエントロピー  $S_{I} \geq S_{II}$ の和になる. 全体の内部エネルギー E もそれぞれの系の値  $E_{I} \geq E_{II}$ の和になる (示量性). 全体として孤立しているから平衡条件はエントロピー最大で決まる.  $E_{I} \geq E_{II}$ を変化させてエントロピーを最大にしよう:

$$\delta S = \frac{\partial S_{\rm I}}{\partial E_{\rm I}} \delta E_{\rm I} + \frac{\partial S_{\rm II}}{\partial E_{\rm II}} \delta E_{\rm II} = \left(\frac{\partial S_{\rm I}}{\partial E_{\rm I}} - \frac{\partial S_{\rm II}}{\partial E_{\rm II}}\right) \delta E_{\rm I} = 0.$$
(15.8)

ただし,  $\delta E = 0$  つまり  $\delta E_{I} = -\delta E_{II}$  を考えに入れている. こうして平衡条件は

$$\frac{\partial S_{\rm I}}{\partial E_{\rm I}} = \frac{\partial S_{\rm II}}{\partial E_{\rm II}},\tag{15.9}$$

いいかえると $T_{I} = T_{II}$ である.

ii) 次に透熱的だが物は通さない動く壁を考えよう. この場合, 二つの系はエネルギーと体積 を交換できる. 全体積が一定ならば平衡の条件は

$$\delta S = \frac{\partial S_{\rm I}}{\partial V_{\rm I}} \delta V_{\rm I} + \frac{\partial S_{\rm II}}{\partial V_{\rm II}} \delta V_{\rm II} = \left(\frac{\partial S_{\rm I}}{\partial V_{\rm I}} - \frac{\partial S_{\rm II}}{\partial V_{\rm II}}\right) \delta V_{\rm I} = 0 \tag{15.10}$$

 $\mathcal{E}T_{\mathbf{I}} = T_{\mathbf{II}}, \, \mathbf{O}\mathbf{s}\mathbf{U}$ 

$$\frac{\partial S_{\rm I}}{\partial V_{\rm I}} = \frac{\partial S_{\rm II}}{\partial V_{\rm II}} \tag{15.11}$$

と $T_{I} = T_{II}$ である. よって,  $P_{I} = P_{II}$ も要求される.

注意 もしも隔壁が断熱的であると熱の交換が起こらないのでエントロピーの交換も起こらない. このことは、Gibbs 関係式 (14.20) を直接使うのが便利であろうと示唆している.  $P_{\rm I} = P_{\rm II}$ がこれからわかる (力のつり合いにすぎない); この場合温度についてはなにも言えない.

基本的な練習問題を通して熱力学に慣れておこう:

(1) (1 モルの) 理想気体についての Mayer の関係式 (Mayer's relation):  $C_P = C_V + R \epsilon$ 導 こう. 一定体積 V および一定圧力 P のもとでの比熱は

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V, \ C_P = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_P$$
 (15.12)

と定義されるので、第一法則 dE = d'Q - PdV から

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{15.13}$$

であることが分かる. 理想気体ではEは温度Tにしかよらない(理想気体ではそれは何ものにも邪魔されない分子の運動エネルギーであった)から,  $dE = C_V dT$  である. そしてV = RT/P なので

$$C_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C_V + R \tag{15.14}$$



図 15.4: Mayer サイクルは次の部分よりなる: 等圧圧縮 1, 定積加温 2, および断熱自由膨張 (Gay-Lussac の 一定温度の法則を思いおこそう) 3.

が得られた.

Mayer はこの関係式を Mayer サイクル (Mayer's cycle) (図 15.4) を考えて導いた. 理想気体は運動エネルギーしか持たずそれは温度だけで決まる,  $E = C_V T$ , ということを再確認しておこう.

過程3ではEは変わらないから状態AとCは同じ温度である.それを $T_2$ としよう.状態Bの温度を $T_1$ としよう.等圧圧縮過程1で系が得る仕事は $W = P_1(V_2 - V_1)$ である.このあいだに熱を $C_P(T_2 - T_1)$ だけ棄てなくてはならない.過程2で熱 $C_V(T_2 - T_1)$ が吸収されるのでサイクル全体としてエネルギー収支は

$$0 = P_1(V_2 - V_1) + C_P(T_1 - T_2) + C_V(T_2 - T_1) = R(T_2 - T_1) + C_P(T_1 - T_2) + C_V(T_2 - T_1).$$
(15.15)

**つまり**,  $R - C_P + C_V = 0$ が得られた.

(2) 準静的断熱過程では Poisson の関係 (Poisson's relation):  $PV^{\gamma} = -$ 定がなりたつ. ただ し,  $\gamma = C_P/C_V$  である.

第一法則から dE = -PdV (断熱かつ準静的!) がわかる. さらに, 理想気体の内部エネル ギーは温度だけで決まっているので  $dE = C_V dT$ . よって

$$0 = C_V dT + P dV = C_V d(PV/R) + P dV = (C_V/R + 1)P dV + (C_V/R)V dP.$$
 (15.16)

Mayer の関係をつかうとこれは $\gamma d \log V + d \log P = 0$ と書けることが見てとれる.

(3) 可逆エンジンの効率 η を求め、より効率のよいエンジンは作れないことを示そう. Carnot のオリジナルのアイデアに忠実な初等的説明は細字で後の方に書いてある.

熱機関は高温熱源 (温度  $T_H$ )から熱を吸収しそのある部分を仕事に変え残りのエネルギーを熱として低温熱源 (温度  $T_L$ )に棄てる機械である (図 15.5).

第一法則からエンジン1サイクルでの熱と仕事の収支は(図15.5参照;エンジンはエネルギー を生み出しはしない!)

$$W + Q_H + Q_L = 0 (15.17)$$



図 15.5: 二つの熱源の間で作動する熱機関.エンジン (図の中の円) から見た標準的な符号の約束を採用する.  $Q_H$  は高温源から1サイクルの間に吸収する熱,  $Q_L$  は低温源から1サイクルの間に吸収する熱 (この場合負), そして W は1サイクルの間にエンジンにされる仕事 (これも今の場合負) とする.

と書ける.  $\Delta S_H$  でエンジンが1サイクルの間に高温熱源から熱を輸入することによって増加するエントロピー,  $\Delta S_L$  でエンジンが1サイクルの間に低温熱源から熱を輸入することによって増加するエントロピーとする (符号の約束はいつもの通りで何も考えないで代数的に進む). Clausius の不等式はそれぞれについて

$$\Delta S_H \ge \frac{Q_H}{T_H}, \quad \Delta S_L \ge \frac{Q_L}{T_L} \tag{15.18}$$

となる.1サイクル後にはエンジンは元の状態に戻るので

$$0 = \Delta S_H + \Delta S_L \ge \frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} \Rightarrow \frac{Q_L}{T_L} \le -\frac{Q_H}{T_H}$$
(15.19)

であるがこれは $Q_L/Q_H \leq -T_L/T_H$ を意味している. 1 サイクルでエンジンの内部エネルギー は元に戻るので $W + Q_H + Q_L = 0$ , そして –W がエンジンのする仕事だから

$$\eta = \frac{-W}{Q_H} = \frac{Q_H + Q_L}{Q_H} = 1 + \frac{Q_L}{Q_H} \le 1 - \frac{T_L}{T_H}.$$
(15.20)

よってエンジンの効率は $1 - T_L/T_H$ よりおおきくはなれず,この上限は可逆エンジンで実現される (Carnot の定理).

理想気体の Carnot サイクルを使ったオリジナルの議論<sup>211</sup>

Carnot は理想気体を作業物質とする (ここでは 1 モルを使うことにする) 次のようなエンジンを考えた (図 15.6):

(i)  $T_H$  の高温熱源から等温的に熱を吸収し膨張することで外に仕事をする (図 15.6 の  $A \rightarrow B$ ).

(ii) 次いで断熱的に  $T_H$  からより低温の  $T_L$  まで仕事をしながら膨張を続ける (B→C).

(iii) 次いで温度  $T_L$  の低温熱源に熱を捨てながら等温的に収縮する (そのとき系外から仕事をされる)  $(C \rightarrow D)$ .

(iv) 最後に断熱的に圧縮することで  $T_L$  からもとの温度  $T_H$  までもどる (このときも仕事をされる) (D→A). 系 (エンジン) に加えられる仕事は

$$W = -\oint_{ABCDA} PdV \tag{15.21}$$

<sup>&</sup>lt;sup>211</sup>もっとも、Carnotの本当のオリジナルな議論は熱素説に基づいているから以下に述べるものではない.以下の議論は Clausius が書き直したヴァージョンである (しかし可逆エンジンを逆回し Carnot のオリジナル通 りである).物理概説コースですでに出てきたはずだがくりかえしておこう.理想気体に出て来る絶対温度と熱 とエントロピー変化を結び付けるために導入した温度 θ が同一であることを見るためにここでの計算はわれわ れの議論の流れには必須である.



図 15.6: Carnot エンジンが使うサイクル過程: AB および CD は準静的等温過程, BC および DA は準静的断熱過程である.作業物質は理想気体なので等温過程では内部エネルギーは一定である, ということはそこで系がする仕事(系にされる仕事)は系が吸収する熱(系が放出する熱)に等しいということだ.

だから図 15.6 の図形に囲まれた面積 ×(-1) が系にされる仕事 W に等しい. つまり, エンジンがーサイ クルにする仕事は図 15.6 の図形に囲まれた面積に等しい.

等温過程 A→B ではエンジンは外に仕事をするが理想気体では温度が変わらなければその内部エネ ルギーは変わらないから、この仕事は温度  $T_H$  の熱源から吸収した熱  $Q_H$  でまかなわれているはずであ る. よって

$$Q_H = \int_{A \to B} P dV = \int_{A \to B} \frac{RT_H}{V} dV = RT_H \log \frac{V_B}{V_A} > 0.$$
(15.22)

同様の考えによって等温過程 C→D で系が低温熱源に放出する熱量  $|Q_L|$  (系は  $Q_L(< 0)$  の熱を吸収する) は系にされた仕事そのものだから

$$|Q_L| = -\int_{C \to D} P dV = \int_{C \to D} \frac{RT_L}{V} dV = RT_L \log \frac{V_C}{V_D}.$$
 (15.23)

この二つを関係づけるには断熱可逆過程での体積の関係を見なくてはならない. Poissonの関係 (上の (2))  $PV^{\gamma} = -$ 定から  $TV^{\gamma-1} = -$ 定がわかる.よって  $T_HV_A^{\gamma-1} = T_LV_D^{\gamma-1}$  および  $T_HV_B^{\gamma-1} = T_LV_C^{\gamma-1}$ が成り立つ.ということは  $T_H/T_L = V_D^{\gamma-1}/V_A^{\gamma-1} = V_C^{\gamma-1}/V_B^{\gamma-1}$ , つまり  $V_B/V_A = V_C/V_D$  が成り立つ.この関係を (15.22) と (15.23) に使うと

$$\frac{Q_L}{T_L} + \frac{Q_H}{T_H} = 0 (15.24)$$

が出てきた. これから (15.20) の中の等式が出る.212

可逆エンジンの効率が到達可能な最大の効率であるという Carnot の定理は次の論法で証明された. 可逆エンジンは可逆なのだから,仕事を供給してやれば逆回しができる.そこでもっと効率のよいエンジ ンがあるとしてそれで可逆エンジンを逆向きに回してやることにしよう (図 15.7).



図 15.7: ここでは可逆エンジン R は熱ポンプとして使われ,それは同じ熱源を使ってもっと仕事 |W'| > |W| を生み出せるよりよい熱機関 B で駆動されると想像しよう.

|W'| > |W|なので、可逆エンジンを逆向きに駆動してなお |W'| - |W|だけの仕事が余る. 高温熱源からの熱の出し入れは差し引きゼロなので  $|Q'_L| < |Q_L|$ でなくてはならない. つまり、 $|Q_L| - |Q'_L|$ の熱が低温熱源から吸収されその熱がすべて仕事 |W'| - |W|に変換されたことになり、Kelvinの原理に反す

 $<sup>^{212}</sup>$ これでエントロピーと熱を結びつけるために導入したTと理想気体の状態方程式に出てくるTが同一であることが証明された.
る. 可逆エンジンよりも効率のよいエンジンはありえないのである.

こうして、われわれは Carnot の定理 (Carnot's theorem) を再び証明した: 可逆エンジンの効率が最大でありそれは  $1 - T_L/T_H$  で与えられる. 先に述べた議論の方がずっと一般的でずっと簡単である.

(4) (1 モルの) 理想気体の熱力学空間は内部エネルギー *E* と体積 *V* で張られる. 初めの平衡 状態 (*E*<sub>1</sub>, *V*<sub>1</sub>) とおしまいの平衡状態 (*E*<sub>2</sub>, *V*<sub>2</sub>) の間でのエントロピーの変化を求めよう.

エントロピーは状態量だから二つの平衡状態の間でのその変化を計算するにはこの二状 態をつなぐ都合のよい過程を発明すればいい.とことん計算できる過程は準静的過程である. 準静的過程については第一法則(つまりはGibbs 関係式)から

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV \tag{15.25}$$

であるが,理想気体については $E = C_V T$ およびPV = RTがなりたつから,

$$dS = \frac{C_V}{E} dE + \frac{R}{V} dV = C_V d\log E + Rd\log V$$
(15.26)

が得られる. *dS* は完全微分であるからこれを都合のいい経路にそって積分すればいい(これ が都合のいい過程を発明するということ):

$$S(E_2, V_2) = S(E_1, V_1) + C_V \log \frac{E_2}{E_1} + R \log \frac{V_2}{V_1}.$$
(15.27)

普通の状態方程式 PV = RT と違って、真の状態方程式 S = S(E, V) は理想気体の熱力学 について知りたいことすべてを記述している:

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{R}{V}, \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{C_V}{E}.$$
(15.28)

この二番目の関係は普通の状態方程式 PV = nRT からは絶対に出せない.

Poissonの関係「 $PV^{\gamma} = -\hat{c}$ 」が成り立つ断熱準静的過程については  $\Delta S = 0$  のはずである. 後者を要求して Poissonの関係は導かれたのだからそうあるべきだが, チェックしておこう. 理想気体については  $P = RT/V = RE/C_V V$  なので Poissonの関係は  $EV^{\gamma-1} = -\hat{c}e$ 意味する. この関係が成立するならば,  $R = C_P - C_V$  なので, 確かにエントロピーは変化しない:

$$S(E_2, V_2) = S(E_1, V_1) + C_V \left[ \log \frac{E_2}{E_1} + (\gamma - 1) \log \frac{V_2}{V_1} \right] = S(E_1, V_1).$$
(15.29)

(5) 熱容量が *C* の二つのブロックがあって, はじめには, 一方は温度 *T<sub>L</sub>* 他方は温度 *T<sub>H</sub>* にあるとしよう. この二つを可逆過程あるいは非可逆過程で同じ温度にするとすれば最終的な温度 *T<sub>F</sub>* はどうなるだろうか?



図 15.8: はじめ二つのブロックはちがう温度  $T_L$  と  $T_H$  にそれぞれあったとしよう. この二つを可逆過程ある いは非可逆過程で同じ温度にするとすれば最終的な温度  $T_F$  はどうなるだろうか?

留意しておくべき重要なことは、熱を無限小の温度差 dT をまたいで交換する過程は準静的であるということだ (エントロピーは増加しない).<sup>213</sup> そこでいろんな温度の熱浴を用意しておいてそれをうまくつぎつぎに使っていくことによってブロックの温度を準静的に変えることができる. この過程にそっては熱力学が使える. dQ = CdT であるから dS = CdT/T,よって

$$\Delta S_1 = \int_{T_L}^{T_F} \frac{CdT}{T} = C \log \frac{T_F}{T_L}.$$
(15.30)

他方のブロックについても全く並行な議論ができるから,両方のブロックについての答えを あわせて

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C \log \frac{T_F^2}{T_L T_H} = 2C \log \frac{T_F}{\sqrt{T_L T_H}}$$
(15.31)

が得られる.ここで  $T_F = (T_L + T_H)/2$  である.図 15.9 からわかるように,

$$\Delta S = 2C \left[ \log \frac{T_L + T_H}{2} - \frac{\log T_L + \log T_H}{2} \right] > 0$$
 (15.32)

である.

 $\langle\!\langle \,$ 可逆の場合  $\rangle\!\rangle$  (15.31) は, もしも  $T_F = \sqrt{T_L T_H}$  ならば  $\Delta S = 0$  であることを意味する. それ ならこれを実現する可逆過程があるはずだ. どうやったらいいか? 系の内部エネルギーはこ の場合保存されていないことに注意:

$$\Delta E = 2CT_F - (CT_L + CT_H) = 2C\left(\sqrt{T_L T_H} - \frac{T_L + T_H}{2}\right) < 0.$$
(15.33)

<sup>&</sup>lt;sup>213</sup>もちろん, それぞれのブロックのエントロピーは変化する. 温度  $T + dT \ge T - dT$  にある熱容量が C の 二つの物体の熱接触で双方が温度 T になるときそれぞれの物体で生成されるエントロピーを足し合わせると  $\Delta S = C \log[T^2/(T^2 - dT^2)] = -C \log[1 - (dT/T)^2] \simeq C(dT/T)^2$ , つまり,高次の微少量なので無視していい のである; エントロピーは増加しない.



図 15.9: 星印が  $\log[(T_L + T_H)/2]$  そして四角が  $(1/2)[\log T_L + \log T_H]$  である. 対数関数は上に凸だからあき らかに  $(T_L + T_H)/2 > \sqrt{T_L T_H}$  である.

この  $|\Delta E|$  は系外に出されなくてはならない; 系は仕事ができる.<sup>214</sup>

この可逆過程を実現するために二つのブロックの間で熱機関をその温度差がなくなるまで 運転しよう. 途中  $T'_H$  をより高温側の温度,  $T'_L$  をより低温側の温度とする. エンジンを動か すとブロックの温度が変わるので, 高温側の温度が  $T'_H$  から  $T'_H + dT'_H$  ( $dT'_H < 0$  である) に変 わるあいだどれだけエントロピーが生成するか計算する. それはこの過程ではゼロのはずで ある:

$$dS = \frac{dQ_H}{T'_H} + \frac{dQ_L}{T'_L} = C\frac{dT'_H}{T'_H} + C\frac{dT'_L}{T'_L} = 0.$$
(15.34)

これから  $d\log(T'_HT'_L) = 0$  つまり  $T'_LT'_H =$ がいつも一定であることが分かる.ということは,  $T^2_F = T'_HT'_L = T_LT_H$  ということであり,すでに知っているように,最終温度は  $T_F = \sqrt{T_LT_H}$  でなくてはならない.

可逆エンジンの効率は

$$-\frac{d'W}{d'Q_H} = 1 - \frac{T'_L}{T'_H}$$
(15.35)

なので

$$-d'W = \left(1 - \frac{T'_L}{T'_H}\right)d'Q_H \tag{15.36}$$

である. ここで  $T_H$  が減少していくとき  $d'Q_H > 0$  なので,  $d'Q_H = -CdT'_H$  のようにマイナスがついて いることに注意して

$$-d'W = -\left(1 - \frac{T'_L}{T'_H}\right)CdT'_H = \left(1 - \frac{T'_LT'_H}{T'^2_H}\right)C(-dT'_H).$$
(15.37)

つまり、この系から仕事を取り出すことができる  $(T_F = \sqrt{T'_L T'_H}$  である): この式を  $T_H$  から  $T_F$  まで積分して  $(T'_L T'_H = T_L T_H$  が定数であることを思い起こそう)

$$-\Delta W = C(T_L - T_F) + CT_H - C\frac{T_L T_H}{T_F} = 2C\left(\frac{T_L + T_H}{2} - \sqrt{T_L T_H}\right).$$
 (15.38)

先に示したように、これは正である. もちろん以上は △W を計算するアホな方法ではある; 結果は第一 法則から明らかだ. 熱力学は信用しなくてはいけない.

<sup>&</sup>lt;sup>214</sup>仕事をしないで系を可逆的に冷やしてもいい.

いずれにせよ (大切な) 教訓は: もしも  $\Delta S = 0$  ならば, これを実現出来る可逆過程がある はずである.それを工夫せよ.

次回にまたそのような例を見る.

9-1. ーモルのある気体が一定の外部圧力  $P_0$  に抗して断熱的に膨張するとしよう.気体はは じめ温度  $T_1$  圧力  $2P_0$  である.膨張したあと気体は圧力  $P_0$  の最終的な平衡状態に達する.気 体の定圧比熱  $C_V$  は一定と仮定してよい.

(1) 最終的温度はどうなるか?

(2) この仮定でのエントロピー変化  $\Delta S$  はどうなるか?

答.

(1) 気体がする仕事は,  $V_1$  を初期体積,  $V_2$  を最終体積とするとき,  $P_0(V_2 - V_1)$  と書ける. ーモルの理想気体なので  $2P_0V_1 = RT_1$  であり, また最終圧は  $P_0$  なので  $P_0V_2 = RT_2$  である. 断熱過程だから

$$\Delta E = -P_0(V_2 - V_1) = RT_1/2 - RT_2.$$

内部エネルギーは理想気体では温度で決まっているので

$$\Delta E = C_V (T_2 - T_1)$$

である.これら二つの関係から

$$RT_1/2 - RT_2 = C_V(T_2 - T_1).$$

よって

$$T_2 = \frac{R + 2C_V}{2(R + C_V)}T_1.$$

(2)  $\Delta S$  を計算するには  $T_2/T_1 \ge V_2/V_1$  が要る:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{T_1/2P_0}{T_2/P_0} = \frac{R+C_V}{R+2C_V}.$$

よって,

$$\Delta S = C_V \log \frac{R + 2C_V}{2(R + C_V)} + R \log \frac{R + C_V}{R + 2C_V}.$$

9-2. 外部からの加熱を利用する冷蔵庫がある (たとえば, アメリカのキャンピングカーに付いているような LPG を使った冷蔵庫). 温度  $T_H$  の高温熱源 (たとえばガスバーナー) から熱  $Q_H$  を得る理想的な冷蔵庫を考える.  $T_M$  をキャンプ場の気温とする. 冷蔵庫の中の温度は  $T_L$ とする (通常  $T_H \gg T_M > T_L$  である). この装置のエネルギー収支は図 15.10 に描いてある. この装置が冷蔵庫として働くためには  $Q_H$  および  $Q_L$  は正 (つまり, この装置はこれらの熱を 吸収しなくてはならない) で,  $Q_M$  は負でなくてはならない (この熱は装置から外に捨てられ なくてはならない).  $Q_H$  があるエネルギー源から供給されるので, この装置の '良さ' は費用 対効果の比

$$\eta = Q_L/Q_H \tag{15.39}$$

でもって測るべきだろう.



図 15.10: 理想的なガス冷蔵庫.

(1) 1 サイクルあたりのエネルギー収支の式を立てよ (つまり 1 サイクルで  $\Delta E = 0$  になる式 を立てよ). 符号はわれわれの約束: 入るのが +, 出るのが – に従うこと.

(2) 可逆条件を書き下せ (つまり,  $\Delta S = 0$ ).

(3) 以上書き下した式を使って $\eta$ を $T_H$ ,  $T_M$  および $T_L$ を使って表現せよ.

(4) こうして求めた効率  $\eta$  は  $T_H$  上げると改善されることが分かる: これが熱いほど冷蔵庫は 冷たい. これは直感を逆なでしないか? これが直感的にもおかしくないことを簡潔に説明せ よ. ヒントは図 15.11 のようなこの冷蔵庫の解剖図である (と言ってもすべてのこの種の冷蔵 庫がエンジンを含んでいるわけではない; この解剖図はあくまで説明の便宜のための概念図 である).



図 15.11: ガス冷蔵庫の熱力学の概念図

答.

(1) 首尾一貫した代数的な符号の使い方を推奨する:  $Q_H + Q_M + Q_L = 0$ .

(2) 理想的な冷蔵庫では可逆過程を仮定するので dS = d'Q/T を使ってよい:

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_M}{T_M} + \frac{Q_L}{T_L} = 0$$

(3) Q<sub>M</sub>を消去して

$$\frac{Q_H}{T_H} + \frac{Q_L}{T_L} = \frac{Q_L + Q_H}{T_M}.$$
$$\frac{1}{T_H} + \eta \frac{1}{T_L} = (1+\eta) \frac{1}{T_M}.$$

これから

つまり  $(T_L < T_M < T_H$  であったことを思いだそう)

$$\left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_M}\right)\eta = \frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_H}.$$

こうして

$$\eta = \frac{\frac{1}{T_M} - \frac{1}{T_H}}{\frac{1}{T_L} - \frac{1}{T_M}} = \left(1 - \frac{T_M}{T_H}\right) \frac{T_L}{T_M - T_L}$$

が得られた.この式は $T_H \ge T_M$ のに熱源間で働く可逆エンジンの効率の公式と $T_M \ge T_L$ の間で働く理想冷蔵庫の効率の公式を掛けたものである.つまり,図 15.11 がたいへん自然な分析になっていることが分かる.これは(4)の答にもなっている. $T_H$ を上げるとエンジンの効率がよくなるので冷蔵庫としても効率亜が改善されるのだ.

9-3. 断面積が A の垂直のシリンダーにぴったり合ったピストンが付いていて理想気体がつ まっている. 装置全体は温度 T に保たれている. はじめ, ピストンの上には質量 M の重しが のっている 簡単のためにまわりの圧力は無視する: あるいは図 15.12 にあるように外は真空 とする). ここで全く同じ重しをもう一つピストンの上にのせる. このとき二つの重しは最初 のピストンの高さから不可逆的に下がってあるより低い高さの所でとまるだろう. このとき 熱などとして失われる重しのポテンシャルエネルギーは何パーセントほどか?



図 15.12: 左: はじめの平衡状態; 中: 錘をもう一つのせた瞬間; 右: 最終的な平衡状態. 重しを増やした瞬間 ピストンは沈みはじめる. この瞬間から最終状態に到る間に熱として失われる重しのポテンシャルエネルギー が知りたい.

答.

Vをはじめの気体の体積とする. 初期の圧力は Mg/A = P である. ピストンは V/2A だけ動 くのでポテンシャルエネルギーの減り分は W = 2Mg(V/2A) = nRT である. 気体の自由エ ネルギーは (温度が変わらないので理想気体については  $\Delta E = 0$  であることに注意)

$$\Delta A = \Delta E - T\Delta S = -T\Delta S = -TnR\log\frac{V/2}{V} = nRT\log 2$$

だけ変わる. よって, 100 - 69.3 = 31%が答である.  $\Delta A \sqcup dA = -SdT - PdV$ から直接得る こともできる. T - 定ゆえ

$$\Delta A = -\int_{V}^{V/2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \log \frac{V}{V/2} = nRT \log 2.$$
 (15.40)

以上をもう少し丁寧に説明すると:



図 15.13: A: 実際の不可逆過程 左: 過程の始まる寸前; 右: 最終状態. B: 力 F をうまく調節してピストンを 準静的に下げていくことができる. これでも最終状態は同じ.

図 15.13 で A が考えている過程である. 重しがなす仕事 W は重しの失うポテンシャルエネル ギー W = nRT に等しい. しかしこの過程は穏やかなものではないのでピストンに摩擦がな くてもロスが生じる. この過程を準静的に行いたければ B のように力 F を使ってすとんとピ ストンが落ちないようにしてやらなくてはいけない. このときは気体にされる可逆仕事  $W_{rev}$ は気体の自由エネルギーの変化に一致する:  $\Delta A = W_{rev}$ .  $W_{rev}$  はポテンシャルエネルギーの 減少分 - F によって実験者がした仕事 (実はピストンが実験者に対してした仕事) だからあ きらかに  $W > W_{rev} = \Delta A$ . つまり, すとんと落としたときには気体が最終的に得たエネル ギー  $\Delta A$  以外は多分熱や音として系から失われる.

## 第16講 熱力学:基本問題つづきと自由エネルギー

#### まとめ

- \* もし $\Delta S = 0$ ならば断熱可逆過程があるはずである.
- \* 1 J/K·mol = 0.173 bits/molecule.

\* Helmholtz の自由エネルギーは等温条件下で得られる可逆仕事を与える. 一般には,  $\Delta A \leq W$  (符号の約束に注意).

\* Legendre 変換は深い意味をもっている.

#### キーワード

混合エントロピー, Helmholtzの自由エネルギー, Legendre 変換, Gibbsの自由エネルギー, エンタルピー, 自由エネルギー最小原理

これだけは

\* さまざまな不可逆過程でのエントロピー変化の計算ができること.

\* エントロピーの変化量を分子あたりのイエス・ノーで答えられる質問の数で理解することを試みること.  $\Delta S > 0$  だと (雑な言い方だけれども) 分子達には前よりも自由さが増えるので, その状態を規定するためにはそれをもっと知るためよけいな質問が必要になる.

- \* 仕事座標一定条件下でのE = E(S)の曲線のスケッチができること.
- \* Legendre 変換の意味を友人に説明できるならば素晴らしい.

熱力学を活用できるためにはカギになる原理や基本概念を正確に記憶しなければならな い. カギになる概念を復唱しよう. 熱力学座標/空間の定義とその重要な特徴, 示量および示 強変数と共役対, 準静的過程についての Gibbs 関係などは空でいえなくてはいけない. 冷却 過程がないかぎり  $\Delta S$  は決して負にならない. 不可逆過程は対応した可逆過程よりも S を増 加させる (Clausius の不等式). 断熱条件下では S の最大条件と平衡条件とは同値である (エ ントロピー最大原理; 無条件ではないことに注意).

前講のつづき:前講で $\Delta S = 0$ のときには可逆過程を探す意味があると述べたが、そのよう な例のうちで最も簡単であるはずのものは次のようなものだろう.同量の水が入った二つの 容器 A と B がある.ただし、温度が違う:A は温度  $T_H$ に、そして B は温度  $T_L$ にあり  $T_L < T_H$ とする.A が温度  $T_L$ にそして B が温度  $T_H$ にある別の状態は明らかにはじめに述べた状態 と同じエントロピーを持っている.この二つの状態をつなぐ断熱可逆過程があるはずである. いいかえると温度だけを交換する可逆過程があるはずである.熱機関などを使わずにできる だろうか?これができたら、浴槽の(使用済みの)お湯を使ってシャワーのためのきれいな水 を温めることができる.

もうすこし基本的な例を通して熱力学に慣れよう.

断熱自由膨張は不可逆であることを知っている.気体の体積を初めの $V_I = V$ から突然二 倍, $V_F = 2V$ ,にする過程も不可逆であるにちがいない.これはたとえば図 16.1 で隔壁を突 然取り除くなり壊すなりすればよい.理想気体ならばこの過程で全運動エネルギーは保存さ れる.内部エネルギーが保存されるのだから前回導いたエントロピーについての状態方程式 を使うとエントロピー変化は求まる.あるいは,dS = (P/T)dVを積分してもよい(これは, 実は,始めと終わりの平衡状態が同じ準静的過程を工夫しているのと同じである).1 モルの 理想気体については

$$\Delta S = R \log \frac{V_F}{V_I} = R \log 2 \tag{16.1}$$

であり R = 8.31 J/K·mol,  $\log 2 = 0.693$  なので  $\Delta S = 5.75$  J/K·mol であることが分かる.



図 16.1: 体積が倍になると、ある分子がどこにあるかを、倍になる前と同じ手段で同じ精度で知るには、まず どちらの半分にいるかを知らないといけない。

エントロピー変化と'情報'の獲得あるいは喪失は密接に関係していることを第XX講で学ぶ.ここでその予告編.

上で考えたように、体積が倍になったとしよう.分子達は前よりもっと自由に動き回れる から膨張前に較べて箱の中の分子達の状態はより無秩序になったと想像できる.そしてエン トロピーの増加がこの無秩序の増加に対応していると考えることができる.分子の位置を体 積を倍にする前と同じ精度で知りたい.どれだけ膨張前より余計なことを知っていなくては いけないだろうか?前と同じ精度で位置を知るためには前と同じ手段を使えばいいのだが、 その方法はもとの体積に各分子があるとき各分子に適用できる.そこで膨張後の問題を膨張 前の問題に帰着すればいい.そのためにはどちらの半分に分子がいるか知ればよい.これに ついての知識 = 情報はイエスかノーで答えられるような一つの質問(たとえば、"それは右半 分にありますか?")の答えから得られる.一つのイエス・ノー質問の答から得られる情報は1 ビット (bit)の情報であると言われる.<sup>215</sup>つまり、体積膨張のあとの状態は膨張前の状態に較 べると、それを微視的に記述するためには、気体は理想気体で分子の位置に相関などあるは ずがないので、一分子当たり1ビット余計に情報が要る状態である.そこで、5.75 J/K·molの エントロピーは1ビット/分子(つまり1 J/K·mol = 0.174 ビット/分子)の情報に換算される と考えるのが自然だ.ここでこの情報量は1分子当たりであることに注意;質問は各分子に

<sup>&</sup>lt;sup>215</sup>,ビット<sup>7</sup>は一つのイエス・ノー質問への答えが担っている情報の量である.情報の量についてはカノニカル分布を議論したあとでもっと詳しく説明する.ここでは直感的に理解しておけばいい.

関する質問だった.

気体の体積を断熱条件下で V から 2V へ可逆的に膨張させると何が起こるだろう? これは ただの断熱可逆膨張だからすでに考えた話だが、ここでは仕事を考えてみよう.  $\Delta S = 0$  なの だからエントロピーの状態方程式から見て内部エネルギーは減少しなくてはならない. 最終 状態  $V_F = 2V$  への準静的過程を考えてもいいし、熱力学空間中で最終状態 ( $2V, E_F$ ) を考え、  $(V, E_I)$  からこの最終状態へのエントロピー変化  $\Delta S = 0$  を状態方程式 S = S(V, E) を使って 考えてもいい (もちろん同じことである).

まず準静的過程を考えよう.気体をゆっくりと膨張させなくてはいけないので気体の圧力 に拮抗する外力を加えないといけない.そこで気体は膨張しながら仕事をする:

$$\Delta W = -\int_{V}^{2V} P(V') \, dV'.$$
(16.2)

PV = RT (1 モルで考える) ではあるが、温度が一定でない. これは断熱可逆過程であるので Poissonの関係 (前講 (2))  $PV^{\gamma} = - \hat{\mathbf{r}} = P_I V^{\gamma}$ が使える. よって

$$\Delta W = -P_I \int_{V}^{2V} \left(\frac{V}{V'}\right)^{\gamma} dV' = -P_I V^{\gamma} \frac{1}{1-\gamma} \left[ (2V)^{1-\gamma} - V^{1-\gamma} \right]$$
(16.3)

$$= -P_I V \frac{1}{\gamma - 1} (1 - 1/2^{\gamma - 1}).$$
(16.4)

これは確かに負である.

つぎに、状態方程式 S = S(E, V) を使おう.  $S(E_I, V) = S(E_F, 2V)$  であるから

$$C_V \log \frac{E_F}{E_I} + R \log \frac{V_F}{V_I} = 0.$$
 (16.5)

 $R/C_V = \gamma - 1$ なのでこれは

$$\log \frac{E_F}{E_I} + \log 2^{\gamma - 1} = 0 \implies E_F = E_I / 2^{\gamma - 1}$$
(16.6)

と書き直される. 確かに,  $E_F < E_I$  である.  $\Delta W = E_F - E_I$ が (16.4) と同じことが示せるだ ろうか?

二つの区別できる物質を混ぜると (物質間に相互作用がない理想気体の場合でさえ) エントロピーは増加する (Thomson はエントロピーのこの側面をおろそかにした). 等しい量 (N分子) の理想気体 A と B が同じ体積 V の容器に初め入っているとしよう. さらに温度 T 圧力 P ともに等しいとする (図 16.2). 図にある隔壁を取り除けば温度圧力が変わらないまま (Dalton の分圧の法則である) 両者を混ぜることができる.

上に述べた情報-エントロピー関係を使うと、混合エントロピーを推測することができる.



図 16.2: 混合過程は二つの不可逆的膨張過程と膨張した気体の重ね合わせの過程からなる; 気体の分子達は相互作用しないのだからおしまいの重ね合わせは熱力学的変化を生じない.

混合が終わったあと、ある分子について知ろうとすると、それが A か B どちらかを知らなく てはならない. 混合前には位置さえ知ればこの情報は自動的にタダで得られたのだが混合後 はそうは行かなくなった. つまり、一分子当たりもう 1 ビットの情報 (一つイエス・ノー質問、 たとえば、"A?") がよけいにいる. よって、 $\Delta S = 2Nk_B \log 2 = 2R \log 2$  が推論の結果である (2N は粒子の総数).

混合過程は図 16.2 に説明されているような過程に分解することができる. まず, それぞれ の気体を別々に膨張して温度 T 圧力 P/2 の気体にする. これは断熱非可逆膨張で実現できる ことをすぐ上で見た. ついで, こうしてできた二つの気体を重ね合わせることで最終的な混 合気体に至ることができる; これらの気体は理想気体なのでまったく相互作用しない (Dalton の分圧の法則を思い起こそう). それで最後のステップは熱力学的には何の変化も起こさな い. よって  $\Delta S$  は  $V \rightarrow 2V$ ? という膨張によるエントロピー変化の和で求まり, われわれの推 測は正しかった.

もう少し一般的な場合は A と B の量が違う場合である;  $T \ge P$  は同じだが初めの体積が それぞれ  $V_A \ge V_B$  である. 最後の全体積は  $V_A + V_B$  なので非可逆過程によるエントロピーの 増加はそれぞれ

$$\Delta S_A = N_A k_B \log \frac{V_A + V_B}{V_A}, \quad \Delta S_B = N_B k_B \log \frac{V_A + V_B}{V_B} \tag{16.7}$$

と与えられ  $(P, T - \mathbf{\hat{z}} \Rightarrow N \propto V \mathbf{\hat{z}})$ ,結局混合エントロピーは

$$\Delta S = N_A k_B \log \frac{N_A + N_B}{N_A} + N_B k_B \log \frac{N_A + N_B}{N_B}$$
(16.8)

となる. モル分率  $x_A = N_A/(N_A + N_B)$  および  $x_B = N_B/(N_A + N_B)$ を導入すると、これは

$$\Delta S = (N_A + N_B)k_B(-x_A\log x_A - x_B\log x_B) \tag{16.9}$$

と書き換えられる.

異なった気体 A と B を混ぜるとエントロピーが増加することが分かった. では気体 C と D が異なっているかどうか混合エントロピーを測定することで判定できるだろうか?

Gibbs の関係 (14.20) に出て来る独立変数 *S*,*V*,*X*,… はしばしば制御するのが難しかった り不便だったりする.たとえば、体積を一定に保つより圧力を一定に保つ方が通常容易であ る.あるいは温度を一定に保つ方が断熱条件を課するより容易である.

温度 T 一定条件 (等温条件 isothermal condition) のもとで実験するなら, 系とそのまわり の世界とは自由に熱を交換できないといけない. そこで次の式の右辺に注目しよう:

$$dE - d'Q = d'W = -PdV + xdX.$$
 (16.10)

この関係は準静的なときに成り立つので d'Q = TdS と書くことができる. T は一定なので (16.10) は

$$dE - TdS = d(E - TS) = -PdV + xdX$$
(16.11)

と書き換えられる. これから次の Helmholtz の自由エネルギー (Helmholtz free energy)<sup>216</sup>と よばれる量

$$A = E - TS \tag{16.12}$$

が都合がよさそうなことが分かる. 等温過程では

$$dA = d'W \tag{16.13}$$

であることに注意. つまり,  $\Delta A$  は等温可逆過程で系が得る仕事を表す.

仕事Wはいつでも測定できるから、等温不可逆過程<sup>217</sup>ではどうなるか見てみよう.

系に仕事 W を不可逆的にする (= 仕事の一部が熱に化けることを許す) ならば, 系はその 温度を一定にするために熱を恒温槽に棄てなくてはいけない. これは実際に系で起こる仕事 座標 X の変化が「そっと」仕事をしたときに期待されるよりは小さくなるということを意味 する. そこで (実験者が)実際にした仕事が W であっても系が実効的に仕事として受け取る エネルギーはすくないだろう. よって

$$\Delta A \le W \tag{16.14}$$

である. この式を使うときは符号の約束に特に注意: なんであれ, 系に入るものがプラス! そうすると系から生み出せる仕事は  $|\Delta A|$  よりも小さいことを (16.14) が意味することが分かる. 実際, |W| (W < 0)の仕事を系外にしたとしよう. これは系が -|W| = Wの仕事をされることであり (16.14) によれば  $\Delta A < -|W|$  でなくてはならないが, このとき  $\Delta A < 0$  であり  $|\Delta A|$  が系の自由エネルギーの減少である. つまり, 系が外に仕事をするとき (16.14) は

$$|\Delta A| \ge |W| \tag{16.15}$$

<sup>&</sup>lt;sup>216</sup>昔の文献では F とよく書かれている.

<sup>&</sup>lt;sup>217</sup>厳密に言うと、系が平衡になければ温度は定義できないから、等温不可逆過程などありえないと思う人がいても不思議はないが、ここでの意味は始めと終わりの平衡状態の温度が一致している、ということである.あるいは恒温槽の中で行なう過程と思ってもいい.系の中では途中の温度は定義できないかも知れないが始めと終わりが同じ温度の平衡状態なら途中で何が起こってもいいのである.

を意味する;系から取り出せる仕事の量は系の自由エネルギーの減少を超えない.

上の議論はなんだかいい加減だと思う人がいるかも知れない (実はいい加減ではないが). そこで (16.14) を Clausius の不等式

$$\Delta S \ge Q/T \tag{16.16}$$

と結び付けよう. ここで  $T_e = T$  としている. Q は系に与えられる熱量であるので熱浴は熱 Q を失う, あるいは -Q だけ得る. 恒温槽 II は系に仕事 W もするとしよう. つまり系 II は仕事 -W を得る (これがすっかり仕事として系に受け取られるとは限らない). 第一法則を恒温槽 II に適用すると

$$\Delta E_{\mathrm{II}} = -W - Q. \tag{16.17}$$

また自由エネルギーの定義と等温条件から系については

$$\Delta E = \Delta A + T \Delta S. \tag{16.18}$$

全エネルギーは保存されている(系+恒温槽は孤立している)ので

$$0 = \Delta A + T\Delta S - W - Q. \tag{16.19}$$

Clausius の不等式は $T\Delta S - Q \ge 0$ を意味するから

$$\Delta A - W = Q - T\Delta S \le 0. \tag{16.20}$$

これがほしい不等式だった.

もしも仕事のやりとりがなく、しかも等温条件が満たされていれば実際に生じる過程について

$$\Delta A \le 0 \tag{16.21}$$

である. つまり,  $T, V, \cdots$  などが一定の条件下変化が生じないなら (いかなる仮想的変化についても)  $\delta A > 0$ , いいかえると, Helmholtz の自由エネルギーは最小でなくてはならない. これを自由エネルギー最小原理 (free energy minimum principle) という (もちろん無条件で成り立つ原理ではなく, 等温系で体積などが一定でなくてはならない).

Helmholtz の自由エネルギーを使うと Gibbs の関係は

$$dA = -SdT - PdV + xdX \tag{16.22}$$

と書くことができる. 自然な熱力学変数の組は (S, V, X) でなく (T, V, X) である.

形式的には、変換  $E \rightarrow A - TS$  が独立変数を (S, V, X) から (T, V, X) へと変えさせてくれる. これを初等熱力学では Legendre 変換 (Legendre transformation) と普通呼んでいる. こ

の辺りは初等熱力学の中でもキツネにつままれる部分の一つだろう.と言うのも,多くの場合教師に Legendre 変換の真の意味が分かってないからだ.この講義の付録 16A 参照.

 $E \rightarrow A = E - TS$ という関係においては実は $\partial E/\partial S = T$ が成立するようなTを取ることがもちろん仮定されている. これは図 16.3 を見ると分かるように,Tがあたえられているときに,傾きがTの接線を持つようなE上の点をSを動かして探すということだ. その点での曲線 Eと直線 E = TSの距離がAなのだが,それは実は $A = \min_{S} \{E - TS\}$ という計算をしているのである. なぜなら傾きTの接線を引くということは図にある太い線分の長さを



図 16.3: もし仕事座標 X を一定にすれば E は S の単調増大凸関数である.

最小にすることだからだ.

付録 16A にあるように, E は凸関数なので, 数学的にも審美的にも  $A = -\max_{S} \{TS - E\}$  あるいは

$$-A = \max_{S} \{TS - E\}$$
(16.23)

とこれを書く方がいい (そこに説明してある標準的記法を使うと  $-A = E^*$ ). 付録にあるように Legendre 変換は二回施すともとにもどるという性質を持っている:

$$E = \max_{T} \{ST - (-A)\} = \max_{T} \{TS + A\}.$$
(16.24)

(標準的記法を使うと $E = (-A)^*$ , つまり $E^{**} = E$ ). *A* から *E* が復元できる. 完璧な対称性に注目.

等温だけでなく等圧条件下での実験の方が普通はやりやすい.系は一定温度・圧力の部屋 に置かれている.今度は熱だけでなく体積のやりとり(体積仕事 – *PdV*)も勝手に起こるから エネルギー収支には勘定に入れたくない.そこで Gibbs の関係を次のように書き換える:

$$dE - TdS + PdV = xdX + \cdots. (16.25)$$

ここで $T \ge P$ は一定なので、先の定温の場合と同じく次のGibbs の自由エネルギー (Gibbs free energy) Gを導入するのが便利だ:

$$G = E - TS + PV. \tag{16.26}$$

先の Helmholtz の自由エネルギーの場合と同様の議論をして, T と P が一定の条件下で, 体積仕事以外の仕事のやりとりがない系では

$$\delta G < 0, \iff$$
 自然に生じる過程, (16.27)

$$\delta G > 0, \iff$$
 安定平衡で. (16.28)

**これから** Gibbs 自由エネルギー最小原理が成り立つことも分かる (もちろん *T*, *P* 一定の条件 下で).

Gibbs の自由エネルギーは次式で定義されるエンタルピー (enthalpy)

$$H = E + PV \tag{16.29}$$

を使って次のようにも書ける:

$$G = H - TS. \tag{16.30}$$

もしも体積仕事以外の仕事のやりとりが系と外界の間にないならば, *d'W* = -*PdV* なので一定圧力のもとでは

$$dH = dE + PdV = d'Q \tag{16.31}$$

と書ける. つまり, エンタルピーの増加は定圧下で系が吸収する熱量に一致する. たとえば, 一定圧のもとにある系で化学変化が生じるとき, エンタルピーの変化は反応熱に相当する ( $\Delta H < 0$ なら発熱反応である).

系の中で相変化,<sup>218</sup> たとえば融解とか蒸発,が生じると系のエントロピーは変化しうる. 固体が融解するとき融解熱 (melting heat) という潜熱 *Q<sub>m</sub>* が融点 *T<sub>m</sub>* という一定温度のもと で系に吸収されるので,系のエントロピーは

$$\Delta S_m = Q_m / T_m \tag{16.32}$$

だけ増加する. 圧力が一定なので融解熱  $Q_m$  は系のエンタルピーの変化そのものである. 沸 騰が生じるときのエントロピー変化は,  $Q_b$  を蒸発熱 (heat of evaporation)  $T_b$  を沸点として,

$$\Delta S_b = Q_b / T_b \tag{16.33}$$

と書ける. 水については  $\Delta S_m = 21.9 \text{ J/K·mol} = 3.7 ビット/分子そして <math>\Delta S_b = 109 \text{ J/K·mol}$ = 18 ビット/分子である. この値を直感的に理解できるだろうか? 融解すると水の分子は 3 次元空間で前よりも自由に向きを変えられるようになる. たとえば分子のある軸がどの象限 にあるかという質問は分子当たり 3 ビットの情報で答えられる (つまり 3 つのイエス・ノー 質問をすればほぼ分かる). 蒸発すると体積が 1300 倍になるので, 分子がどこにいるか知る ためだけに  $\log_2 1300 \simeq 10$  ビット程度の余計な情報は要るだろう. このような雑な考えだけ では 18 ビットを定量的に説明できないけれど, とにかく  $\Delta S_b$  が  $\Delta S_m$  よりずっと大きいとい うことは直感的に理解できる.

<sup>&</sup>lt;sup>218</sup>相変化の統計力学的本質は何であるか第 XX 講で少し眺める.

### 付録 16A. Legendre 変換事始め

Legendre 変換の核心部分はこれである: 凸曲線はその接線全部の集まりから再構成できる (図 16.4 左参照). ここで凸曲線の接線とはその曲線と少なくとも一点を共有し, しかも曲線上 のすべての点はその一方の側にしかないような直線のことである. E = E(S)も-A = -A(T)も凸曲線である.



図 16.4: 左: 接線を全部集めると凸関数は再構成できる. 右: l は直線  $y = \alpha x$  と凸関数 y = f(x) のグラフの差 の最大値である (その符号にも注意を払う: l は  $\alpha x - f(x)$  の最大値である). そこで  $f^*(\alpha) = \max_x [\alpha x - f(x)]$  と置くことにすると,  $y = \alpha x - f^*(\alpha)$  が図中の接線になる. これが Legendre 変換  $f \to f^*$ の幾何学的意味で ある.

傾き  $\alpha$  の直線はその y-切片,  $-f^*(\alpha)$ , を指定すれば一義的に決まる:  $y = \alpha x - f^*(\alpha)$ . この直線が関数 f に接するとき, 切片  $f^*(\alpha)$  を関数 f の Legendre 変換という (図 16.4 右):<sup>219</sup>

$$f^*(\alpha) = \max_{x} [\alpha x - f(x)].$$
(16.34)

これが数学的に正式な Legendre 変換  $f \rightarrow f^*$  の定義である.

重要なことは f とその Legendre 変換  $f^*$  はまったく同じ情報を担っているということだ. A(T,V)を知っているならば E(S,V) を復元できる.何も失われない.同様に、君が好きなどんな熱力学ポテンシャルを使ってもいいことがこれで保証されるのだ (相変化があってもいいことは最終講義でダメを押す).一変数の場合 f と  $f^*$ の関係は以下に見るようにうまい具合に絵解きできる.<sup>220</sup>

Fig. 16.5 から見てとれるように, f が凸関数ならば  $f^*$  も凸関数であり,  $f^{**} = f$ , つまり逆 Legendre 変換も対称的な手続き  $f(x) = \max_{\alpha} [\alpha x - f^*(\alpha)]$  で可能になる. この図的証明はい かなる凸関数 f も単調増大関数 g の原始関数である:  $f(x) = \int^x g(x')dx'$  ということを使っ ている.

Fig. 16.5 (a) の薄い灰色の部分は f(x) を示す. Legendre 変換は x を動かして濃い灰色の部分の符号付きの面 積  $\alpha x - f(x)$  を最大にする. つまり,  $\alpha$ -軸,  $\alpha$  を通る水平線, x を通る垂直線, および g(x) のグラフに囲まれた

<sup>&</sup>lt;sup>219</sup>以下同様の式に出て来る 'max' は 'sup' と書くべきなのだがあまり気にしない.

<sup>&</sup>lt;sup>220</sup>一般の多変数凸関数でも同様のことが成り立つ. こういうことを調べる分野を凸解析 (convex analysis) という. バイブルは R. T. Rockafellar, *Convex Analysis* (Princeton Landmarks in Mathematics series 1997; original 1970).



図 16.5: fとf\*の関係.

図形の符号付きの面積を最大にする.  $\alpha = g(x)$  が成り立つとき濃い灰色の部分の符号付きの面積は最大になる. ちょうどそうなっているのが (b) の場合である. そこでは  $f^*(\alpha) + f(x) = \alpha x$  が成り立っている (この等式を *Fenchel* の等式とよぶ).

この絵解きから  $f \ge f^*$  が完璧に対称な関係にあることがわかる. 当然  $f^*$  は凸関数であり,  $f(x) = \max_{\alpha} [\alpha x - f^*(\alpha)]$ .

9-1. 体積 10V の空 (つまり真空) の熱的に孤立した (つまり断熱的な) 箱の中に, 温度 T の一 モルの理想気体を含む体積 V のカンがある. このカンに穴を開けて気体が大きな箱に逃げる がままにすると最後にはある平衡状態に達する (図 16.6 参照).



図 16.6: 最初カンは気体を閉じこめていて真空の大きな箱の中に置かれている (左). このカンに穴を開ける と気体は大きな箱へと漏れ出て別の平衡状態に達する.

(1) カンに穴を開けることで系全体の内部エネルギーはどう変化したか?

(2) カンに穴を開けることで系全体のエントロピーはどう変化したか?

(3) 穴を開ける前の状態と後の状態をどちらも同じ精度でミクロに記述したいとするとカン に穴を開けることで(尋ねなければならない'イエス・ノー質問'の数にして,つまりビットで 測って)どのくらい余計なことを知らなくてはいけなくなるか?

答.

(1) 系全体は外界と仕事も熱もやりとりしないので内部エネルギーは変わるはずがない:  $\Delta E = 0.$  したがって温度も変わらない.

(2) すでに計算した一般的な状態方程式 S = S(E, V) を使うことができる. これから直ちに

 $\Delta S = R \log 10.$ 

(3)  $R \log 2 \text{ in } 1 \text{ ビット}/分子に相当するので, <math>\log 10/\log 2 = \log_2 10 = 3.32 \text{ ビット}/分子に相当$ するエントロピーの増加がある. つまり, 平均として 3.3 質問余計にしなくてはいけない.<sup>221</sup>[体積を二倍にするとある特定の分子のミクロな状態を前と同じ精度で特定するにはイエス・ノー質問が一つ余計に要るということを忘れないように]

情報についてはあとでもっと詳しく見るが、この問題は体積が2倍になる例と4倍になるすでに見た例が分かれば答えられるはずである.2倍になる例では1モルあたりのエントロピー変化は $\Delta S = R \log 2$ である.これが一分子当たり一つ余計な質問が必要なことにあたっている:右にあるか左にあるか?体積が4倍になる場合は $\Delta S = R \log 4$ であり二つ余計な質問が一分子当たり要求される:右半分にあるか?ついで、上半分にあるか?このように、 $\Delta S/R \log 2$ が一分子あたりに余計に必要になるイエス・ノー質問の数になる.

もしもカンに開けられた穴がきわめて小さく分子が一つづつしか出られないとすると話は どうなるか?何も変わらない.疑わしければまじめにこの過程を追跡してエントロピーの変 化を計算してみればよい.

<sup>&</sup>lt;sup>221</sup>10 分子について 33 のイエス・ノー質問を余計にすればいい.

以下でそれを実行するのだが、このような詳細な計算は絶対に勧められない.この計算で 使う過程は準静的過程ではある(しかし可逆ではない!)のだが、都合のいい準静的過程で計算 するのが熱力学の極意なのであって、以下の計算は熱力学的計算の練習になると言えばなる が熱力学の本当の使い方は上に書いた簡単なやり方であることを忘れないように.

N'の気体の分子がすでにカンから漏れ出たと仮定しよう(じわじわと準静的に漏れると仮定する). このときカンの中の圧力は  $P = (N - N')k_BT/V$  である. このときさらに  $\delta N'$  分子がカンから漏れ出るとする. この気体はカンから出る前はカンの中で体積

$$\delta V_i = \frac{\delta N'}{N - N'} V \tag{16.35}$$

を占めている. 外の箱の圧力は  $P = N' k_B T/9V$  だから漏れ出た  $\delta N'$  分子はカンから出たあ とでは

$$\delta V_f = \frac{\delta N'}{N'} 9V \tag{16.36}$$

の体積を占めることになる. つまり,  $\delta N'$ の気体の体積は  $\delta V_i$  から  $\delta V_f$  へと変化する. よって  $\delta N'$  が漏れ出ることによるエントロピーの変化は

$$\delta S = k_B \delta N' \log \frac{\delta V_f}{\delta V_i} = k_B \delta N' \log \frac{9(N - N')}{N'}$$
(16.37)

となる. これを N から N/10 (= カンの中に残っている気体の量) まで積分して確かに

$$\Delta S = \int_{N}^{N/10} dN' \, k_B \log \frac{9(N - N')}{N'} = N k_B \log 10 \tag{16.38}$$

が得られる.

# 第17講 統計力学入門

まとめ

\* 力学と熱力学の間の翻訳表があれば力学を使って熱力学量を計算できる.

\* その表は力学的な量 (仕事座標) だけでなく熱に関係した量も含まなくてはいけない.後者は Boltzmann の原理  $S = k_B \log w(E, X)$  が翻訳を与えてくれる.

\* この原理は熱力学と力学を素直に眺めると (Einstein がやったように) dS = d'Q/T から理解することができる.

キーワード

相空間, ミクロ状態 (古典および量子論での), ミクロカノニカルアンサンブル, ミクロカノニ カル分配関数, Boltzmann の原理

これだけは

\* 熱力学に何ができて何ができないかはっきり認識すること.

- \* Boltzmannの原理に出て来る量の説明ができること.
- \* 簡単な系に Boltzmann の原理を適用できること.

\* 昔ながらのエルゴード理論的な考えによる統計力学の正当化がなぜ馬鹿げているか説明 できること.

熱力学のおさらいのために簡単な例をやっておこう.

(1) 同じ体積 V に同一種の理想気体が入っている. 温度は同じ T だが圧力は違う (図 17.1); それぞれに 3 モルと 1 モルが入っているものとしておこう.



図 17.1: はじめ温度は同じだが圧力は違う.

断熱条件下で間の壁に穴を開けるとして,そのあと新たな平衡状態に到達したときエントロ ピーの変化はいかほどか?系全体は孤立しているとする.

始めと終わりの平衡状態をつなぐ準静的過程を見つけなくてはいけない. 方針は図 17.2 にある.

図の二番目のステップは熱力学的には何も起こらない(しかし,何も起こらないというのは古



図 17.2: 始めと終わりの状態をつなぐ準静的過程の構成.

典力学的には驚きではないのだろうか?). そこでエントロピーの変化は, あるとすれば, すべて図 17.2 のなかの体積変化過程に由来する. 温度は変化しないからエントロピーは体積変化だけで変わる. よって,

$$\Delta S = 3R \log \frac{3V/2}{V} + R \log \frac{V/2}{V} = R \log \frac{27}{16}.$$
(17.1)

自由エネルギーの変化  $\Delta A$  は?

(2) (1) の二つの箱の気体が異なった種類の理想気体だったらどうだろう (3 モルと 1 モルの 混合過程がおこる)?

この混合過程は図 17.3 の二つのステップに分解できる. 二番目のステップでは熱力学的変化はない.



図 17.3: 混合過程は二つの不可逆的な体積倍増過程と膨張した気体の重ね合わせの二つのステップに、図 16.2 と同じように、分解できる.

よって

$$\Delta S = 3R \log \frac{2V}{V} + R \log \frac{2V}{V} = 4R \log 2.$$
(17.2)

混合のためにこれは(1)の場合よりはるかに大きい.この結果を情報量の立場で解釈できる だろうか? 熱力学は、簡単な例で見たように、適切なインプットがあるときはきわめて強力であるが、特定の系についての具体的なことについてはなんにも教えてくれない. たとえば、S = S(E, V)のような状態方程式を熱力学は教えてくれない; これを計算するとき、理想気体の場合でさえ  $E = C_V T$  と PV = RT を使ったが、どちらも熱力学では得られない.

熱力学に何ができて何ができないかはっきり知っておかなくてはいけない. (熱力学的)状態方程式が与えられていれば、ある平衡状態から別の平衡状態に行く実際に生じた過程の如何に関わらず、熱力学は状態量の変化を教えてくれる. あるいはそのために何を知ればいいかを教えてくれる. しかし、必要な量の具体的定量的情報は熱力学の守備範囲ではない.

毎日経験する世界の基盤としてミクロの世界があるとわれわれは信じているが、その力学 による記述は巨視的世界の現象論が与えるよりもはるかに細密だ. それなら微視的詳細を見 ることで熱力学が必要とするがそれ自身では与えることのできない情報を手にすることがで きるという希望が出て来る.

微視的世界は無数の粒子(どれだけたくさんであったか第1講のスプーンを思いだそう)を 支配する力学で記述できるので、力学を使って熱力学諸量を計算することを試みよう. 粒子 の力学で巨視的系を記述するには、熱力学空間を記述するために必要な変数の数をはるかに 上まわる数の変数が必要に違いない. そうするとそのような無数の力学変数から熱力学座標 を計算するには何かある統計的な手段が必要だと考えるのは自然である. こうしてそのため の統計的手段,統計力学(statistical mechanics), という考えが生まれる.

しかし、たびたび強調するように、巨視的世界は大数の法則に支配される世界だから、期待 値をどう求めるかさえわかっていればいいのであって確率も分布もまあ必要ない、要するに 統計などほぼ必要ない、実践的には、力学量と熱力学量の対訳表があればいいのだ.

熱力学では平衡状態のいちばん基本的な記述は熱力学座標 (E, X) による記述である. こ こで E は内部エネルギー, X (まとめた書き方をしている) は仕事座標である. E は系の力学 エネルギーである. X はたとえば体積 V や磁化 M のような量で, 粒子を記述する力学変数 で容易にあるいは自然に表現できる; われわれはその期待値だけが必要である. こうして, 熱 力学座標の力学への翻訳は問題ない.

しかし, 熱力学は「熱」力学である. 熱に関係した量, エントロピーS = S(E, X), が熱力学の核心部分にあることを学んだばかりだ. 対訳表にはこれを含めなくてはいけない.

力学/熱力学対訳表はBoltzmann によって次の形で完成された:<sup>222</sup>

$$S = k_B \log w(E, X). \tag{17.3}$$

ここで $k_B$ はBoltzmann 定数であり, w(E, X)は巨視状態 (E, X)と整合したミクロ状態の '数' である (以下, 熱力学で使った記号はできるだけ保存して同じ解釈ができるようにする).<sup>223</sup> こ

<sup>&</sup>lt;sup>222</sup>この式でエントロピーを定義する人たちもいるが、そもそも S は熱力学で定義されどうやってその変化を 測定するかが確定している. だから、熱力学を離れたエントロピーの定義は本当は物理としての内容がないこ とを忘れてはいけない. 対訳表の正しさは正しい熱力学を与えることによってのみ正当化される.

 $<sup>^{223}</sup>$ ここではすでにw(E,X)を巨視的オブザーバブルの値(E,X)と整合的なミクロ状態の集合という書き方

こに書いたことを正確に理解するために 'ミクロ状態' が何を意味するかはっきりさせておこう.<sup>224</sup>



図 17.4: 熱力学空間中の各平衡状態 (E, X) には同じ熱力学座標を与えるミクロ状態の全体である w(E, X) という相空間の部分集合が対応する.

(量子) 力学<sup>225</sup>的には状態ケットがミクロ状態とだいたい考えていいが、 $|\cdot\rangle$ が表現する物理 とそれに勝手な複素数 c をかけた  $c|\cdot\rangle$  のそれとは区別ができない. つまり、要素的事象は射 線 (ray) (=あるケットを基底にした一次元部分空間) である. そこで、系の量子力学的状態を 記述するケット全体の作るベクトル空間の基底集合をミクロ状態の集合と考える. いろんな 取り方が可能なようであるが、系の Hamilton 作用素の固有ベクトルからなる基底を通常はミ クロ状態の集合と考える.<sup>226</sup>

古典近似を使うときは<sup>227</sup>系の最も詳細な記述は正準座標の組を使って実行できる.最も普通に使われる正準座標は位置および運動量ベクトルである.N-質点系で, $r_i$ を第i粒子の位置座標, $p_i$ をその運動量座標と書くとき,6N-次元のベクトル $\gamma = (r_1, \cdots, r_N, p_1, \cdots, p_N)$ が系のミクロ状態の究極の表現となる.この6N個の座標で張られた空間(6N次元ベクトル全

をしているが、本当は「巨視的状態が (E, X) である時にミクロに生じうる状態」というのが本来の意味である. つまり、ミクロな各状態でこの巨視的オブザーバブルを測定すればそれは (E, X) とは違うことを許容している のが本来の「マクロ条件に整合的なミクロ状態」の意味である. こうした「整合的な」ミクロ状態をたくさん 集めて平均した結果は (E, X) になる、と当初は考えられていたのである (だから統計が重要になるのだ). しか し、後のほうを読んでいけばわかるように、この集合は事実上マクロオブザーバブルの測定値が w(E, X) に一 致するミクロ状態の集合そのものなので、ここでははじめから「w(E, X) は巨視状態 (E, X) と整合したミクロ 状態の '数' である」と書いて「整合」の意味を観測値の一致であるかのように書いてあるのである.

<sup>&</sup>lt;sup>224</sup> ミクロ状態'は確率論でいう '要素事象' (第3講) なのである.

<sup>&</sup>lt;sup>225</sup>ファインマン物理 III はいい入門書である.しかし,初等的部分をできるだけ駆け足で通りたいならば Griffiths が標準的な教科書のようである.どうやって量子力学ができてきたかを多少ながめながら,もうすこ しゆっくり行きたい人には、公開してある講義ノートhttp://www.yoono.org/IntroQM/contents.htmlの Part I が役に立つだろう.

<sup>&</sup>lt;sup>226</sup>巨視的に区別できるエネルギーを持った状態間の重ね合わせは環境によってエネルギーが常にモニターされることで安定に観測されることはない. 真に孤立した系ではこういうことは考えなくていいはずだが,統計 力学が対象にしている系はほとんどの場合箱の中に入ったりしているので,孤立などしていない. より一般に運動の恒量は常にモニターされていてその重ね合わせが現実に問題になることはない.

<sup>&</sup>lt;sup>227</sup>ファインマン物理 I は大変いい古典力学の入門書である. このあとランダウ-リフシッツの力学に行くのが 能率的.

体) を系の相空間 (phase space) とよぶ. その各点が古典論的には要素事象 = ミクロ状態で ある.<sup>228</sup>

そこでw(E, X)を求めるには、熱力学-力学対訳表を使って各ミクロ状態の熱力学座標を 計算し、それが(E, X)に一致する(巨視的に見て微小なずれは許容する)ミクロ状態すべて の集合としてw(E, X)を作り(図17.4参照)その中の要素の数w(E, X)を数えればいい、以 下集合の記号とその中の要素の数(あるいは古典対応を使うときは体積/'量子体積要素')の 記号に同じものを使う。

量子論的には, *E* に対応したオブザーバブル (つまり系の Hamilton 作用素) と *X* に対応し たオブザーバブル  $\hat{X}$  を使って固有値が *E* に一致し (もちろん巨視的に見て一致し) しかも  $\hat{X}$ の期待値が *X* に一致するような Hamilton 作用素の固有状態をすべて集めて w(E, X) と考え, その次元を w(E, X) (同じ記号を使う) とする.

集合としてのw(E, X)を熱力学座標の関数と見てミクロカノニカル集合(ミクロカノニカル アンサンブル),数値としてのw(E, X)をミクロカノニカル分配関数(microcanonical partition function)とよぶ(あとで出てくる量とのアナロジーからこう呼ぶことになるのである).

こうして,実際に実行できるかどうかはさておいて,力学でw(E,X)をどう計算するか明確になった(定義が明確になった).これで統計力学は完結した.残っている仕事はGibbs 関係式

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN - \frac{x}{T}dX + \cdots$$
(17.4)

がめんどうを見てくれる.実践的にも統計力学はできるだけ少し使い,使えるところではど こでも熱力学を使うというのが賢い.

もちろん二つ問題が残っている: Boltzmannの原理はどうやって使うのか,それとこの原理がどうして尤もらしいのか理解する,という二つである.まず使ってみよう.

翻訳表は完成したのでエントロピーSを力学で計算できる.量子力学的に状態の数を数えるためにはもう少し準備が必要なので後に回して、まず手始めに、体積V中のN 個の質量mの相互作用しない質点からなる古典的な理想気体でw(E,V)を考えよう.系の Hamilton 関数は純粋に運動エネルギーのみからなる:

$$H = \sum_{i} \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m}.$$
(17.5)

精密に言うとw(E,V)は体積Vの中で実現するエネルギーが $(E - \Delta E, E]$ に入っているようなミクロ状態全体である.ここで $\Delta E$ は(巨視的には微小な)'ゆとり'である.まず,相体

 $<sup>^{228}</sup>$ ただし、量子力学との対応を考えると、位置と運動量は同時に確定しないので一辺  $\sqrt{h}$  の 6N 次元立方体 ='量子体積要素'が一つのミクロ状態と数えられるべきである.これは後でもう少し詳しく説明する.

積 $W(E,V) \equiv h^{3N}w(E,V)$ を書き下そう:

$$W(E,V) = \int_{\boldsymbol{r}_i \in V, E - \Delta E < \sum \boldsymbol{p}_i^2/2m \le E} d\Gamma.$$
(17.6)

ここで  $d\Gamma = d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N$  は 6N 次元相空間の体積要素である.積分範囲の意味は, 各質点は体積 V の中にあり (同じ記号 V で集合とその体積をともに表す),運動エネルギーの 総和  $\sum_i \mathbf{p}_i^2/2m$  は区間  $(E - \Delta E, E]$  に入っている,ということである.空間積分と運動量積 分は完全に分離しているので

$$W(E,V) = \int_{\boldsymbol{r}_i \in V, \sum \boldsymbol{p}_i^2/2m \in (E-\Delta E,E]} d\Gamma$$
(17.7)

$$= \int_{V} d\boldsymbol{r}_{1} \cdots \int_{V} d\boldsymbol{r}_{N} \int_{\sum \boldsymbol{p}_{i}^{2}/2m \in (E-\Delta E,E]} d\boldsymbol{p}_{1} \cdots d\boldsymbol{p}_{N}$$
(17.8)

$$= V^N \int_{\sum \boldsymbol{p}_i^2/2m \in (E-\Delta E, E]} d\boldsymbol{p}_1 \cdots d\boldsymbol{p}_N.$$
(17.9)

最後の積分は半径  $\sqrt{2mE}$  の 3N 次元球体 (ball) の厚さ  $\propto \Delta E$  の皮 (3N - 1-球面<sup>229</sup>) の体積 だから  $E^{(3N-1)/2}\Delta E$  に比例するはずである.<sup>230</sup> よって

$$w(E,V) \propto V^{N} E^{3N/2} \Delta E/h^{3N}.$$
 (17.10)

ここで  $N \gg 1$  だから (3N-1)/2 の -1 は無視した. よって, Boltzmann は次のことを教えて くれた:

$$S = k_B \log w(E, V) = Nk_B \log V + \frac{3}{2}Nk_B \log E + k_B \log \Delta E + \cdots.$$
(17.11)

ここで書いてない項は N× 定数である.231,232 熱力学の関係を使って

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{E},\tag{17.12}$$

つまり,  $E = (3/2)Nk_BT$ が得られた. また

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{Nk_B}{V} \tag{17.13}$$

なので, 普通の状態方程式も得られた. この後につけた問題 YY に見るように, Boltzmann 自 身もはじめは理想気体を使って彼の '仮定' がうまく働くことをチェックした.

ついでながら, (17.11) は第4法則 (第13講) を満たさない: 示量的な量を二倍にしよう:

206

<sup>&</sup>lt;sup>229</sup>数学では 1-球面 (円板の縁のこと), 2-球面 (3 次元球体の皮のこと), 等々という.

<sup>230</sup>次元解析でも同じ答えが出る.

 $<sup>^{231}\</sup>Delta E$ の取り方は, (a>0として $\Delta E=O[E/e^{\alpha N}]$ なんかのように) あまりに小さくないかぎり, 対数をとるので, かなりにどうでもいい.

 $<sup>^{232}</sup>N \times$  定数を捨てるというなら  $W \ge w = W/h^{3N}$ の区別も必要ないじゃないか.数値的にはそうであるが, W は次元を持った量だが w はそうでないただの数であることに注意.自然科学においては対数の中に現れる 量は無次元量に限られる.単位を取り替えた時に単にスケールされるのではない量というのは不自然だからだ.

 $N \rightarrow 2N, E \rightarrow 2E, V \rightarrow 2V.$  このとき  $S \rightarrow 2S$  でなくてはならないが, そうなってない (この件は第 20 講でより詳しく考える). 統計力学を使うときの一つの賢い近道は熱力学を使うことである. ここで第 4 法則を要求しよう. そうすると次の形を呑まざるをえない:

$$S = k_B \log w = N k_B \log \frac{V}{N} + \frac{3}{2} N k_B \log \frac{E}{N} + k_B \log \Delta E + \cdots$$
 (17.14)

これは実は $w \in w/N!$  に置きかえることに相当している (第 13 講; ただしすでに第 7 講で出てきた (7.15), つまり $N! \sim (N/e)^N$ 参照)). Boltzmann も彼のエントロピーの式を提案した論文で $S = k_B \log(w/N!)$  と置くのもエントロピーが示量的になるから都合がよいと述べている.

次に量子力学的に理想気体のミクロカノニカル分配関数を考えよう.系全体の状態はある Hilbert 空間に対応しているから, w(E, X) はそのある部分空間であり, そのエネルギー基底 の集合が要素事象の集合だった.そこで w(E, X) の次元を数えることが問題になる.古典理 想気体の場合を考えてこれを実行してみよう.

古典的理想気体は量子効果がまったくないことで特徴付けられる: ここで量子効果とは粒子が非局在化することである. *N* 個の同一粒子からなる気体を考えよう. 量子効果が無視できるためには各粒子の平均的な de Broglie 波長が平均の粒子間距離よりも十分小さくなくてはいけない.<sup>233</sup> Broglie 波長  $\lambda$  は, 平均的には, *m* を粒子の質量, *h* を Planck 定数とするとき $\lambda = h/p = h/\sqrt{2mE} \ge E \sim k_BT$  から

$$\lambda \sim h/\sqrt{mk_BT} \tag{17.15}$$

のように見積もることができる. 一方, 平均粒子間距離は  $\sqrt[3]{V/N}$  であるから量子効果が無視 できる条件は  $\sqrt[3]{V/N} \gg \lambda$ , つまり

$$\frac{N}{V} \ll \left(\frac{mk_BT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{17.16}$$

である.この条件が満たされたとき流体は古典的であるといわれる.234

w(E, X)を相互作用しない N 粒子系の量子力学として状態の数を調べよう. このために 一辺が Lの立方体の中で 1 粒子の Schrödinger 方程式:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi = E\psi \tag{17.17}$$

を解く.  $\Delta$  は Laplace 作用素で整次の Dirichlet 境界条件: 壁で  $\psi = 0$  を課する. よく知られ ているように固有関数は

$$\psi_{\mathbf{k}} \propto \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z \tag{17.18}$$

<sup>&</sup>lt;sup>233</sup>もし de Broglie 波長に重なりがあるとこの二つの粒子の重ね合わせの状態を真面目に考えなくてはならなくなる.こういうことは低温や高密度で起こる.第 XX 講以降参照.

<sup>&</sup>lt;sup>234</sup>ただし、振動とか回転などの内部自由度の力学は、第XX講で見るように、古典的とは限らない.

の形をしており境界条件が次の量子化条件を要求する:

$$\boldsymbol{k} \equiv (k_x, k_y, k_z) = \frac{\pi}{L} (n_x, n_y, n_z) \equiv \frac{\pi}{L} \boldsymbol{n}.$$
(17.19)

ここで  $n_x$ , … は正の整数 1, 2, … である. 固有関数  $\psi_k$  は 1 粒子エネルギー固有値  $k^2\hbar^2/2m$  に属する. つまり 1 粒子のエネルギーは

$$e(\boldsymbol{n}) = \frac{h^2}{8mL^2} \boldsymbol{n}^2 \tag{17.20}$$

と書ける.したがって系全体のエネルギーは第i粒子の状態を指定する量子数である3次元 自然数ベクトル $n_i$ を使って $\{n_1, n_2, \dots, n_N\}$ で一義的に指定できる.この一つ一つが異なっ た要素事象に相当する.全エネルギーが $E - \Delta E \ge E$ の間にある状態の数を数えたい.全エ ネルギーは(17.20)を足しあわせたものになるので3N次元の自然数ベクトルNを使うと

$$E = \frac{h^2}{8mL^2} \mathbf{N}^2 \tag{17.21}$$

と書くことができる. そこで  $(L/h)\sqrt{8m(E-\Delta E)} < |N| \le (L/h)\sqrt{8mE}$  を満たす自然数ベクトル N の数を数え上げることになる. 数を数えるということは大きな数を扱うとき

$$\sum_{n \text{ condition}} 1 = \int_{n \text{ condition}} dn \tag{17.22}$$

のように近似していいので古典近似で先にやった計算と大変似た話になることがわかる.よって

$$w(E,V) = \frac{1}{2^{3N}} S_{3N-1} \int_{(L/h)\sqrt{8m(E-\Delta E)}}^{(L/h)\sqrt{8m(E-\Delta E)}} N^{3N-1} d\mathbf{N} \sim \left(\frac{L}{h}\right)^{3N} E^{3(N-1)/2} \Delta E = V^N E^{3N/2} \Delta E / h^{3N}$$
(17.23)

得られた結果は(17.10)と一致することがわかる.この先を繰り返す必要はないだろう.

ここでもう少し量子力学的表現を洗練することを考えよう.われわれの作業は系全体の状態であるある Hilbert 空間  $\mathcal{H}$  の部分空間で,ある条件を満たすものの次元を計算することだった.その部分空間が,例えば二次元空間だったら二つの規格化されたケットでできた基底がある.これを  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  と書くことにしよう.あるケット  $|A\rangle$  の  $|1\rangle$  方向の成分は  $\langle 2|A\rangle$  と書くことができる.そこでこの方向への  $|A\rangle$  の射影でできるケットベクトルは

$$|1\rangle\langle 1|A\rangle \tag{17.24}$$

と書くことができる. 同様なことは  $|2\rangle$  についても考えられ, これらを合わせると  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  で 張られた部分空間 V(面と考えよ) への射影は

$$|1\rangle\langle 1|A\rangle + |2\rangle\langle 2|A\rangle = (|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|)|A\rangle$$
(17.25)

208

と書ける. ここで括弧の中に出てきた作用素  $P \equiv |1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|$ は  $\mathcal{H}$  中の任意のケットの部 分空間 V への射影を与える. そして

$$P^2 = P \tag{17.26}$$

を満たす.一般に  $P^2 = P$ を満足する線形演算子を射影演算子と呼ぶ.<sup>235</sup> この射影さ要素の トレースは(トレースの中で巡回置換をしていいので)

$$TrP = Tr(|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|) = Tr(\langle 1|1\rangle + \langle 2|2\rangle) = 2$$
(17.27)

これはVの次元である. つまり, ある条件を満たす部分空間Vへの射影作用素  $P_V$ を作れば V の次元は $Tr(P_V)$ で与えられる.

今やったばかりの古典理想気体の場合はどうできるか? 一粒子のエネルギー状態を $|n_i\rangle$ と書くことにすると, N 粒子系のエネルギー状態は

$$|\boldsymbol{N}\rangle = \prod_{i=1}^{N} |\boldsymbol{n}_i\rangle \tag{17.28}$$

と書くことができる. そこで部分空間 w(E,V) への射影作用素は

$$P_{w(E,V)} = \sum_{(L/h)\sqrt{8m(E-\Delta E)} < |\mathbf{N}| \le (L/h)\sqrt{8mE}} |\mathbf{N}\rangle\langle\mathbf{N}|$$
(17.29)

このトレースをとるとw(E, V)の式が出る.見てすぐわかるように完全に一致する.

Boltzmann の公式はうまく行く. めでたしめでたし. 何でうまく行くのかなどという余計 な質問はしないでどんどんいい成績を取りどんどん論文を書きなさい. 賢い人たちのアドバ イスはこういうものだろう. しかし, 科学と呪文は相容れない. すべてのブラックボックスは 開けられなくてはならない.

経験事実と力学についての一般的な観察を使って Boltzmann の原理を導こう.われわれ は物理学者であって形而上学者ではないのだからできるだけ経験を尊重しよう.

使いたい経験事実は次のようなものである:

(O) もしも系を流れのない一定環境に放置すると、おしまいには巨視的に見て時間に依存しない状態に到達する.

(X) 熱力学座標を観測するために必要な時間は非常に短くていい (系が充分大きいならば, た とえば, 1  $\mu$ s かそれ以下<sup>236</sup>).

古典力学的な微視的な力学の一般的なイメージは各瞬間のミクロ状態が相空間の中をさま よい歩くというものだ; とくにマクロ状態が (E,X) ならばそれは w(E,X) の中をさまよい歩

<sup>&</sup>lt;sup>235</sup>特に今の場合のように  $P^* = P$  のとき直交射影と言われる. P(1 - P) = 0 に注意.

<sup>&</sup>lt;sup>236</sup>同じ精度の観測のためには、系が大きければ大きいほど短い時間の観測で済む.これは通常のエルゴード性に基づく統計力学の基礎づけから期待出来る話と正反対であることに注目.

く (図 17.5). 昔から '統計力学' の '統計' は w(E, X) の中の大多数の状態について統計をとる ことと理解されてきた. その結果 w(E, X) を力学で平等にサンプルしてまわるということが 統計力学のカギである (エルゴード理論的基礎論) という誤解が広まった. 量子力学でも状態 の位相がランダムに変わるというようなイメージは重ね合わされてできた状態がベクトル空 間の中を動き回るというイメージなる.

そこらへんにある巨視的な物体は  $N \sim 10^{23}$  くらいの粒子を含んでいるが, w(E, X) を力 学でサンプルしてまわるのにどのくらいの時間がかかるだろうか? これは Poincaré サイク  $\mathcal{W}^{237} \sim e^N$  である. (X) が意味することは一つの熱力学的測定中には w の中の恐ろしく微小 な部分しかサンプルされないということだ. しかし, (O) が意味しているのは w のサンプル はどこからはじめてもいいということであるが, 西暦 10<sup>9</sup> 年での 1  $\mu$ s の観測もまたきわめて 微小な部分をサンプルするだけである (図 17.5).



図 17.5: 熱力学的測定をくりかえしてもそれは w の微小部分 (黒い点) をサンプルするだけであるが, すべて は同じ熱力学的測定結果を与える.

何が最も自然な結論だろうか? 孤立した巨視系を熱力学座標 (E, X) を持つ状態に用意したとしよう. この系は孤立しているとするから純粋の力学系である. 熱的測定さえ長時間かかるわけではなく, ましてや w(E, X) 全域的をサンプルするに必要な時間とは桁違いに短い時間しかかからない. こうして用意された巨視系の熱力学量を測定するためには, ミクロ状態の集合 w(E, X) のきわめて局所的な測定で事足りるということが重要な経験事実 (X) なのだ. 熱力学座標が知りたければ事実上一つのミクロ状態を見れば充分なのである.<sup>238</sup> 熱力学量に再現性があるということは w(E, X) に含まれるほとんど全てのミクロ状態が同じ熱力学を与える. これが '統計' 力学あるいはミクロ状態とマクロな平衡状態の関係の秘密である.

熱力学と力学の知見を使って Boltzmann の原理を導こう.<sup>239</sup> 簡単のために, *E* のみを表 に出して *X* は書かない; *X* を完全に表に出しても同じにできる (からやってみるとよい). 巨

<sup>&</sup>lt;sup>237</sup>Poincaré サイクル程度の時間とは、閉じた力学系がほとんど同じ状態に戻ってくる(戻ってくることは Poincaré が証明したある定理が保証している)のにかかる時間程度の時間を意味する.

<sup>&</sup>lt;sup>238</sup>諸君は、しかし、エントロピーは一つの状態の測定だけでは決まらない、と言うだろう. たとえそうでも問題は起こらない、と言うのは実際の実験で系のエントロピーを決めるときでもw(E, X)を直接測定などしない (できない) からである.

<sup>&</sup>lt;sup>239</sup>これは何も筆者の独創ではない. Einstein がカノニカル分布 (後出) でやって見せたことを今の文脈に合わ せただけである.

視的状態と整合したミクロ状態の集合 w(E) はエネルギー固有値が  $(E - \Delta E, E]$  にある固有 ケットについての総和から作られる射影作用素  $P_{(E-\Delta E, E)}$  を使って

$$w(E) = Tr P_{(E-\Delta E,E]},\tag{17.30}$$

のように書くことができる. トレースは全エネルギー固有状態についてとる. ここで系のハ ミルトニアンは外から制御できるパラメタ \ を含んでいるとする. このパラメタは外から仕 事をするためのレバーだと思っていい.

このパラメタを  $\lambda \rightarrow \lambda + \delta \lambda$  と変化させることで内部エネルギーが  $E \rightarrow E + d\delta E$  と変化 するとする. w の変化は

$$\delta w = Tr P_{(E+\delta E-\Delta E, E+\delta E]} - Tr P_{(E-\Delta E, E]}$$
(17.31)

だが Hamiltonian も  $\delta H$  だけ変化しているので各状態による期待値がどれだけ変化したかを 考慮しなくてはいけない. ほとんどすべてのミクロ状態が同じ熱力学を与えるのだからその 期待値の変化は全て同じ d'W である. 結局,  $\delta E \geq \delta'W$  の差だけ射影作用素が切り取る部分 が変わったことになるので (17.31) において  $\delta E \ge dE - \delta'W$  で置き換えなくてはいけない. よって

$$\delta w = \frac{\partial w}{\partial E} (\delta E - \delta' W) \tag{17.32}$$

第一法則  $\delta E - \delta' W = \delta' Q$  を使って, さらに w で割算すると

$$d\log w = \eta d'Q \tag{17.33}$$

が得られる.ただし,

$$\eta \equiv \left(\frac{\partial \log w}{\partial E}\right)_X \tag{17.34}$$

 $\eta$  は何だろうか? 古典理想気体の場合にこれを計算してみよう.<sup>240</sup> 実はすでにこれは (17.12) で計算してある:

$$k_B \frac{\partial \log w(E,V)}{\partial E} = \frac{3k_B N}{2E}.$$
(17.35)

これは 1/T である. このことは熱力学より昔から知られていた (Maxwell 分布を思い起こそう). ここで熱力学の結果  $\delta S = \delta' Q/T$  を使って (必要なら単位を調整して),

$$dS = k_B d \log w. \tag{17.36}$$

これを積分して Boltzmann の原理が得られる.241

<sup>&</sup>lt;sup>240</sup>古典論の範囲で理想気体でなしに一般的な場合にこれを計算するのも Boltzmann 自身が大昔にやったように容易.

<sup>&</sup>lt;sup>241</sup>*d*は,ここではエネルギーしか考えなかったが,熱力学座標すべてについての全微分であることに注意.積 分定数はどう決めるか?これはいい質問である.すぐ上で考えた因子 *N*!についても考えてみよう.

エントロピーと情報の関係にすでに少し触れたが、あとでわかるように $S \propto \log w$ はこの見方からも自然である.

Boltzmann が彼の統計力学の枠組みに到達したとき,彼は,はじめは,熱力学的観測量は w 全体をサンプルして得た平均であると考えた.この平均が実際に測定できるために彼は次 のように仮定した:力学によって動き回るミクロ状態の軌跡が w を均等に覆うので実際に 測定される時間平均がアンサンブル平均で計算できるのだ.つまり彼は力学のエルゴード性 (ergodicity)という概念を導入し,それが成り立っていると仮定したのである.たいていの統 計力学の本がこれを基礎づけに使っている.ここまでこの講義を追いかけてくれば,これが まったくナンセンスであることは自明だろう.

少し前の講義で述べたように、すべての若き野心家達は力学から非可逆性を出そうと苦心 した. Boltzmann が力学から非可逆性を「証明」したとき Loschmidt は力学の時間反転対称 性を盾にこれに疑問を呈し、Boltzmann もたとえば高次の相関を無視するなど近似が彼の議 論に入っていることを認めたが、これを通して彼は非可逆性が確率的であることを学んだの だった. それからはるかのちに Zermelo が Poincaré の再帰定理を引用してたとえ近似で不可 逆になった運動方程式で系が支配されていようとも、十分長い時間の後ではもとの状態が実 現することを指摘して Boltzmann の論理的不備を衝いた. Boltzmann は「現実を見よ」とい う答え方をした: Zermelo の論理は正しいが状態が再帰するために待たなくてはいけない時 間は宇宙の寿命をはるかに超える.

たぶん、すぐに Boltzmann は気がついたに違いない、これが意味することはエルゴード性 も無意味だということだ、と、均等に相空間をサンプルするにはたいへんな時間がかかる、短 い時間の平均でサンプリングが終わるというならどのサンプルも似たり寄ったりだからに違 いない、実は、Zermelo による批判のはるか以前に Boltzmann はエルゴード性による基礎づ けには大いに問題があることに気づいていたようである、しかし、Boltzmann の後継者たち は皆彼の到達したこの洞察を無視した。

素直に考えてみると、エルゴード理論的基礎づけがまったく馬鹿げていることは系が巨大 であるほどより短時間の測定で正確に熱力学量が決められる(大数の法則!)ことから明らか である. **11-1**. Boltzmann はいかにして彼の原理に到達したか?<sup>242</sup>

原論文の論理を味わってみよう. 各ステップを問題の形にして並べる.

体積 V の容器の中の N 個の粒子からなる気体を考える. 一粒子エネルギーが  $(n-1)\epsilon$   $(\epsilon > 0$  とする) と  $n\epsilon$  の間にある粒子の数を  $w_n$  とする. 一粒子エネルギーが  $((n-1)\epsilon, n\epsilon]$  に含まれるような粒子が  $w_n$  個あるという条件で指定されるミクロ状態の '束' は  $\{w_n\}$  を指定することで確定する.

(1) 'Komplexion'  $\{w_n\}$ と整合的なミクロ状態の数 (Komplexionszahl) を最大にする Komplexion は次の量を最小化することで決まることを示せ.

(2)  $w_n = w(x)\epsilon$ と書いて,  $n \to \infty \epsilon \epsilon \to 0$ の同時極限を  $x = n\epsilon$ を保つように取ると, Mを最小にすることは

$$M' = \int w(x) \log w(x) dx. \tag{17.37}$$

を最小にすることと等価であることを示せ.

(3) 全粒子数 N と全エネルギー E が一定である ( $E = (3/2)Nk_BT$  である) という条件を忘れ ないで M' を最小にすると, 3 次元空間では Maxwell 分布が得られることを示せ.

(4) ここで Boltzmann は  $\log W = N \log N - M'$ が理想気体のエントロピーを与えていることに気がついた. これにもとづいて彼は

$$S \propto \log (\text{Komplexionszahl}).$$
 (17.38)

を提案した. Boltzmann がやったように, 熱力学的に計算したエントロピーと比較してこれ を確認せよ.

註. ふつうここで話が終わる (Boltzmann の原報もこれで終わっている). しかし, Boltzmann は一般に受け取られているよりもはるかに深い思索者であり, すぐあとで理想気体でない一 般の古典多体系について熱力学座標がE, V であるときにエントロピーの表式 (17.3) が Gibbs の関係式を満足すること、とくに (dE + PdV)/T が完全微分 (状態量の微分) になること、つ まり, 彼の統計力学が熱力学を再現することをきちんと確認している.

答.

(1)

$$M = \sum w_n \log w_n. \tag{17.39}$$

"場合の数 (Komplexionszahl)"は

$$W = \frac{N!}{w_1! w_2! \cdots w_n! \cdots}$$
(17.40)

<sup>&</sup>lt;sup>242</sup>L. Boltzmann, "Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechinung respective den Sätzen über Wärmegleichgewicht," Wiener Berichte **76**, 373 (1877) ("熱力学の第二法則と熱平衡についての諸定理に関する確率論の計算との間の関係について," 恒藤敏彦訳が物理学古典論文叢書 6「統計力学」(東海大学出版会, 1970) にある. [1877 年は Victoria 女王がイ ンド皇帝即位宣言をした年.日本では西南戦争があった.]

と書けるので、これを最大化する問題はこの分子を最小にすること、あるいはその対数:

$$\log(w_1!w_2!\cdots w_n!\cdots) = \sum_n \log w_n! = \sum_n (w_n \log w_n - w_n) = M - N$$
(17.41)

を最小にすることと等価である. 原論文では Stirlingの公式 (次の講義で導く)の数係数など 無視してよいことなどが懇切丁寧に説明してある.

(2) Mの中の諸量を指示されているように書き換えると

$$\sum_{n} w_n \log w_n = \sum_{n} w(x)\epsilon \log[w(x)\epsilon] = \sum_{n} w(x)\epsilon \log w(x) + \sum_{n} w(x)\epsilon \log \epsilon$$
(17.42)

となる. 第一項は Riemann 和なので (17.37) が得られる. 第二項は  $N \log \epsilon$  であり, 組み合わ せの数と関係ないから無視してよい.

(3) 原論文で Boltzmann は各粒子については x を速度の 3 成分  $v_x, v_y, v_z$  であると見なしてい るが、ここでは x としては運動量 p と位置座標 r をとることにしよう: w(x) = w(r, p).

条件は

$$N = \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} w(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \quad E = \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) E(\mathbf{p}), \quad (17.43)$$

ー定である.  $E(\mathbf{p}) = \mathbf{p}^2/2m \operatorname{tr}(-\text{粒子})$  状態  $\mathbf{p}$  のエネルギーである. ただし, 粒子の質量を *m* と書いた. ここで Lagrange の未定乗数法をつかうと最小化すべき量は ( $\alpha$ ,  $\beta$  が未定乗数で ある)

$$\int d\mathbf{r} d\mathbf{p} w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) [\log w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \alpha + \beta E(\mathbf{p})].$$
(17.44)

であるから,  $\alpha$ ,  $\beta$  を条件に合致するように決めて

$$w(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{N}{V} \frac{1}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-p^2/2mk_B T}.$$
(17.45)

Maxwell 分布が得られた.

(4) 上で導いたをwを使って(17.38)(つまり,  $N \log N - M'$ )を計算すると

$$S = N \log V + N \left(\frac{3}{2} + \frac{3}{2} \log(2\pi k_B T m)\right) = N \log V T^{3/2} + \text{ const.}$$
(17.46)

これは熱力学的に得られる理想気体のエントロピーの式と一致する (log N! をのぞいて; この 結果は示量的でない).

## 第18講 等温系の統計力学

まとめ

\* 等温系はカノニカルアンサンブルで扱うことができる:  $A = -k_B T \log Z$ .

\* ミクロカノニカルアンサンブルによってもカノニカルアンサンブルによっても、系さえ充 分大きければ (大雑把に言って  $\log N/N \ll 1$ ならば) 同じ熱力学的結果が得られる [アンサン ブルの等価性].

\* アンサンブルの等価性というのは実はきわめて粗い関係であることを認識すること.

\* 等確率の原理はミクロ状態のある集合の確率を計算させてくれる.

キーワード

カノニカル (正準) 分配関数, ミクロカノニカル分配関数, Gibbs-Helmholtz の公式, アンサン ブルの等価性, Stirling の公式, Schottky 欠陥, Schottky 型比熱.

これだけは

\* 簡単な系のミクロカノニカル分配関数,カノニカル分配関数が計算できないといけない. \* アンサンブルの等価性とはどういうことか説明できること. さらに等価性を使っていい条 件をきちんと認識すること.

\* S についての Gibbs 関係式 ( $dS = \cdots$ ) が書けないといけない.

前回の講義で熱力学座標が一定の系の統計力学を作った. それは力学的量と熱力学的量の 間の翻訳表で与えられた. 熱力学座標についての翻訳はひねりも何もないわかりやすいもの である. Gibbs の関係式

$$dE = TdS - PdV + \mu dN + xdX + \cdots$$
(18.1)

を使うためにはSも翻訳しなくてはならない. それが Boltzmann の公式

$$S = k_B \log w(E, X) \tag{18.2}$$

だった. ここで w は巨視的条件 (E,X)を満足するミクロ状態の数である. これは熱力学座標 がある値をとるという条件を満たす状態空間の部分空間の次元であり, それへの射影演算子 のトレースで与えられることを見た. w を見積もるのは簡単でないことが多いのでこの公式 をどう使うか詳しい議論はしないが, 簡単な例をもう一つ見ておこう.

欠陥のある孤立した結晶を考えよう. ここで考える欠陥は格子点にあるべき原子がなくて 空席になっているような点欠陥 (Schottky 型欠陥)である.こういう欠陥を作るには結晶の 格子点から原子を追いだして結晶の表面に持ってくるというようなことをしなくてはいけな い. このためにエネルギー  $\varepsilon$ が要るとしよう. 欠陥 (空席)の総数 n は巨視的な数であるが格 子点の総数 N に較べるときわめて小さいのがふつうである. そこで,系の体積などは変わら ないと考えよう. そうすると系のエネルギー E は巨視的 (熱力学) 変数であり,それが巨視状 態を決めてしまう (点欠陥の総数は巨視的に観測できるがそれがどう配置されているかなど はわからない):

$$E = n\epsilon \tag{18.3}$$

である. そこでこの系の統計力学をやるためには w を E の関数として計算しなくてはならな い. n を決めると E が決まってしまうので w は n の関数と考えていい. この系のミクロ状態 は n 個の空席をどこに配置するかで決まる. すべての格子点は区別できるからそこへの空席 の配置には

$$w(n) = \binom{N}{n} \tag{18.4}$$

だけのやり方がある(このような数え上げの復習が要るならば第3講の付録3A参照).

Boltzmann の公式を使ってエントロピーを計算するには log N! を Stirling の公式を使っ て見積もる: N が大きければ漸近的に

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N,\tag{18.5}$$

つまり

$$\log N! \approx N \log N - N \tag{18.6}$$

と近似できる.

この公式 (18.6) がどうして成り立つかだいたいのことは第7講で見たがもう少し正式に見ておく. そのために *N*! の積分表示:

$$\Gamma(N+1) = \int_0^\infty dt \, t^N e^{-t} = N! \tag{18.7}$$

を使う. これは実は Gamma 関数の正整数点での値なので  $\Gamma$  という記号が導入してある.<sup>243</sup> まず、実際にこの積分の値が N! であることを確認しておこう. 次のような計算がかしこい. 直接積分を計算する代わりに a をパラメタとして次の g(a) (母関数と呼ばれる) を計算しよう:

$$g(a) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{a^N \Gamma(N+1)}{N!} = \int_0^{\infty} dt \, \sum_{N=0}^{\infty} \frac{(at)^N}{N!} e^{-t} = \int_0^{\infty} dt \, e^{-(1-a)t} = \frac{1}{1-a} = \sum_{N=0}^{\infty} a^N.$$
(18.8)

aは (|a| < 1 であれば) 何でもいいから ( $(1-a)^{-1} = 1 + a + a^2 + a^3 + \cdots$  くらいはおぼえて おこう)

$$\Gamma(N+1) = N! \tag{18.9}$$

<sup>&</sup>lt;sup>243</sup>ガンマ関数とその周辺についての '教養書' は J. Havil, *Gamma, exploring Euler's constant*, foreword by F. Dyson (Princeton University Press 2003).
でなくてはならない.

上の積分を

$$\Gamma(N+1) = \int_0^\infty dt \, t^N e^{-t} = \int_0^\infty dt \, e^{N(\log t - t/N)} \tag{18.10}$$

と書き換えよう. N が非常に大きいと被積分関数は  $\log t - t/N$  のピークのまわりに鋭いピー クを持つだろう. ピークの位置は t = N だから

$$N! = \int_0^\infty dt \, e^{N(\log t - t/N)} \simeq e^{N \log N - N} \tag{18.11}$$

と近似していいはずだ.これが欲しい結果だった.このような雑な見積もりでなくピークの まわりの広がりを考えるとさらに精度のいい近似式が出てそれを一般に Stirling の公式とい う.しかし、このような素直なアプローチでは求められないさらに精度のいい公式も知られ ている (Gosper の公式):<sup>244</sup>

$$N! \sim e^{-N} N^N \sqrt{(2N+1/3)\pi}.$$
 (18.12)

Boltzmann の公式は

$$S = k_B \log w \simeq k_B [N \log N - n \log n - (N - n) \log(N - n)]$$
(18.13)

を与える.ついでながら,次の公式は便利である(憶えるのも容易であることが情報エントロ ピーをあとで学ぶと分かる):

$$\log \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = -A \left[ \frac{B}{A} \log \frac{B}{A} + \left( 1 - \frac{B}{A} \right) \log \left( 1 - \frac{B}{A} \right) \right].$$
(18.14)

これを使うと(18.13)と同じではあるが,直ちに

$$S = -Nk_B \left[ \frac{n}{N} \log \frac{n}{N} + \left( 1 - \frac{n}{N} \right) \log \left( 1 - \frac{n}{N} \right) \right]$$
(18.15)

が得られる. Gibbs の関係式を使えば  $(dE = \epsilon dn \, \mathbf{x} \, \mathbf{o} \, \mathbf{c})$ 

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{1}{\varepsilon} \frac{dS}{dn} = \frac{k_B}{\varepsilon} \log \frac{N-n}{n}$$
(18.16)

がわかる. (18.15)を微分するとき,対数項の微分は打ち消し合うので対数の前にかかっている因子だけ微分すればいい.もちろんそれはたいへん容易で直ちに (18.16) が出てくる.

温度が充分低いかあるいは  $\varepsilon$  が充分大きく  $\varepsilon/k_BT \gg 1$  ならば, 上の式は,  $N \gg n$  である ことを考えにいれて

$$\frac{\varepsilon}{k_B T} \simeq \log \frac{N}{n} \tag{18.17}$$

<sup>&</sup>lt;sup>244</sup>以下の式で 2N+1/3から 1/3を除いた式が Stirling の公式である. Gosper の公式は  $0! \sim \sqrt{\pi/3} = 1.0233 \cdots$ という驚くべき値を与える. 証明で「なるほど」と納得させてくれるものは見たことがないが, 理解可能なのは C. Mortici, "On Gosper's formula for the gamma function," J. Math. Inequalities 5, 611 (2011).

になる.よって、このような低温条件下では内部エネルギー Eが

$$E = \varepsilon N e^{-\varepsilon/k_B T} \tag{18.18}$$

と近似できる. これは Boltzmann 因子から推測できた形である.

この系の定積比熱 $C_V$ は

$$C_V = \frac{dE}{dT} = Nk_B \left(\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)^2 e^{-\varepsilon/k_B T}$$
(18.19)

と書ける. *C<sub>V</sub>* はある温度でピークを持つ (図 18.1).



図 18.1: Schottky 型の比熱; そのピーク位置から励起に必要なエネルギーを  $k_BT_P = \epsilon/2$  のように読み取る ことができる.

この形の比熱を Schottky 型の比熱と呼ぶ.系の基本的な励起を引き起こすために乗り越えなくてはいけないエネルギーギャップがピークの位置から読み取れる.次元解析を使って同様のことができるだろうか?

一定温度の系を扱うために Helmholtz の自由エネルギー A を導入したが, これを知れば熱 力学ポテンシャルについて知りたいことはすべて知ることができることも学んだ (Legendre 変換で結ばれる熱力学ポテンシャルの等価性). エネルギーが一定の系は温度を一定に保った 系より通常扱いにくいから, 一定温度の系を扱う統計的手段があってそれが Helmholtz の自 由エネルギーを直接計算させてくれるならたいへんありがたい.

そこでエネルギー一定の系に適用できるここまでに論じた統計的手法から一定温度の系に 適用できる統計的方法を編みだそう.利用する論理はすでになじみのあるものだ:考えたい 系を巨大なエネルギー一定の系の小さな一部分と見なすのである.この小部分 I と残りの大 きな部分 II とは自由に熱を交換できるとする.

全体系のエネルギー  $E_0$  は系 I と II のエネルギー  $E_{\rm I}$  および  $E_{\rm II}$  の和と考えてよい:

$$E_0 = E_{\rm I} + E_{\rm II}.$$
 (18.20)

系 I (系 II) のミクロ状態の総数を  $w_{I}(E_{I})$  ( $w_{II}(E_{II})$ ) と書こう. 熱接触は弱い相互作用な のでこれら二つの巨視的な系は統計的に独立であると考えてよい. そこで, 各部分のエネル ギーが E<sub>I</sub> および E<sub>II</sub> のときの全系のミクロ状態の総数は

$$w_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})w_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}}) \tag{18.21}$$

となるだろう. 全系に許されるミクロ状態の総数  $w(E_0)$  はこれを I と II へのエネルギーの配分の仕方すべてについて足し合わせたものになるだろう. そこで

$$w(E_0) = \sum_{0 \le E_{\mathbf{I}} \le E_0} w_{\mathbf{I}}(E_{\mathbf{I}}) w_{\mathbf{II}}(E_0 - E_{\mathbf{I}}).$$
(18.22)

系 II は系 I に較べると巨大だから  $E_0 \gg E_{\rm I}$  がたいていの場合成り立つだろう. そこで II のエントロピーを次のように Tayor 展開してみよう:

$$S_{\rm II}(E_0 - \mathcal{E}) = S_{\rm II}(E_0) - \mathcal{E}\frac{\partial S_{\rm II}}{\partial E_{\rm II}} + \frac{1}{2}\mathcal{E}^2\frac{\partial^2 S_{\rm II}}{\partial E_{\rm II}^2} + \cdots$$
(18.23)

熱浴 (つまり系 II) の温度を T とすると

$$\frac{\partial S_{\rm II}}{\partial E_{\rm II}} = \frac{1}{T} \tag{18.24}$$

である. 平衡状態で全体の系を考えるのだから *E* は系 I の平衡エネルギーに近い所を考えればいい. 内部エネルギーが示量的な量なので, *E* は I に含まれる粒子数 *N*<sub>I</sub> に比例しているはずで

$$\mathcal{E}\frac{\partial S_{\mathrm{II}}}{\partial E_{\mathrm{II}}} = O[N_{\mathrm{I}}] \tag{18.25}$$

と見積もれる. (18.23) に現れている二階微分は系 II の定積比熱  $C_{VII}$  を使って  $1/\frac{\partial E}{\partial T} = 1/C_{VII}$  と書けるので,

$$\mathcal{E}^{2} \frac{\partial^{2} S_{\mathrm{II}}}{\partial E_{\mathrm{II}}^{2}} = -\frac{\mathcal{E}^{2}}{T^{2} C_{V\mathrm{II}}} = \frac{O[N_{\mathrm{I}}]^{2}}{O[N_{\mathrm{II}}]} = O[N_{\mathrm{I}}](O[N_{\mathrm{I}}]/O[N_{\mathrm{II}}]) \ll O[N_{\mathrm{I}}].$$
(18.26)

つまり、(18.23)の第二項と第三項の比は  $N_{\rm I}/N_{\rm II}$ のオーダということであり、第三項は無視できる. こうして (18.22) は

$$w(E_0) \simeq e^{S_{\mathrm{II}}(E_0)/k_B} \sum_{\mathcal{E}} w_{\mathrm{I}}(\mathcal{E}) \mathrm{e}^{-\beta \mathcal{E}}$$
(18.27)

と書いていい.あるいは右辺の乗法因子を左に移して

$$w(E_0)e^{-S_{\mathrm{II}}(E_0)/k_B} \simeq \sum_{\mathcal{E}} w_{\mathrm{I}}(\mathcal{E})e^{-\beta\mathcal{E}},\qquad(18.28)$$

と書ける.ここで標準的な略記号

$$\beta = 1/k_B T \tag{18.29}$$

を使った.

Boltzmann の原理とエントロピーが示量的であることから

$$k_B \log w(E_0) = S_{\rm I}(E_{\rm I}) + S_{\rm II}(E_{\rm II})$$
(18.30)

なので (今後は着目している系の添字 I を書かないことにしよう), *E* を系の内部エネルギー として,  $k_B \log[w(E_0)] = S(E) + S_{II}(E_0 - E)$  に注意すると, (18.28) の左辺の対数は

$$k_B \log[w(E_0)e^{-S_{\mathrm{II}}(E_0)/k_B}] = S(E) + S_{\mathrm{II}}(E_0 - E) - S_{\mathrm{II}}(E_0) = S(E) - E/T = -A(T)/T$$
(18.31)
となる. つまり, (18.28) は

$$e^{-\beta A} = \sum_{\mathcal{E}} w_{\mathrm{I}}(\mathcal{E}) \mathrm{e}^{-\beta \mathcal{E}}$$
(18.32)

を意味している.こうして欲しい統計的手段が得られた.

これはカノニカル分布 (正準分布) による方法といわれ次の基本的関係にまとめられる: カノニカル分配関数 (canonical partition function)

$$Z = \sum_{\mathcal{E}} w(\mathcal{E}) e^{-\beta \mathcal{E}}$$
(18.33)

を計算せよ. これから Helmholtz の自由エネルギーは

$$A = -k_B T \log Z \tag{18.34}$$

と求まる.

これを次のようにもっとミクロスコピックに書くこともできる:

$$Z = \sum_{\text{all microstates}} e^{-\beta \mathcal{E}} = Tr e^{-\beta \mathcal{H}}.$$
 (18.35)

この式で和は,量子系ならばすべてのミクロ状態つまり系のハミルトニアンのすべての固有 状態について取る. (18.35)に出て来る和を次のように分割して考えればこれと (18.33) が同 じであることが分かる:

$$\sum_{\text{all microstates}} = \sum_{\mathcal{E}} \sum_{\text{all microstates with energy } \sim \mathcal{E}} (18.36)$$

でしかも

$$\sum_{\text{all microstates with energy } \sim \mathcal{E}} e^{-\beta \mathcal{E}} = w(\mathcal{E}) e^{-\beta \mathcal{E}}.$$
(18.37)

古典系では相空間全体についての積分に (1/h<sup>3N</sup> をかけたものに) なる.

ひとたびカノニカル分配関数が計算できたら Helmholtz の自由エネルギーがわかる. Helmholtz

220

の自由エネルギーの定義から E = A + TS なので, エントロピーが Helmholtz の自由エネル ギーから計算できれば内部エネルギーがわかる.

$$dA = -SdT - PdV + xdX + \cdots$$
(18.38)

なので

$$E = A - T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,X} = A + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial A}{\partial(1/T)}\right)_{V,X} = \left(\frac{\partial(A/T)}{\partial(1/T)}\right)_{V,X}.$$
(18.39)

この公式はGibbs-Helmholtzの式と呼ばれるが、この式をカノニカル分配関数を使って書き換えると

$$E = \left(\frac{\partial\beta A}{\partial\beta}\right)_{V,X} = -\frac{\partial Z(\beta)}{\partial\beta}.$$
(18.40)

上の式では*Z*((18.35)) がβの関数であることをあらわに書いてある.

通常の教科書では等確率の原理 (等重率の原理ともいう) というものを統計力学の原理として採用することが多いが、以上見たようにそういう原理は熱力学をするには要らないことがわかる. この原理は次のことを主張する: w(E, X) からミクロ状態をサンプルするとどの状態も同じ確率でサンプルされる (この講義の立場からの説明は付録 18A にある). もしもこの原理を受け入れるならば、w(E, X)の任意の部分集合  $u \in w(E, X)$  (これは事象であったことを思いだそう)の確率はその中のミクロ状態の数に比例する (古典的には uの相体積に比例 する).

カノニカル分布を導いた論法を振り返ると系がエネルギー *E* を持つ重みは当重率の原理のおかげで

$$w_{\rm I}(E)w_{\rm II}(E_0 - E) \simeq w_{\rm I}(E)w_{\rm II}(E_0)e^{-\beta E}$$
 (18.41)

がこの系が温度 T に保たれた時エネルギー E を持つ確率に比例する. したがって, ミクロ状態  $\gamma$  が実現する確率は古典的には

$$P(\gamma) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\gamma)} \tag{18.42}$$

であると考えることができる.これをカノニカル分布と呼ぶ.

量子論においては期待値の計算は一般に密度作用素 ρ を使って

$$\langle O \rangle = Tr\left(\rho O\right) \tag{18.43}$$

と書かれる.ここで密度作用は次の2条件を満足する自己共役線形作用素のことである: (i)  $Tr\rho = 1$ .

(ii) 任意の正確定作用素 A について  $Tr(\rho A) \ge 0$ . カノニカルアンサンブルの場合これはどう

なるだろうか?

(18.41) は系のエネルギーが  $(E - \Delta E, E]$  に入っている状態すべてで張られる部分空間 U への射影作用素を  $P_E$  と書くと

$$\Gamma r P_E e^{-\beta E} \tag{18.44}$$

だから

$$Tr \sum_{\alpha \in U} |\alpha\rangle e^{-\beta H} \langle \alpha|$$
 (18.45)

と書くことができる. ここで *a* についての和は条件を満たす全てのエネルギー固有状態についてとる. そこでカノニカル密度作用素は

$$\rho = \frac{1}{Z} \sum |\alpha\rangle e^{-\beta H} \langle \alpha| \tag{18.46}$$

と置くことができる.ここで和は系に許される全てのミクロ状態についてとる.

注意: ミクロ状態の確率が詳細に与えられたのだからどんな量の平均でもこれで計算できる とは思わないほうがいい. その出し方は何しろいま見たようにきわめて大雑把だからあくま でも巨視的観測量を計算するためにのみ使えると思っておくのが無難. ここで巨視的観測量 と言ったのは大きな粒子数を含む空間部分についての同時的観測で得られる量を考えるのが 普通だが, 少数粒子系についての観測量を多数回繰り返して平均して得られる平均値を巨視 的観測量と理解してもいい. これは少数粒子系をたくさん集めた系についてのカノニカル分 布を使って一発の測定値を計算するのと同じことになる.<sup>245</sup>

(18.40) **をもう少しほぐす**と

$$E = \frac{1}{Z} Tr H e^{-\beta H} = Tr \left(\rho H\right)$$
(18.47)

と非常にもっともな形に書けることがわかる.

上ですでに取り上げた Schottky 欠陥をカノニカル分布の手法でもう一度取り扱ってみよう. w(n)を知っているから ((18.4) にある), Z を計算するのは簡単だ:

$$Z = \sum_{n} w(n)e^{-\beta n\varepsilon} = (1 + e^{-\beta\varepsilon})^N.$$
(18.48)

ただし、この計算には二項定理:

$$(x+y)^{N} = \sum_{n=0}^{N} {\binom{N}{n}} x^{n} y^{N-n}$$
(18.49)

を使った. あまりピンと来ないなら第3講の付録3Aを復習しよう. この定理を使うと

$$\sum_{n=0}^{N} w(n)e^{-\beta n\varepsilon} = \sum_{n} {\binom{N}{n}} \left(e^{-\beta\varepsilon}\right)^n 1^{N-n} = (1+e^{-\beta\varepsilon})^N.$$
(18.50)

245 無条件というわけにはいかない.

222

しかし,たぶん君たちには右辺の結果が直接書き下せるのではないだろうか:カノニカ ル分配関数はすべての可能なミクロ状態についての和である:

$$Z = \sum_{\epsilon(1)\in\{0,\epsilon\},\dots,\epsilon(N)\in\{0,\epsilon\}} e^{-\beta\sum_{i=1}^{N}\epsilon(i)}.$$
(18.51)

ここに  $\epsilon(i)$  は第 *i* 格子点のエネルギーである (粒子に占められていれば 0, 空なら  $\epsilon$ ). ここで 「ミクロ状態」は巨視的系全体の状態を微視的に記述した状態であることを忘れないように; 今の例では、各  $\epsilon(i)$  が値 0 か  $\epsilon$  をとるとして、 $\{\epsilon(1), \epsilon(2), \dots, \epsilon(N)\}$  が一つのミクロ状態を表 現している. ミクロ状態と各微視的物体 (今の場合は各格子点)の要素的事象とを混同しない ように. 格子の状態のすべての組み合わせがミクロ状態として現れることに注意. そこで

$$Z = \left(\sum_{\epsilon(1)\in\{0,\epsilon\}} e^{-\beta\epsilon(i)}\right) \cdots \left(\sum_{\epsilon(N)\in\{0,\epsilon\}} e^{-\beta\epsilon(N)}\right) = (1 + e^{-\beta\varepsilon})^N.$$
(18.52)

このような分解がしばしばカノニカル方式を計算しやすいものにするのでもう少し詳しい絵 解きを下につけておこう.

N 個の格子点がそれぞれがいくつかの状態  $a, b, c, \cdots$ のうちの一つにあることができ、それらのエネ ルギーが  $\epsilon(a), \epsilon(b), \cdots$  などと書かれているものとしよう. 系全体のエネルギー (つまりミクロ状態  $\{a_1, a_2, \cdots, a_N\}$ のエネルギー) が

$$\mathcal{H} = \epsilon(a_1) + \epsilon(a_2) + \dots + \epsilon(a_N) \tag{18.53}$$

なので、カノニカル分配関数は

$$Z = \sum_{a_1, a_2, \dots, a_N \in \{a, b, c, \dots\}} e^{-\beta[\epsilon(a_1) + \epsilon(a_2) + \dots]}$$
(18.54)

で与えられる.ここで和はすべてのミクロ状態について,すなわち各格子点の状態のすべての組み合わせについて取る.



図 18.2: 5格子点からなるおもちゃでの絵解き. 左辺の縦ベクトルは一つ一つが各格子点のすべての状態についての和 (つまり (18.55)の Z<sub>1</sub>)に相当する. 右辺は全体の分配関数であり, 5 個のカラーボールのつながりが 各ミクロ状態を表す. すべての可能なミクロ状態 (5 個のカラーボールの組み合わせ) がそれぞれ一回だけ右辺 の和には現れる.

すべての格子点の状態は必ず一回そして一回にかぎり現れる (図 18.2 参照) ので一つの格子点についての 'カノニカル分配関数'

$$Z_1 = \sum_{a_1 \in \{a, b, c, \dots\}} e^{-\beta \epsilon(a_1)}$$
(18.55)

を導入すると

$$Z = \left(\sum_{a_1 \in \{a,b,c,\cdots\}} e^{-\beta\epsilon(a_1)}\right) \left(\sum_{a_2 \in \{a,b,c,\cdots\}} e^{-\beta\epsilon(a_2)}\right) \cdots \left(\sum_{a_N \in \{a,b,c,\cdots\}} e^{-\beta\epsilon(a_N)}\right) = Z_1^N, \quad (18.56)$$

と分解できることとなる. ミクロカノニカルの計算では通常こういうことはできないことに注意. ミクロカノニカル分配関数 w の計算ではエネルギーがある範囲のミクロ状態しか出てこないからミクロ状態 すべてについて和を取るわけに行かないからだ.

こうして各格子点の状態が相互作用しないならば

$$\sum_{\substack{\mathbf{z} \neq \mathbf{D} \text{ 状態}}} = \left(\sum_{\substack{\text{格子点の状態}}}\right)^{N}$$
(18.57)

になるだろうと推論できる.

これから Schottky 型欠陥のある結晶の Helmholtz の自由エネルギーは直ちに次のように 書き下せる:

$$A = -Nk_B T \log(1 + e^{-\beta\varepsilon}). \tag{18.58}$$

これからエントロピーは

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T} = Nk_B \log(1 + e^{-\beta\varepsilon}) + N\frac{\varepsilon}{T} \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{(1 + e^{-\beta\varepsilon})}$$
(18.59)

と求まる.

以下ではほかにもいろいろな分配関数が登場する.やがてわかるように,ある系の熱力学 的量を計算したいならば,系が大きいかぎり(大雑把に言って log N/N ≪ 1 なら),そのどれ を利用してもかまわない.ここでいま考えている簡単な例でミクロカノニカルとカノニカル の結果が一致することを確認しておこう.エントロピーが一致するのを見るのがいいだろう. ミクロカノニカルの計算結果は

$$S = -Nk_B \left[\frac{n}{N}\log\frac{n}{N} + \left(1 - \frac{n}{N}\right)\log\left(1 - \frac{n}{N}\right)\right],\tag{18.60}$$

であり, これから

$$\frac{n}{N} = \frac{1}{1 + e^{\beta\epsilon}} \tag{18.61}$$

を得た.この二つを合わせると

$$S = -Nk_B \left[ \frac{1}{1 + e^{\beta\epsilon}} \log \frac{1}{1 + e^{\beta\epsilon}} + \frac{e^{\beta\epsilon}}{1 + e^{\beta\epsilon}} \log \frac{e^{\beta\epsilon}}{1 + e^{\beta\epsilon}} \right].$$
 (18.62)

**つまり**, (18.59) が出た. めでたしめでたし.

もう一つ簡単な例をやっておこう. N 格子点からなるハチの巣格子 (honeycomb lattice) の各点に双極子 (あるいはスピン, 矢印) が乗っていて, それぞれは格子結合の方向 (3 方向) のみを向けるものとする. 双極子にはむきやすい方向 (容易軸) があり, もしも双極子がそれ と平行な向きを取るとエネルギーは0 だが, ほかの二方向では  $\epsilon$  (> 0) のエネルギーを持つと する (図 18.3). ただし双極子同士は相互作用しないとする.



図 18.3: 双極子が容易軸の方向を向くとエネルギー的に ∈ だけ安定になる.

カノニカルアンサンブルによる計算は簡単である. (18.52)の辺りで説明した考え方から直ちに

$$Z(T) = (1 + 2e^{-\beta\epsilon})^N$$
(18.63)

$$E = -\frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = N\epsilon \frac{2e^{-\beta\epsilon}}{1+2e^{-\beta\epsilon}}.$$
(18.64)

等確率の原理を使うと双極子が左に傾いている確率が計算できる:

$$P(\underline{\bigstar}) = \frac{e^{-\beta\epsilon}}{1+2e^{-\beta\epsilon}}.$$
(18.65)

同様に、容易軸方向を向く確率は

$$P(容易方向) = \frac{1}{1+2e^{-\beta\epsilon}}.$$
(18.66)

この問題をミクロカノニカル的に取り扱うのはあんまり賢くないのだが同じ結果が得られることを確認 しておこう. 双極子が左に傾いている状態を A,右に傾いている状態を B,容易軸方向の場合を C としよう.  $n_X$  (X = A, B または C) で状態 X にある双極子の総数を表すものとする.  $N = n_A + n_B + n_C$  である.  $n_A$  と  $n_B$  が確定しているミクロ状態 ( $n_C$  は決まってしまう)の総数は (付録 3A 参照)

$$\frac{N!}{n_A! n_B! n_C!} \tag{18.67}$$

となる. エネルギーが  $E = \epsilon(N - n_C) = \epsilon(n_A + n_B)$  であるようなミクロ状態を集めるにはエネルギー 条件  $E = \epsilon(n_A + n_B)$  をみたす  $n_A$  と  $n_B$  について足し上げなくてはならないので

$$w(\epsilon(N-n_C)) = \sum_{\substack{n_A+n_B=N-n_C \\ n_A!n_B!n_C!}} \frac{N!}{n_A!n_B!n_C!} = \sum_{\substack{n_A+n_B=N-n_C \\ (N-n_C)!n_C!}} \frac{N!}{(N-n_C)!n_C!} \frac{(N-n_C)!}{n_A!n_B!}.$$
  
=  $\binom{N}{n_C} \sum_{\substack{n_A=0 \\ n_A=0}}^{N-n_C} \frac{(N-n_C)!}{n_A!n_B!} = \binom{N}{n_C} 2^{N-n_C}.$ 

この結果は、容易方向を向く双極子を置く格子を $n_C$ 個まず選び(方法には $\binom{N}{n_C}$ 通りある)、ついで残りの双極子を右か左に傾けるやり方の数 $2^{N-n_C}$ を掛けることでもっと簡単に得られる.

225

こうしてエントロピーは

$$S = k_B \log w(\epsilon(N - n_C)) = -Nk_B \left[\frac{n_C}{N} \log \frac{n_C}{N} + \left(1 - \frac{n_C}{N}\right) \log \left(1 - \frac{n_C}{N}\right)\right] + (N - n_C)k_B \log 2.$$
(18.68)
Gibbs の関係式を使って (dE = -\epsilon dn\_C である)

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = -\frac{1}{\epsilon} \frac{\partial S}{\partial n_C} = \frac{k_B}{\epsilon} \log \frac{n_C}{N - n_C} + \frac{k_B}{\epsilon} \log 2.$$
(18.69)

つまり,

$$e^{-\beta\epsilon} = \frac{N - n_C}{2n_C} \tag{18.70}$$

これから

$$n_C = \frac{N}{1 + 2e^{-\beta\epsilon}} \tag{18.71}$$

なので内部エネルギーは

$$E = \epsilon (N - n_C) = N \epsilon \frac{2e^{-\beta\epsilon}}{1 + 2e^{-\beta\epsilon}}$$
(18.72)

と得られる. これは (18.64) と同一である.

### 付録 18A. 等重率原理の正当化

以下では大数の法則が統計力学にとっていかに枢要か体感できる.

熱平衡状態の基本的性質をまとめておこう:

(O') [平衡状態の分割合体不変性] もしも平衡系を (平面で) ほぼ二等分する<sup>246</sup>と

- (i) 各部分はそれぞれ孤立した系として平衡状態にある
- (ii) 各部分を分割前のように合体させると出来上がった系は平衡状態にありしかもその状態は分割前の系の状態と(熱力学的には)区別できない(図 18.4).

われわれは第4法則も知っている.したがって,熱力学的観測量は分割した系から得ることができるということである.



Single isolated macrosystem

Collection (ensemble) of isolated macrosystems

図 18.4: 熱力学的量は平衡系を分割した分割片から得ることができる.

普通はっきりは言われないことだけれども次の事実も知っている:

(Y) [熱接触不変性] 平衡状態にある熱的に孤立した系にはそれと熱接触してもその平衡状態
 が不変であるような熱浴 (各自の熱浴 *individual heat bath*) がある (図 18.5).<sup>247</sup>



2 18.5: 与えられた平衡状態にはそれと接触してもその平衡状態を保存するような熱浴がある.

(O') と(Y) は次の操作のもとで熱力学的状態が不変であることを意味する(図 18.6).

(i) 熱的に孤立した平衡系を(巨視的部分系に)分割する.

(ii) それそれの分割片をそれぞれの固有熱浴と接触させたのち、ふたたび熱的に孤立させる.

(iii) こうして得られた分割片をもとのように合体させる.

<sup>&</sup>lt;sup>246</sup>ここで「ほぼ二等分」ということは、分割後に片一方が極端に小さく巨視的とは言えなくなるようなことを避けるためだけである(から非常識でないかぎり適当でいいのである).

<sup>&</sup>lt;sup>247</sup>この英語は G. Paquette による. 巨視系にはたとえそれば孤立していても温度が定義できる. 各自の熱浴の存在はその系に過ぎない.



図 18.6: 熱平衡にある巨視的系にはそれと熱力学的に区別できない統計的に独立な分割片の集合がある. 以上の操作で熱力学的状態は不変であるから熱平衡にある巨視的系は,熱力学的量だけ考 えるならば,たくさんの統計的に独立な力学系の集団と等価である. 言葉を換えると,熱力学 的観測量は(量子力学が意味するような)系の各部分間の微妙な相関にまったく無頓着な量な のである. そこで(統計力学のような)ひどく荒っぽい手段で計算できる.

われわれの身の廻りにあるような普通の巨視的物体でどのくらい独立な分割片を考えるこ とができるだろうか?1mm<sup>3</sup>は分子から見れば充分巨大であるから,一辺10cmの立方体な ら容易に10<sup>6</sup>の巨視的部分系を得ることができる.これだけあれば大数の法則をかなり信頼 してよい.熱力学的観測量は分割片から得たものとの差は(相対的に)きわめて小さい.

さらに等確率の原理さえ熱力学的量の計算には(本当の確率がどうであれ)使ってよいこ とが次のようにして分かる:

(i) 上で見たように各部分系の確率の積で熱力学的系の全体の平均を計算することができる.
 (ii) 漸近的等分配則(以下参照)のおかげで,系全体についての確率の積はほとんどのミクロ状態について等しい.

(iii) よって、一様な系なら熱力学量を計算するには熱力学状態と整合するミクロ状態すべて が同じ確率を持つと仮定してかまわない.

漸近等分配 (asymptotic equipartition) というのは大数の法則そのものである. 各部分系の状態を  $x_i$  と書くとき同時確率  $P(x_1, \dots, x_n)$  は部分系を独立とみなしていいのだから各部分系の確率の積になる:  $P(x_1, \dots, x_n) = \prod_i P(x_i)$ . そこで対数をとって大数の法則を使うと, n を大きくするとき

$$\frac{1}{n}\log P(x_1,\dots,x_n) = \frac{1}{n}\sum_{i}\log P(x_i)$$
は -s に収束. (18.73)

ここに s は分割片あたりのエントロピーである. つまり, 漸近的等分配の法則というのは

$$P(x_1, \cdots, x_n) = e^{-ns \pm o[n]}$$
(18.74)

ということである.

こうして巨視的に観測区別できる事象の正規確率の計算には等分配の法則を使っていいこ とが熱力学のおかげで保証されることがわかった. ミクロカノニカルおよびカノニカルアンサンブルによる計算をまとめておこう:

$$S = k_B \log w(E, X)$$
 ミクロカノニカル方式, (18.75)

$$A = -k_B T \log Z(T, X)$$
 カノニカル方式. (18.76)

これらの結果は  $\log N/N \ll 1$  ならば等価である.「等価である」ということの意味は: (18.75) を使って計算したエントロピーS をもとに熱力学に基づいて計算した自由エネルギーと統計 力学的に (18.76)を使って直接計算した自由エネルギーが一致する; あるいは, (18.76)を使っ て得た A から熱力学に基づいて計算したエントロピーと (18.75) から直接計算したエントロ ピーが一致する, ということだ.要するに熱力学と組み合わせてどんな統計手段を使っても 答えは正しいということである.

等確率の原理を使うと温度一定に保たれた巨視系のミクロ状態  $\gamma$  の実現確率はその状態の エネルギー  $H(\gamma)$ を使って

$$P(\gamma) = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\gamma)} \tag{18.77}$$

と書ける.

古典理想気体では、第i粒子の運動エネルギーを $\epsilon_i = m v_i^2/2$ と書くと系全体のエネルギーが $H = \sum_i \epsilon_i$ なので、(18.77)は<sup>248</sup>

$$P(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N, \boldsymbol{v}_1, \cdots, \boldsymbol{v}_N) \propto V^{-N} \prod_i e^{-m\boldsymbol{v}_i^2/2k_B T}.$$
(18.78)

これから各粒子の速度の分布は独立であることが分かり,特に第一粒子の速度の分布は(添字1は落とした)

$$P(\boldsymbol{v}) \propto e^{-m\boldsymbol{v}^2/2k_BT},\tag{18.79}$$

つまり、Maxwellの分布が得られた.

量子力学的には (18.77) に相当する量は密度作用素 (density operator)

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \tag{18.80}$$

である. ここで *H* は系の Hamilton 作用素であり,  $Z = Tr e^{-\beta H}$ . オブザーバブル *O* の期待 値は

$$\langle O \rangle = Tr(\rho O) \tag{18.81}$$

と計算できる.

ここで別の簡単な例を計算しよう:図18.7にあるように、粒子はもといた格子点を離れて

<sup>&</sup>lt;sup>248</sup>この場合のような相互作用しない粒子系ならば付録 18A の論理を何らの原理を仮定することなく厳密に適用でき (18.77) が得られる.

格子点以外の点 (格子空隙 interstitial positions) にさまよい出うる. このさまよい出た粒子 を Frenkel 欠陥と呼ぶ. 考えている結晶中には N 個の格子点と M 個の空隙点があるものと しよう. 粒子総数は N でありそのうち n がさまよい出て空隙点にはまり込む. 格子点に較べ て空隙点では粒子は  $\epsilon$  だけエネルギーが大きいものとする.



図 18.7: 色の濃い粒子が空隙にある粒子 (Frenkel 欠陥) (励起された粒子). あとには空格子点 (点線の丸) が 残る.

系のエネルギーは $E = n\epsilon$ である.そこで全エネルギーがEであるようなミクロ状態の総数 w(E)をw(n)と書く:

$$w(n) = \binom{N}{n} \binom{M}{n} \tag{18.82}$$

であるからカノニカル分配関数は

$$Z(T) = \sum_{n=0}^{N} w(n)e^{-\beta n\epsilon} = \sum_{n=0}^{N} {\binom{N}{n} \binom{M}{n}} e^{-\beta n\epsilon}$$
(18.83)

と書き下せる<sup>249</sup>.残念ながらこれをきちんと計算することはできない.しかし,この例では アンサンブルの等価性を厳密に証明するのが容易である.

カノニカル分配関数に現れて足しあわされる項はすべて正だから次の不等式は自明である:

$$\max_{n} \left[ w(n)e^{-\beta n\epsilon} \right] \le Z(T) \le N \max_{n} \left[ w(n)e^{-\beta n\epsilon} \right].$$
(18.84)

他方

$$\max_{n} \left[ w(n)e^{-\beta n\epsilon} \right] = \exp\left[\frac{1}{k_B} \max_{E} (S - E/T)\right]$$
(18.85)

であるがまともな自由エネルギーの定義は(第16講のLegendre 変換の説明参照)

$$-A = \max_{E} [TS - E].$$
(18.86)

だから, (18.84) は結局次の不等式である:

$$-A/k_BT \le \log Z(T) \le -A/k_BT + \log N. \tag{18.87}$$

 $<sup>^{249}</sup>$ ここで M が N より小さくないことをこの計算では仮定しているが,  $N \ge M$  は同じオーダの数でありしか も現実的な n は N あるいは M よりはるかに小さいので和の上限をわざわざ min(N, M) などと書いてない.

Aは示量的な量だからそれは N に比例する.よって,  $\log N/N$  を小さいとして無視できるか ぎり,  $-k_BT \log Z(T)$  (統計力学から直接得られた自由エネルギー) と (統計力学から直接得 られた) エントロピーから熱力学を使って計算した自由エネルギーは一致する.

上のアンサンブル等価性の証明は特定のモデルを使っているが,使われている論理はアン サンブルの等価性を一般的にそして厳密に証明するときのカギになる議論そのものである: Z はそれを定義している和の中の最大項と最大項 × N に比例したある量にはさまれている.

アンサンブルの等価性の証明に使われている項の大きさの見積もりの粗さに注目. さらに *Z*を計算するにはそれを定義している和に現れる最大の項を見積もればいいということにも 注目.

Frenkel 欠陥の話を続けよう. Boltzmann の原理を使ってエントロピーを計算しよう:

$$S = k_B \log \binom{N}{n} \binom{M}{n}.$$
(18.88)

Stirling の公式, あるいは

$$\log \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = -A \left[ \frac{B}{A} \log \frac{B}{A} + \left( 1 - \frac{B}{A} \right) \log \left( 1 - \frac{B}{A} \right) \right]$$
(18.89)

を使うと

$$S/k_B = -N\left[\frac{n}{N}\log\frac{n}{N} + \left(1 - \frac{n}{N}\right)\log\left(1 - \frac{n}{N}\right)\right] - M\left[\frac{n}{M}\log\frac{n}{M} + \left(1 - \frac{n}{M}\right)\log\left(1 - \frac{n}{M}\right)\right]$$
(18.90)が得られる. 温度が要るので Gibb 関係式  $dS = (1/T)dE + (P/T)dV + \cdots$ を使う:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V.$$
(18.91)

 $dE = \epsilon dn^{250}$ なので

$$\frac{\epsilon}{k_B T} = \frac{1}{k_B} \frac{dS}{dn} = \log \frac{1 - \frac{n}{N}}{\frac{n}{N}} + \log \frac{1 - \frac{n}{M}}{\frac{n}{M}} = \log \frac{(N - n)(M - n)}{n^2}.$$
 (18.92)

ここで  $\log \binom{N}{n}$  を *n* について微分するとき,事実上  $\log$  の外にある因子だけ微分すればいいことに注意. たいていの場合 *n* は小さいので上の関係は

$$e^{-\beta\epsilon} = \frac{n^2}{NM} \tag{18.93}$$

としてよい. これを使うと*S*を*T*で書くことができる.

 $<sup>^{250}</sup>S$ はEの関数だがEをあらわに書かない.

12-1. *M* 格子点からなる二次元正方格子がある.各格子点に格子ベクトルの方向のみを向き うる磁気モーメントが載っている(図にあるように4方向のみ可能).特に ±y の方向は容易 方向だとする: 双極子が y-軸に平行なら x-軸に平行な場合に較べて  $\epsilon$  (> 0) だけエネルギー が低くなる.系の運動エネルギーは考えないことにする.双極子間の相互作用も考えなくて いい.



図 18.8: 各双極子は格子ベクトルと平行な4方向のみを向きうる.赤は容易軸方向を向いたスピン.

この系の正準分配関数を求めよ.温度はTとする.

(2) 双極子あたりの平均エネルギーはどのくらいか?

(3) 双極子あたりのエントロピー S(T) を計算せよ. 差  $S(\infty) - S(0)$  はどのくらいか? これ は何ビットにあたるか? この答は1 双極子あたりミクロな状態を決めるのに必要なイエス・ ノー質問の数としてもっともらしいか?

(4) 'ミクロカノニカル分配関数'  $w(N\epsilon)$  ( $0 \le N \le M$ )を計算せよ.

(5) Boltzmann の原理を使って (4) をもとに計算したエントロピーと (3) の答が一致すること を確かめよ  $[N/M \in T$  の関数として計算し  $(1/T = \partial S/\partial E$  を使って), それを使って  $N/M \in$ (4) で求めたエントロピーから追いだした結果が (3) の答に一致することを確認して欲しい.] 答.

(1) もちろんカノニカル分配関数の定義通りに計算していいけれども、ミクロ状態 (= 力学的に記述される全系の状態)を集めると各ミクロ要素 (一般に分子など、今の場合は個々の磁気双極子)の状態が一回そしてただ一回にかぎり現れることに注意しよう (図 18.2 を思い出そう). そこで格子全体のカノニカル分配関数を構成するには各微視的要素が作る個々のカノニカル分配関数 (今の場合は四つの状態についての和 $1 + 1 + e^{-\beta\epsilon} + e^{-\beta\epsilon}$ )を作って全部掛けあわせればいい:

$$Z(T) = (2 + 2e^{-\beta\epsilon})^M.$$

(2) Gibbs の関係式から

$$\frac{E}{M} = -\frac{1}{M} \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \frac{\epsilon e^{-\beta \epsilon}}{1 + e^{-\beta \epsilon}}.$$

(3) A = E - TS だから S = (E - A)/T, つまり

$$\frac{S}{M} = k_B \log(2 + 2e^{-\beta\epsilon}) + \frac{\epsilon}{T} \frac{e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}}.$$

 $S(0) = k_B \log 2$  (どんな実数 n についても  $x \to \infty$ の極限で  $x^n e^{-x} \to 0$  であることに注意) であり、また  $S(\infty) = k_B \log 4$  なので  $\Delta S$  はちょうど双極子あたり 1 ビットである. T = 0 では双極子はつねに y 軸に平行 (2 方向) であるが  $T = \infty$  ではどっちを向いているかまったく分からない (つまり x 方向でも y 方向でもあり得る). そこで  $T = \infty$  において一つのイエス・ノー質問 ("y 軸に平行ですか?")をすることで T = 0 の平衡状態と同じ知識の不確定の程度を実現できる. もうちょっと具体的に言うと,  $T \to \infty$  で個々の双極子のミクロな状態を確定するには 4 つの可能性の中の一つを選ばなくてはいけないので 2 ビットの情報 (つまり 2 つのイエス・ノー質問) が要る.  $T \to 0$ の極限では双極子は y 軸を向いていてそのどちらか向きの状態にあるので 1 ビットの情報 (つまり 1 つのイエス・ノー質問) で十分である.  $\Delta S$  は丁度この必要な質問数の減少に対応している.

(4) エネルギーが決まったあとでもx軸あるいはy軸に沿って二つの状態が選べるのだから、 ただちに

$$w(N\epsilon) = \binom{M}{N} 2^M$$

であることが分かる.

もうちょっと一歩一歩やりたいなら以下のようなこともできる (が講師はこの路線を勧めない).  $n_1, n_2, n_3$  および  $n_4$  はそれぞれ +x, -x, +y および -y の方向を向いた双極子の数とする.  $N = n_1 + n_2$  (x 軸に平行) および  $M - N = n_3 + n_4$  (y 軸に平行) なので

$$w(N\epsilon) = \sum_{n_1=0}^{N} \sum_{n_3=0}^{M-N} \frac{M!}{n_1!(N-n_1)!n_3!(M-N-n_3)!}$$

だがこれを, まず (i) N 双極子を x に平行に選び, ついで (ii) + か – かの方向を選ぶことで

$$w(N\epsilon) = \binom{M}{N} \sum_{n_1=0}^{N} \sum_{n_3=0}^{M-N} \binom{N}{n_1} \binom{M-N}{n_3} = \binom{M}{N} 2^N 2^{M-N}$$

のように再編することができる. これは上に与えた答そのものだ. (5) Boltzmann の公式から

$$\frac{S}{M} = -k_B \left[ \frac{N}{M} \log \frac{N}{M} + \left( 1 - \frac{N}{M} \right) \log \left( 1 - \frac{N}{M} \right) \right] + k_B \log 2.$$

すでに述べたように、つぎの公式は憶えておくことを強く薦める:

$$\log \binom{M}{N} = -M \left[ \frac{N}{M} \log \frac{N}{M} + \left( 1 - \frac{N}{M} \right) \log \left( 1 - \frac{N}{M} \right) \right].$$

Gibbs の関係により

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{\epsilon} \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{k_B}{\epsilon} \log \frac{N}{M-N}$$

なので

$$N = \frac{M}{1 + e^{-\beta\epsilon}}$$

が得られる. これから N/M を求めて上で得たエントロピーの式に代入すると

$$\frac{S}{M} = -k_B \left[ \frac{N}{M} \log \frac{1}{1 + e^{-\beta\epsilon}} + \left( 1 - \frac{N}{M} \right) \log \left( \frac{e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}} \right) \right]$$
$$= k_B \left[ \frac{N}{M} \log(1 + e^{-\beta\epsilon}) + \left( 1 - \frac{N}{M} \right) \log(1 + e^{-\beta\epsilon}) \right] + k_B \log 2 - k_B \frac{e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}} \log \left( e^{-\beta\epsilon} \right)$$
$$= k_B \log(2 + 2e^{-\beta\epsilon}) + \frac{\epsilon}{T} \frac{e^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}}$$

が得られた.

12-2. (古典) 理想気体の化学ポテンシャルを求めたいとする.  $G = N\mu$  であることを知っているから統計力学を使って Gibbs の自由エネルギーを一発で求めることを考えよう.

$$-\frac{G}{T} = -\frac{A+PV}{T} = S - \frac{E}{T} - \frac{PV}{T}.$$

なので容易につぎの公式を推測することができる:

$$-\frac{G}{T} = k_B \log Y(T, P),$$

ただしここで '一般化された正準分配関数' Y は

$$Y(T,P) = \int dV Z(T,V,X) e^{-\beta PV} = \int dE dV w(E,V,CX) e^{-(E+PV)/k_B T}$$
  
=  $\int dE dV e^{[S(E)-E/T-PV/T]/k_B}$  (18.94)

で与えられる.

(1) 粒子質量が *m* の古典気体について *Y* を計算せよ. すでに求めてある正準分配関数 *Z* を 使っていい.

(2) Y から得た G (つまり統計力学から直接得られた G) が正準分配関数 Z と熱力学を使って
 計算した A + PV(G の定義) に一致することを確認せよ.

答.

(1)

$$Z = \frac{1}{N!} \left[ \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right]^N V^N$$

を使っていいと言うのだから

$$\int dV \frac{1}{N!} V^N e^{-\beta PV} = \frac{1}{N! (\beta P)^{N+1}} \int dx \, x^N e^{-x} = \frac{1}{N! (\beta P)^{N+1}} \Gamma(N+1) = \left(\frac{k_B T}{P}\right)^N.$$

よって、 $(N \ge N + 1$ の違いは無視した)

$$Y(T,P) = \left[ \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2} \frac{(k_B T)^{5/2}}{P} \right]^N.$$

(2) Y と Z を較べると

$$Y = \left(\frac{N!}{V^N}\right) Z \left(\frac{k_B T}{P}\right)^N = Z \left(\frac{N}{eV}\right)^N \left(\frac{k_B T}{P}\right)^N = Z \left(\frac{Nk_B T}{PV}\right)^N e^{-N}$$

が得られる. よって

$$G = -k_B T \log Y = -k_B T \log Z - Nk_B T \log \left(\frac{Nk_B T}{PV}\right) + Nk_B T$$

理想気体を考えているのだから $Nk_BT/PV = 1$ . したがって上の式は

$$G = A + Nk_BT = A + PV$$

を意味している.

ここではある特定のモデルを使ってこの関係を確かめたが,以下にざっと述べるようにしてごく一般的にこの関係を示すことができる(使っている論理はいつも同じ単純なものであることに注意)

$$\max_{V} \left[ Z(T, V, X) e^{-\beta PV} \right] \le Y = \int dV Z(T, V, X) e^{-\beta PV} \le cV \max_{V} \left[ Z(T, V, X) e^{-\beta PV} \right],$$

ただし, c は1のオーダの定数である (それを非常な安全を見越して N としてもいい).

12-3. 磁性体は磁化 M 一定条件下よりも磁界 H 一定条件下の方が調べやすい. そのときは 熱力学的な独立変数は E, M でなしに T, H である. よって, Helmholtz の自由エネルギー Aそのものでなく Gibbs の自由エネルギーの磁性体版  $\tilde{G} = A - HM^{251}$ を使うのが好都合であ る. すぐ分かるように,  $d\tilde{G} = -SdT - MdH$  である.

(1) H<sub>0</sub>を磁性体のハミルトニアンとする.この一般化された自由エネルギーを直接的に

$$\tilde{G} = -k_B T \log Q(T, H) \tag{18.95}$$

と与えるような適当な分配関数 Q を Z(T, M) を使って定義せよ. [言わなくてもいいだろう が, 12-2 はヒントなのだ. 符号には注意を払うように.]

(2) N 個の磁気双極子  $\mu_i$  の集まりを考える. この系の磁化は  $M = \sum \mu_i$  と書ける. 磁気双極 子は上か下を向くだけとしよう (よってその値は  $\pm \mu$  だけ). その方向 (z 軸としよう) は磁界 の方向でもあるとする. 磁気双極子の運動エネルギーを無視すると相互作用しない磁気双極 子の集合のハミルトニアンはただの 0 である.<sup>252</sup> Q を計算し磁化を T と H の関数として求 めよ.

 $<sup>^{251}</sup>$ 本来の Gibbs の自由エネルギーは G = A + PV であったことを思い起こそう. dE = TdS + HdM と dE = TdS - PdV を較べるといい. 基本的な Gibbs の関係は憶えておかなくてはいけない.

 $<sup>^{252}</sup>$ よく見る  $-H \sum \mu_i$  という項は、すでに例題 8-2 で見たように、磁気双極子と磁界を作る系のあいだに蓄えられたポテンシャルエネルギーである。多くの本と教師がこのあたりのことをすっきり分かってないので注意.

答.

(1)

$$-\frac{G}{T} = -\frac{A}{T} - \frac{HM}{T} = k_B \log \sum_M Z(T, M) e^{\beta HM}$$

**つまり**,

$$Q = \sum_{M} e^{-\beta(H_0 - HM)}.$$

と定義すれば

$$\tilde{G} = -k_B T \log Q$$

である.

しかし、われわれの場合系の内部エネルギー (あるいはハミルトニアン) は $H_0=0$ なのでZ(T,M)=w(0,M), すなわち

$$Q = \sum e^{\beta HM} = \sum_{\mu_i \in \{\mu, -\mu\}} e^{\beta H \sum_i \mu_i}$$

である. ここで和はすべてのミクロ状態について取る. (2)

$$Q = \sum_{M} e^{\beta HM} = \left(2\cosh\frac{H\mu}{k_BT}\right)^N$$

なので

$$\tilde{G} = -Nk_BT \log\left(2\cosh\frac{H\mu}{k_BT}\right).$$

この結果から

$$M = -\left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial H}\right)_T = N\mu \tanh \frac{H\mu}{k_B T}.$$

(3) ミクロ正準分配関数はw(0, M)である.  $N_+$ を上向き双極子の数としよう. そうすると,

$$w = \binom{N}{N_+}$$

なので

$$S = -k_B N \left[ \frac{N_+}{N} \log \frac{N_+}{N} + \left( 1 - \frac{N_+}{N} \right) \log \left( 1 - \frac{N_+}{N} \right) \right]$$

.

下向き双極子の数は  $N - N_+$  なので  $M = \mu(2N_+ - N)$  となり,  $N_+ = (M + \mu N)/2\mu$  と書ける. われわれの系については dS = -(H/T)dM なので ( $E \equiv 0$  であって変えることができないことに注意),

$$\frac{H}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_E = -\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial S}{\partial N_+}\right)_E = \frac{k_B}{2\mu} \log \frac{N_+/N}{1 - (N_+/N)},$$

つまり,

$$N_{+} = \frac{e^{2\beta\mu H}}{1 + e^{2\beta\mu H}} = \frac{N}{1 + e^{-2\beta\mu H}}.$$

こうして (一般化された) カノニカル分布によるのと同じ結果が得られた:

$$M = N\mu \frac{1 - e^{2\beta\mu H}}{1 + e^{2\beta\mu H}} = N\mu \tanh \frac{\mu H}{k_B T}.$$

どっちの計算が楽だったか?

## 第19講 古典理想気体と古典-量子対応

まとめ

\* 古典的な理想気体の分配関数を計算するとき気体粒子が区別できないとしなくてはならない.

\* 古典的流体系のカノニカル分配関数は

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\Gamma \, e^{-\beta H}.$$

\* 古典量子分配関数の対応関係は分配関数を最も自然に無次元化するためだと理解できないこともない.

\* カノニカル分布の方法を使ってエネルギー等分配の法則と古典的系の比熱を見る. 量子化 が絶対に必要であることが分かる.

キーワード

Gibbs パラドクス, 不可弁別性, Frenkel 欠陥, エネルギー等分配則

これだけは

\* 古典理想気体の分配関数を次元解析的に決めること.

\* 簡単な古典的平均をエネルギー等分配の法則を利用して計算できること.

\* 二原子分子の比熱がなぜ古典論が言うほどには大きくないことを説明できること.

理想気体では粒子間には相互作用がないのだから各粒子は密度を検知できない. その結果, 内部エネルギーは温度だけの関数のはずである: E = E(T). これは理想気体一般のよい定義 になっている.

第17講ではエネルギー一定の古典理想気体を量子力学的に扱った. これはエネルギーに 課せられている条件のためにそう簡単ではなかった. 前講のカノニカル分布を使う方法だと この制限がなくなるので,少なくともやってみた例では簡単になった. そこで,古典理想気体 をカノニカルアンサンブルの方法でもう一度やり直そう. 1粒子についてのカノニカル分配 関数を求めるとそれでほとんど話が終わりであるらしいことも見たのでまず1粒子の分配関 数を計算しよう. ここで一粒子についてのカノニカル分配関数 Z<sub>1</sub>を計算しよう. 第17 こ うの計算によれば各粒子は3次元自然数ベクトルで特徴付けられる固有状態を持ち,その固 有値は (17.20)で与えられたので

$$Z_1 = Tr e^{-\beta p^2/2m} = \sum_{n_x > 0, n_y > 0, n_z > 0} \exp(-\beta h^2 n^2/8mL^2)$$
(19.1)

$$= \int_{n_x > 0, n_y > 0, n_z > 0} \exp(-\beta h^2 n^2 / 8mL^2) d^3 n$$
(19.2)

238

$$= \frac{1}{8} \int_0^\infty 4\pi n^2 \exp(-\beta h^2 n^2 / 8mL^2) dn$$
(19.3)

結果は

$$Z_1(V) = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \tag{19.4}$$

だが、これを得るための(19.3)の積分は直交座標で計算するのが簡単だ:

$$Z_1(V) = V \frac{1}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{\infty} dk_x \, e^{-k_x^2 \hbar^2 / 2mk_B T} \int_{-\infty}^{\infty} dk_y \, e^{-k_y^2 \hbar^2 / 2mk_B T} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z \, e^{-k_z^2 \hbar^2 / 2mk_B T}$$
(19.5)

であり次の公式もすでに計算した:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \, e^{-ax^2} = \sqrt{\frac{\pi}{a}}.\tag{19.6}$$

こうして (19.4) がえられた:

$$Z_1(V) = V \frac{1}{8\pi^3} \left(\frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2} = V \left(\frac{1}{4\pi^2}\right)^{3/2} \left(\frac{8\pi^3 m k_B T}{\hbar^2}\right)^{3/2}.$$
 (19.7)

この結果で重要なことは $Z_1 \propto V$ だ.

ー粒子についての分配関数がわかったから (18.57) のあたりの議論によれば N 粒子系全体 の分配関数 Z は次のように書けそうである:

$$"Z = Z_1^N". (19.8)$$

これから

$$A(N,V) = -Nk_B T \log Z_1(V) \tag{19.9}$$

となる.

ここで体積 V かつ粒子数 N の寸分たがわない系を二つ用意する. それぞれの系の自由エネルギーは A(N, V) である. 次にこれら二つの系を合体して一つの体積 2V 粒子数 2N の系 にすれば, その自由エネルギーは A(2N, 2V) だが, 第4法則は

$$A(2N, 2V) = 2A(N, V). (19.10)$$

を要求する.

残念ながら, 簡単にチェックできるように (第 17 講 (17.14) に似た式になる), (19.9) はこの 関係を満たさない.  $Z_1 \propto V$  というのがその重要な関係なので  $Z_1 = cV$  と書くことにすると  $Z = (cV)^N$  であり, 確かに

$$\log(c2V)^{2N} = 2\log(cV)^N + \log 2^{2N} \neq 2\log(cV)^N$$
(19.11)

である. (19.8) は正しくないと結論せざるを得ない. これが有名な Gibbs パラドクスである. 第4法則は経験事実だから (19.8) には修正がいる. そこで N のある関数 f(N) を導入して

$$Z = f(N)Z_1^N = f(N)(cV)^N$$
(19.12)

と修正して見よう. 第4法則は(19.10)を要求するから

$$\log f(2N) + 2N \log(c2V) = 2 \log f(N) + 2N \log(cV).$$
(19.13)

つまり,

$$\log f(2N) + 2N \log 2 = 2 \log f(N), \tag{19.14}$$

書き換えると

$$f(N)^2 = 2^{2N} f(2N)$$
 (より一般には,  $f(N)^{\alpha} = \alpha^{\alpha N} f(\alpha N)$ ). (19.15)

この関数方程式の一般解は ( $\alpha = 1/N$  と置いてみよ; Stirling の公式 (N/e)<sup>N</sup>  $\approx N!$ を思い出 そう)

$$f(N) = \left(\frac{f(1)}{N}\right)^N \propto (N!)^{-1}$$
 (19.16)

となる. つまり, 熱力学は(重要でない数係数を捨てて書くと)

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N \tag{19.17}$$

であることを要求している.

こうして古典理想気体のカノニカル分配関数は

$$Z_{ideal} = \frac{V^{N}}{N!} \left(\frac{2\pi m k_{B}T}{h^{2}}\right)^{3N/2} = \left[\frac{Ve}{N} \left(\frac{2\pi m k_{B}T}{h^{2}}\right)^{3/2}\right]^{N}$$
(19.18)

と書かなくてはいけないことが分かった.

何で気体には1/N!が要って格子系には要らなかったのだろう?

前の講義で考えた格子系ではミクロ状態は各格子点の状態の組合わせが作る空間パタン-つーつだと考えられた.このとき各格子点に座っている粒子達はもちろん同じ化学種(や分 子)であるが格子点にいかにこれらが座っているかということは考えなかった.本当にこれ らがビー玉のようなものだったらその格子への並べ方もミクロ状態を区別することになるだ ろうが,そうでなかったと言うことはすでに粒子達は(組合わせ論的に)区別できないと仮定 されていたということなのだ.

気体系でもミクロ状態というのは(あとで学ぶように量子力学的には同一の粒子達はビー 玉達などと違って区別できないから)やはり粒子の位置と運動量ベクトルが作るパタン一つ 一つのことなのである(図 19.1 の (3) と (4) は別のミクロ状態である). ところが古典力学を



図 19.1: 左:前の講義で考えた格子系;右:気体の系.格子系ではミクロ状態は各格子点の状態が作る全体としてのパタンと考えられていた.(1)と(2)は異なった空間パタンとして区別できるミクロ状態である.実際に格子点に座っている粒子たちはすでに区別されていない.事情は気体でもそう変わらないのである.粒子の位置と運動ベクトルの作るパタンーつーつが個々のミクロ状態だと考えられる.(3)と(4)は異なったパタンとして区別できるミクロ状態である.どの玉がどの気体粒子に割り振られているなどということは問題にもされない.ところが,格子系の場合と違って,分配関数を書き下すときには粒子一つ一つが a,...,iのように区別可能だとして取り扱っているものだから,実はある単一のミクロ状態が粒子 N(図では 9)個の名前の付け方のせいだけで((5)と(6)はそのうちの2例) N!あることになってしまう.

使って気体を表現するには各粒子の変数を区別するために粒子に名前をつけないといけない. そこでパタンが同じでも名前の付け方が違う状態が別のミクロ状態の顔をして余計に数えら れてしまうことになる.図19.1に即すると、(5)や(6)のような配置はパタンとしてはともに (3)だから別のミクロ状態ではないのに別扱いされてしまう.粒子が*N*個あると名前の付け 方だけミクロ状態の数が*N*!倍されてしまう.そこでこれを補償するために1/*N*!を全体に掛 けるのだ.

整理しよう.正しいカノニカル分配関数を得るために一粒子に許される量子状態の数を 「正直に」数えると((19.4)参照) 1/h<sup>3</sup>の因子が現れて

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} \, e^{-p^2/2mk_B T}$$
(19.19)

となる. そこで N 粒子よりなる古典理想気体のカノニカル分配関数は  $d\Gamma = dq_1 dq_2 \cdots dq_N$  $dp_1 dp_2 \cdots dp_N$  を相体積要素として

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N$$
  
=  $\frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta \sum_i \boldsymbol{p}_i^2/2m}$  (19.20)

と書くことができる.

この式の相積分にかかっている因子は理想気体を考えて出したものだから、一般性はない

と諸君は思うかも知れない. しかし, 因子 1/N! は粒子の不可弁別性から来たので, 粒子がビー 玉のように区別できるとして記述した計算を補正するために特に理想気体でなくてもあるべ き因子だ. では *h*<sup>3N</sup> はどうか?

Zはlogの中に現れるからそれは無次元量であるべきである(そうでないと,たとえば 単位を取りかえるだけで自由エネルギーが大きく変わりうる).よって,次元が(作用)<sup>3N</sup> ([pq] =  $M(L/T)L = M(L/T)^2 \times T^{253}$ )であるような相積分の前にはその次元を相殺する因 子がかかっていなくてはならない.物理に出てきて作用の次元を持つ最も基本的な量はhで ある.この因子は理想気体独特の因子だとは思われないので $1/h^{3N}$ が普遍的な因子であると 考えるのは自然だろう.よって,古典流体系のカノニカル分配関数を次のように定義する:

$$Z = \frac{1}{h^{3N}N!} \int d\Gamma \ \mathrm{e}^{-\beta\mathcal{H}}.$$
 (19.21)

これは半古典近似 (semi-classical analysis) によって厳密に正当化できる.

上の計算では  $Z_1$ を量子力学的に得るためにややこしい計算をした.しかし,次元解析はほとんど同じ結果を与える.より正確に言うと分配関数にかかっている定数因子は自由エネルギーの原点をうまく取ることで無視していいので古典理想気体の正しい熱力学を次元解析だけで得ることができる.われわれの出発点は  $Z_1 \propto V$  である.これはきわめて自然である.これを無次元にするには体積の次元を持った別の量あるいは長さの次元を持った量があればいい.この問題にはどんな長さの次元を持った量がでてくるだろうか?系のさしわたし (箱の一辺の長さ L) はもちろん関係するがすでに  $V = L^3$  として使っている.実はもう一つ重要な長さの次元を持った量があるのだがそれはすでに論じている: de Broglie 波長  $\lambda \sim \sqrt{mk_BT/h^2}$ である.よって,

$$Z_1 \propto V/\lambda^3 = V \left(\frac{mk_BT}{h^2}\right)^{3/2}.$$
(19.22)

(19.4) と較べてみよ. もちろん, 1/h<sup>3</sup> は自然に出でてきている.

古典統計力学に基づくカノニカル分布から得られる一般的結果とその限界を見ておこう. ずっとまえに(第2講)気体運動論を使って、古典的な理想気体では各分子の運動エネルギー が平均としてすべてに平等に分配されていることを見た.つまり、

$$\left\langle \frac{1}{2}mv_x^2 \right\rangle = \frac{1}{2}k_BT. \tag{19.23}$$

ここでは、カノニカル分布の方法を使ってすべての古典的な系に成立し、上の公式を自然に導く一般的な定理を証明しておこう.

 $x_i$  および  $x_j$  は二つの勝手な正準座標の成分 (たとえば、粒子1の空間座標の x-成分と粒子

<sup>&</sup>lt;sup>253</sup>作用はエネルギー掛ける時間である. hv がエネルギーであることを思い起こそう.

2の運動量の z-成分) であるとする. 古典力学にしたがう系では一般に

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = k_B T \delta_{ij}$$
 (19.24)

が成立する. ここで平均はカノニカル分布についての平均である. これは確かに次のように 示すことができる:

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{Z} \int d\Gamma x_i \left[ -k_B T \frac{\partial}{\partial x_j} e^{-\beta H} \right],$$
 (19.25)

$$= -\frac{1}{Z}k_BTx_i e^{-\beta H} \bigg|_{|x|\to\infty} + \frac{1}{Z}k_BT \int d\Gamma \frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-\beta H}.$$
 (19.26)

ここで部分積分から出て来る第一項が消えなくてはならないから *H* は変数が大きくなるに つれて速やかに大きくならなくてはならないが、運動量についてはこれは明らか.より一般 に座標  $x_i, x_j$ の値が 0 から離れるに従ってハミルトニアンが代数的に (つまり  $\alpha$  を正の数と するとき  $|x_i|^{\alpha}$ のように) 大きくなっていくならば (19.24) が成立する.

この一般的公式から古典的な系については次のような(運動)エネルギーの等分配の法則 が直ちに導かれる(くり返した添字について和を取らない): *m* を粒子の質量として

$$\left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T, \tag{19.27}$$

あるいは *I<sub>i</sub>* を第 *i*-主慣性モーメント (慣性モーメントテンソルの第 *i*-固有値), *L<sub>i</sub>* を対応した 角運動量の成分として

$$\left\langle \frac{L_i^2}{2I_i} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \tag{19.28}$$

が得られる.

もしもある粒子の位置がバネ常数がkの調和ポテンシャルに支配されているとすると (つまり,  $U = kx^2/2$ ) 上の公式を使って

$$\left\langle \frac{kx^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T \tag{19.29}$$

を得る.

粒子の空間位置が非調和的なポテンシャル $U = kx^4$ に支配されているとしよう. ただし, kは正の定数とする. このときもポテンシャルエネルギーの期待値を上の一般公式をつかって

$$\left\langle x \frac{\partial U}{\partial x} \right\rangle = 4 \langle U \rangle = k_B T$$
 (19.30)

のように計算することができる.

244

古典力学では運動エネルギー K は (角) 運動量の二次形式なので<sup>254</sup>

$$\sum_{i} p_i \frac{\partial K}{\partial p_i} = 2K. \tag{19.31}$$

そこで、粒子の総数が N ならば運動量変数の総数は 3N だから

$$\langle K \rangle = \frac{3N}{2} k_B T \tag{19.32}$$

となる. もしも系が結合調和振動子系としてモデル化されるならば, その系のポテンシャル エネルギー U は粒子の位置座標 (の変位)の二次関数になる. よって, n<sub>v</sub> 個の独立な振動モー ドがあるならば, 上とまったく同じ考え方で

$$\langle U \rangle = \frac{n_v}{2} k_B T \tag{19.33}$$

が得られる.

以上の結果の直接的応用は多原子分子からなる理想気体の比熱の高温極限の計算である. ここで高温とは量子効果が無視できるという意味だが、実在する多原子分子気体でそのよう な近似が通用する場合はまずない(第 XX 講参照). 古典力学の範囲内での比熱の計算がいか に実際とかけはなれた結果を与えるかをみると量子効果の重要性が理解できる. 各分子が *M* 個の原子を含むものとしよう. 各分子の Hamilton 関数は

$$H = K_{CM} + K_{rot} + K_{vib} + U_{vib}$$
(19.34)

と書ける. ここで  $K_X$  は運動 X にともなった運動エネルギーである: CM は重心の運動; rot は重心の回りの回転; vib は振動を表す.  $U_{vib}$  は振動運動についてのポテンシャルエネルギー である. 分子内部の振動は調和振動であると考えるので  $U_{vib}$  は調和ポテンシャルであり, Hの各項はすべて二次形式である. よって内部エネルギー  $E = \langle H \rangle$  は各自由度を数えるだけ で計算できる. (角) 運動量座標の総数は一分子中の原子の数が M なので 3 次元世界では 3Mでなくてはならず, したがって

$$\langle K_{CM} + K_{rot} + K_{vib} \rangle = \frac{3}{2} M k_B T \tag{19.35}$$

であることが分かる.

そこであとは振動モードの数を数えさえすればいい.

 $^{254}$ 二次形式が $K=\sum_{i,j}A_{ij}p_ip_j$ の形なら

$$\sum_{k} p_k \frac{\partial}{\partial p_k} K = \sum_{k} p_k \sum_{i,j} A_{ij} (\delta_{ik} p_j + p_i \delta_{kj}) = \sum_{k} p_k \left( \sum_{j} A_{kj} p_j + \sum_{i} A_{ik} p_i \right) = 2K.$$

これは整次関数についての Euler の定理の例である.

直線的でなく曲がっている分子については並進の自由度が3,回転の自由度が3あるので 振動の自由度 (モードの総数) は3M - 6ある.よって, $\langle U_{vib} \rangle = (3M - 6)k_BT/2$ である.つ まり,線状でない分子の内部エネルギーは一分子当たり  $E = (3M - 3)k_BT$ であり,定積比熱 は1モルあたり, R を気体定数として,  $C_V = (3M - 3)R$ となる.

形がまっすぐの線状分子では並進自由度は 3 であるが、回転の自由度は 2 しかないので 振動モードの総数は 3M - 5 である.<sup>255</sup> よって、 $\langle U_{vib} \rangle = (3M - 5)k_BT/2$  であり、内部エ ネルギーは一分子当たり  $E = (3M - 5/2)k_BT$  となる.よって、1 モルあたりの定積比熱は  $C_V = (3M - 5/2)R$  となる.

こうして見積もった定積比熱が実際の分子気体の定積比熱よりも大幅に大きいというこ とは統計力学が定式化されてすぐよく知られた困難であり,量子力学以前には大きな問題で あった.

二原子分子 M = 2では上の議論に従えば  $C_V = (7/2)R$ であるが,通常の二原子分子気体では室温の近くで  $C_V = (5/2)R$ である. つまり,上の古典力学的見積もりより R だけ小さい. これは振動運動が室温付近では事実上凍結していてその運動およびポテンシャルエネルギーへの寄与 R/2 + R/2が消えてしまっているからである. 振動運動を励起するには熱浴は分子に大きなエネルギー (=振動エネルギー量子)を一度に支払わなくてはいけないが,低温ではそれが難しい. 古典力学ではこの大きなエネルギーを分割払いさせてくれるので,低温の熱浴でも振動を少しずつ励起していくことができるが,この世を実際に支配している量子力学はそれを許してくれない. そこで実際の比熱が小さくなってしまうのだ.

<sup>&</sup>lt;sup>255</sup>分子がまっすぐのとき,たとえば水分子と二酸化炭素分子を較べて,3番目の回転自由度が何に化けたのか 説明できるように.

13-1. 一つの内部自由度を持つ古典理想気体が一モルある. 個々の分子の内部自由度はつぎのハミルトニアンに支配されている:

$$H_{int} = \frac{1}{2}\mu p^2 + \frac{1}{4}\alpha q^4.$$
 (19.36)

ただし, μ および α は正の定数であり, p と q な内部自由度を記述する正準座標である.系の 全ハミルトニアンは各分子の重心の運動を記述するハミルトニアンとこの内部自由度のハミ ルトニアンの和からなる.

(1) *z<sub>i</sub>* を内部自由度についてのカノニカル分配関数とする:

$$z_i = \frac{1}{h} \int dp \int dq \, e^{-\beta H_{int}}.$$
(19.37)

この気体のカノニカル分配関数 Z を z<sub>i</sub> などを使って書き下せ. 今まで講義に出てきた結果は すべてコピーしてよい. 気体の温度は T, その体積は V, 個々の分子の質量は m とする.

(2) この気体の定積比熱を求めよ. [ヒント: 系全体のハミルトニアンを平均すると内部エネ ルギー *E* だったことを思い起こそう.]

(3) (19.37) を解析的に計算することは可能だが、おしまいには  $z_i$ の対数を取るのだから、必要なのは  $z_i \propto T^{\theta}$  と書いたときの指数  $\theta$  のみである.次元解析的に  $\theta$  をきめて、結果が (2) と一致あるいは矛盾しないことを確かめよ. [ ヒント:  $\beta\mu$  などの次元は何か.]

(4) この系の定圧比熱 *C<sub>P</sub>* を求めよ.

(5) 古典的には  $C_V$  は  $\alpha$  に依存しないが, 量子力学的にはそうではない. 温度が十分 T = 0 に 近い (あるいは  $\alpha$  がたいへん大きい) とき,  $C_V$  はどうなるだろうか?

#### 答.

(1)  $Z = Z_{ideal} z_i^N$ . つまり

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2} z_j^N.$$

(2) 並進運動の寄与は 3*RT*/2 である. *p* の寄与はまた一つの運動自由度についてのエネルギー であるからその寄与は *RT*/2. *q* からの寄与はエネルギー等配則からわかる:

$$\left\langle \alpha q \frac{\partial H}{\partial q} \right\rangle = \left\langle \alpha q^4 \right\rangle = k_B T$$

ということだからその寄与はRT/4. これら全部を足し合わせてこの系の内部エネルギーは

$$\langle H\rangle = \frac{3}{2}RT + \frac{1}{2}RT + \frac{1}{4}RT = \frac{9}{4}RT.$$

よって,  $C_V = 9R/4$ .

(3) p についての積分は p と同じ次元を持っている.  $[\beta \mu p^2] = 1$  なので,  $[p] = [\beta \mu]^{-1/2}$ . 同様 にして  $[q] = [\beta \alpha]^{-1/4}$ . よって

$$[hz_i] = [\beta \mu]^{-1/2} [\beta \alpha]^{-1/4}, \Rightarrow z_i \propto T^{3/4}.$$

これから 3R/4 が内部自由度からの寄与であることが分かる.上の結果と整合している.

(4) Mayer の関係から  $C_P = C_V + R = 13R/4$ .

(5) 内部運動はある種の振動のようなものだから基底状態とその次のレベルのあいだにエネ ルギーギャップがある.よって,低温では内部自由度の励起は難しくなる.そこで低温の極限 では $C_V$ は内部自由度がまったくない場合,つまり 3R/2 になってしまうだろう.

# 第20講 情報とエントロピー

### まとめ

\* エントロピー/情報についての Gibbs-Shannon の公式を学ぶ.

\* エントロピーは系の要素的事象 (ミクロ状態)を一つ選ぶのにどれだけの知識が必要である かを必要なイエス・ノー質問の数で定量する.

キーワード

(Gibbs-)Shannon の公式, 情報, ビット, サプライザル

これだけは

\* なぜ Shannon の公式が情報の量を量るもっともらしい式であるか説明できること.

エントロピーをもっと直感的に理解することを試みよう.すでに分子の配置を決めるのに 必要な質問の数とエントロピーに関係がありそうなことを簡単な例でみたが(第16,17講), それが一般的な話であることを今日は説明する.本講の目的は情報量という量に馴染むこ とである.

カノニカル分布を使うとエントロピーを次のようにあらわに計算できる:

$$TS = E - A = Tr H \frac{e^{-\beta H}}{Z} - (-k_B T \log Z).$$
(20.1)

 $H = -k_B T \log e^{-\beta H}$ なので

$$= k_B T \log Z - k_B T Tr \frac{e^{-\beta H}}{Z} \log e^{-\beta H}$$
(20.2)

$$= -k_B T Tr \frac{e^{-\beta H}}{Z} \log \frac{e^{-\beta H}}{Z}.$$
 (20.3)

つまり、カノニカル分布 (密度作用素)  $\rho = e^{-\beta H}/Z$  を使うと

$$S = -k_B T r \,\rho \log \rho \tag{20.4}$$

と書ける. その古典近似での表現

$$S = -k_B \int d\Gamma \,\rho \log \rho \tag{20.5}$$

は統計力学を基礎づけた Gibbs の有名な本に出て来る.

のちにまったく同じ公式が Shannon によって情報を定量化する式として提案されたので,

248

(20.5) はしばしば Shannon の公式と呼ばれる. 何でこの式が情報を定量するのに都合がよ いか理解することはエントロピーの理解の助けになる. そこで以下で Shannon の考え方を説 明する. Shannon は情報を定量化することを試みた.<sup>256</sup>(しかし情報とは何かというような質 問はしなかった.)

まずメッセージ (記号あるいは文字の列) の字数とそれが運ぶことのできる情報の量の 関係を一般的に考えよう. m 種類の異なった文字 (記号) をたくさんならべたメッセージで一 文字に平均的に担われている「情報」 $\eta(m)$  を定量しよう. ここで「情報」の意味は直感的常 識的に受け取っておくものとする. 各記号は平等に使われしかも各記号間に相関がないと仮 定する. このときは $\eta(m)$  はm の増加関数であるに違いない; もしも2種類の文字しか使え ないときは、たとえば一回のサイコロ投げの結果については {1,2,3} であるか {4,5,6} であ るかしか一文字では表現できないが、3種類の文字を使っていいなら {1,2}, {3,4} あるいは {5,6} であるかを一文字で表現する約束ができるので明らかに3種類の文字を使えるときの 方が2種類の場合よりより多くの(あるいは、より詳しい)「情報」が一文字で送れる.

ここでもう一組 n 種類からなる文字の組も同時に使ってメッセージを送ることにしよう. 以上 2 種類の文字を (漢字の偏と旁のように) ab と組み合わせたものを新たな一つの文字と 考えそれを使うことにするとこの複合文字ひとつあたりに送れる情報の量は, 複合文字が mn 種類だけ作れるから, η(mn) であるに違いない. しかし, 同じメッセージを初めに左半分の記 号だけ送り, 次いで右半分の記号だけ送ることで送信できる. どっちの方法を使おうと同じ 量の情報が送られるはずなので,<sup>257</sup>

$$\eta(mn) = \eta(m) + \eta(n) \tag{20.6}$$

でなくてはなるまい.  $\eta$ は増加関数なので, ある定数 c > 0 をとって

$$\eta(n) = c \log n \tag{20.7}$$

と考えられる. cの値は一文字あたりの情報の単位を決めることに相当するが、それはここに 出てきた対数の底を決めることと考えてもよい. 普通  $c = 1/\log 2$  (つまり,  $\eta(n) = \log_2 n$ ) と 決めて情報を ビット (bit) で測るという. 1 ビットは一つの Yes-No で答えられる質問 (すで にイエス・ノー質問と呼んできた) への解答から得られる情報の量であると解釈できる.

ここまですべての記号が平等に現れることを仮定してきたが,普通は文字の使い方にむらがあるだろう. そのような場合への (20.7)の最も自然な一般化は何か?  $\eta(n) = -\log_2(1/n)$ と書いてみる. 1/nは特定の記号の現れる確率と考えられる.  $-\log_2(1/n)$ は $-\log_2(ある文字)$ 

<sup>&</sup>lt;sup>256</sup> (《 情報理論の教科書 》) 英語では T. M. Cover and J. A. Thomas, *Elements of Information Theory* (Wiley, 1991) がいい. 日本語では甘利俊一「情報理論」(ちくま学芸文庫) がたいへんいい.

<sup>&</sup>lt;sup>257</sup>詳しく言うと,送った記号をどう組み合わせて解釈するかなどというルールも送っておかなくてはいけない.しかし,そのために必要なメッセージの長さは本文の長さとは無関係に一定なので十分長いメッセージを考えるときはこのオーバーヘッドは一文字あたりでは無視してよい.

の出現確率)の期待値と解釈できるのではないか.そうするとn文字それぞれの出現確率が $\{p_1, \dots, p_n\}$ で与えられる場合第i-記号に担われる情報は $-\log_2 p_i$ ビットでありその期待値として一文字平均情報量は

$$H(\{p_i\}) = -\sum_{i=1}^{n} p_i \log_2 p_i$$
(20.8)

と書くのが尤もらしい. これを Shannon の情報量の公式<sup>258</sup>という. Shannon は公式 (20.8) を 得たときこの量をどう名づけるのがいいか von Neumann に尋ねたそうである. von Neumann は 'エントロピー' と呼ぶのがいい, 誰もエントロピーを理解していないからいい名前だと言っ たとのことである.

上に出てきた量 –  $\log_2 p_i$  は記号 *i* のサプライザルと呼ばれることがある; 確率  $p_i$  の小さな 記号が現れると驚きは大きいだろう. その期待値が情報量である. Shannon の公式 (20.8) を 理解するにはサプライザルの公理的特徴付けを見るのが有益かも知れない. 確率 *p* で現れる 記号を実際に見たときの, あるいは確率 *p* で生じる現象に実際にであったときのわれわれの 驚きの程度 f(p) は次の三つの性質を満たすべきだろう:

(1) pの単調減少関数であるべきだ (より小さな p はより大きな驚きをもたらす).

(2) 非負.

(3) 加法的: f(pq) = f(p) + f(q).<sup>259</sup>

よって  $f(p) = -c \log p$  (c > 0)のみが可能な関数形である.加法性は何かまれな独立な事象が続いて起こったときのわれわれの驚きの程度を考えると自然だろう.

ここまでにエントロピーと情報の関係について二つのことを学んだ:

(i) エントロピーの変化  $\Delta S$  ( $\Delta S > 0$  のとき) は巨視的物体のミクロ状態を変化の前と同じ精度で指定するのに必要なイエス・ノー質問の数に関係している. 理想気体ではすべての粒子は独立なのでミクロ状態を決めるには各分子の状態を別々に決めなくてはいけない.<sup>260</sup> そこで気体のミクロ状態を決めるには分子の数に比例しただけの質問が要る:  $R \log 2$  が  $N_A$  ビットに対応する.

(ii) Gibbs-Shannon の公式: 巨視系のエントロピーの公式と文字列が表現しうる情報の量の 公式は同じ形をしている.

以上の二つを総合してエントロピーは系のミクロ状態を一義的に決めるのに必要な知識 あるいは情報の量であると結論してよいだろう.たとえば、もしも理想気体の体積が倍にな るとーモルあたり  $\Delta S = R \log 2$  である;もしも各分子が大きさが二倍になった箱の右半分に あるか左半分にあるか知ったならばそのあとでは体積が倍になる前に分子の状態を決めるの に必要であったのと同じ情報で以前と同じ精度で分子の状態が決められるに違いない.つま

<sup>&</sup>lt;sup>258</sup>これは無相関な (あるいは Bernoulli 的な) 情報源についての公式である. Shannon その人については S. W. Golomb et al., "Claude Elwood Shannon (1916-2002)," Notices AMS **49**, 8 (2002) 参照.

<sup>&</sup>lt;sup>259</sup>Weber-Fechner の法則を思い起こすこともできるかも知れない.

<sup>&</sup>lt;sup>260</sup>ここでは簡単のため粒子の不可弁別性は考えに入れない.

り,余計に必要になる知識 (右か左か) は一分子あたり一つのイエス・ノー質問で得られるから1 ビットである.確かにこれが1 モルあたり R log 2 だけのエントロピー変化に対応している. これは第16 講ですでに話したことだ.

図 20.1 にある粒子あるいはスピンの配置を見てみよう.



図 20.1: N (= 9) 個の粒子からなる系のミクロ状態の例. 左: 揃っている; 右: 乱雑な配置の一例.

もしミクロ状態がそろっていると(図 20.1 左), この理想的な例ではミクロ状態は 2 通りしか ないのでミクロ状態を一義的に指定するには一つの質問でいい: すべての粒子は緑か? では 右側の乱雑な状態はどうか? この場合マクロ状態に対応したミクロ状態はいろいろでありう る. 特定のミクロ状態を選り出すには N 個のイエス・ノー質問が必要である. つまり, N ビッ トの情報が必要になる.<sup>261</sup>

上の議論が示すように、*S*はマクロ状態で可能な(つまり、マクロ状態と整合した)ひとつ のミクロ状態を確定するのに必要な情報の量であると理解することができる. そこで*S*をマ クロ状態を微視的に見たときの乱雑さの尺度と解釈してよい.

物理化学ではエントロピーはしばしば eu (エントロピー単位 = cal/mol·K) で測られる. 1 eu = 0.726... ビット/分子であることを憶えておいて損しないだろう. エントロピーの単位 (たとえば J/K) と情報の単位ビットはかけはなれた大きさを持つ単位だという人がいる. し かしこれは単に物事を微視的に考えないためにすぎない. もしも各分子に右を向けと言いた いとすると必要なメッセージの数は (分子同士は特に気体などではほぼ独立に挙動してメッ セージのやりとりなどしないから) 分子の数に比例する. したがって, ビットで測ると巨大な 数字になる. たとえば, 普通の低分子の化学反応では反応によるエントロピーの変化は数 eu である. これは一分子あたりでは 0.7 掛けのビット数になり直感的にも理解できる大きさで もっともらしい.

公平なサイコロの出た目が何であるかを知るにはどれだけの情報がいるだろうか? log<sub>2</sub>6 ビットだろうと考えるのが尤もらしい.これはサイコロの状態のエントロピーである.出た 目は3かそれ以上であったと教えられたとしよう.この言明が担っている情報量はどれだけ だろうか?情報とはわれわれの無知の程度を減らしてくれる何かである.このメッセージを 知ったあとでもまだ4つの目が可能であるから、もう二つのイエス・ノー質問の答えを知ら

<sup>&</sup>lt;sup>261</sup>たとえ配置が乱雑でも、もしもマクロ状態が図右にあるような一つのミクロ状態に対応しているとすると、 そのミクロ状態を決定するための YES-NO で答えられる単一の質問が存在する:一番目が赤、二番目が緑、三 番目が緑、・・・ですか?こんな質問を誰も考えつきはしないと君たちが思うのももっともではあるが、われわれ の問題はそういう質問があるかないかである;図 20.1の左の場合でさえ「そろっている」ということを知らな いでそのものずばりの質問を考えることはできないだろう.

とは言え,諸君の不満は一様な系の無秩序な状態と乱雑な状態(たとえばガラスのような状態)の違いに光を 当ててくれる.

ないと目を確定できない. よって,  $\log_2 6 - \log_2 4 = \log_2(3/2) > 0$  がメッセージから得られた 情報に違いない.

もう少し例を見ておこう.

(1) 正の整数が与えられているとしよう. それは 1, 2, …, 9 のどれかで始まらなくてはいけ ない. すべてのゼロ以外の数字が平等に出るとしたとき, ある正の整数が 6 で始まっている と教えられたとするとこのメッセージの持つ情報量はいくらだろうか?

すべてのゼロでない9数字が平等に出るとするのだから初めの無知の程度(エントロピー) は  $\log_2 9 = 3.17$  ビットである.上のメッセージのあとでは答えに曖昧さは残っていない(つ まり,エントロピーはゼロ)ので,このメッセージは3.17 ビットを担っていたはずである.も ちろんこれは6のサプライザルそのものだ.

(2) 実際には、一番最初の数字は平等に分布していないことが知られている. 数字 D が一番 最初の数字として表れる確率はだいたい  $P_D = \log_{10}(1 + 1/D)$  である. この経験則の持って いる情報量はどのくらいだろう?

この法則を知ったあとでは、不確かさ (エントロピー) は  $-\sum_D P_D \log P_D = 2.88$  ビットである. よって 3.17 - 2.88 = 0.29 ビットがこの経験則の担う情報の量である.

(3) この経験則を知った上で,6 が実際に最初の数字だったと教えられたときこのメッセージのになっている情報量はいかほどだろうか?

この知識を得たあとには何の不確かさも残っていないので2.88ビットが答えである.

情報を定量化する話で記号列でメッセージを送ることを考えたが、そこに出てきた話と違っ て実際の文章では文字は統計的に独立ではない. その結果一文字が担う情報は独立な場合よ り通常はるかに少ない. これを英語の場合に見ておこう.<sup>262</sup>

もしも英語のアルファベト (+ 空白) が独立等確率に現れるとすると一記号の担う情報量 はいくらだろうか?(答え $\log_2(26+1) = 4.755$ ビット)しかし,実際の英語の文章では一文字 あたりの情報は1.3ビットくらいのものである.どうなっているのだろう?さらに,どうやっ たらこの情報量を見積もることができるだろうか.<sup>263</sup>

たぶん最も簡単な見積もり方は本まるごと一冊の文章を復元するのに必要な文字数を数えることである.つぎの小規模な例で、250字を推測するのに講師には~70字が必要だった.つまり一文字あたりの情報量は  $(7/25) \log_2(27) \simeq 1.33$  ビットということでこれは意外と悪くない値である:

\_\_\_\_born-a\_\_\_\_ Geo\_\_\_\_W\_\_\_\_i\_ty\_\_\_\_to\_\_\_\_r\_\_\_asc\_\_\_\_\_ He an\_the\_a\_\_stal\_\_\_\_def\_\_\_\_hu\_\_\_l\_\_as\_l\_\_\_\_i\_\_em\_\_\_\_\_ l\_\_\_(or\_ter\_\_\_\_\_l\_\_)---ev\_\_\_t\_\_\_\_pre\_\_\_\_\_med\_\_\_\_

<sup>&</sup>lt;sup>262</sup>T. M. Cover and R. C. King, "A convergent gambling estimate of the entropy of English," IEEE Trans. Info. Theory **24**, 413 (1978) がまとまったレビュー.

<sup>&</sup>lt;sup>263</sup>これと関係した面白い論文に D. Benedetto, E. Caglioti and V. Loreto, "Language tree and zipping," Phys. Rev. Lett. 88, 048702-1 (2002) がある.
\_\_\_\_\_th\_\_\_w\_\_\_\_cer\_\_\_\_\_sa\_\_\_<sup>m</sup>\_\_\_\_\_.<sup>264</sup> 英語力だけでなく一般常識も要るから簡 単ではないが友達同士でこういう実験をすると面白いだろう.

Shannonのエントロピーを最大にすることは最もバイアスの少ない確率分布を求めるこ とだと考えると、エントロピー最大原理は最も尤もらしい分布を与えてくれると期待するこ ととなる. たとえば、エネルギーの期待値を知っているという条件のもとで Gibbs-Shannon のエントロピーを最大にすれば '真の分布' が得られるだろう. これは Lagrange の未定乗数  $\beta$ と  $\lambda$  (後者は規格化条件を課すため)を使った次の量を最大にする変分問題になる:

$$-k_B \int p \log p \, d\Gamma - \beta \int p H d\Gamma - \lambda \int p \, d\Gamma.$$
(20.9)

これは確かに

$$p \propto e^{-\beta H} \tag{20.10}$$

を与える.

Shannon の公式は「何かを知っている」ということについてのほとんど逃れようのない論 理的思考の産物であるように見える.そうすると上のカノニカル分布の導出は,統計力学の 原理は根本的な概念分析から直接的に導かれると言っているように見える.そこで勇ましい 人々はこれこそが真の統計力学の基礎づけであると結論するに至った;力学など忘れてしま え.<sup>265</sup> これがいわゆる情報理論的な統計力学の導出である.

Jaynes にたぶらかされてはいけない. たとえわれわれから見て情報理論的エントロピーを 最大にすることが最も尤もらしい結果を与えるとしても,何で自然もこれが最も尤もらしい 結果であると受け入れなくてはならないのか? ここには論理の飛躍がある. この飛躍を埋め る最も自然な議論はわれわれ (あるいはわれわれの脳) が自然界で最も自然なことが最もあり そうなことだと思うように進化したから (あるいは選択されてきたから) であるというもので ある. 要するにわれわれの脳は等確率の原理の成立する世界で進化してきたのだ. つまり,情 報最大化の方法は論理的には循環しているのである;等確率の原理が暗黙の裡にすでに仮定 されている.

さらに、(20.5)をよく見ると、何かおかしいことに気づく. p は確率そのものではなく確率 密度であるから、それは座標変換のもとで不変ではない. その結果この公式自体座標変換の もとで不変ではない. しかしエントロピーの値が直交座標を取るか極座標を取るかで異なっ てしまうのは問題だろう.  $\log p$  と書かれている量は実は何かある別の確率密度 q をとって  $\log(p/q)$  と書かれるべきものなのである. もしもエントロピーの式が座標変換の下でも不変

<sup>&</sup>lt;sup>264</sup> "The born-again George W. Bush is typical of today's religious ascendancy. He, and they are stalwart defenders of human life, as long as it is embryonic life (or terminally ill life) even to the point of preventing medical research that would certainly save many lives." (R. Dawkins, *The God Delusion* (Houghton Mifflin 2006) p291.

<sup>&</sup>lt;sup>265</sup>この元祖はE. T. Jaynes, "Information theory and statistical mechanics," Phys. Rev. **106**, 620-630 (1959) であるようである.

254

$$S = -k_B \int d\Gamma \, p \log \frac{p}{q} \tag{20.11}$$

でなくてはならないのである.<sup>266</sup> qを決めなくては何も結論できない. そのためにはある統計原理が必要である.<sup>267</sup>

ここまでに 0.5 ビットなどという言明が出てきたがイエス・ノー質問の「半分の質問」と は何なのか? どうやったら半分の質問ができるか? ここに一個の赤いボールと 999 個の白い ボールがあるとしよう. すべてのボールの色を決定するためにいくつ質問しなくてはならな いか? エントロピーは 11.4. つまり,一つのボールの色を決めるのにはだいたい 0.01 のイエ ス・ノー質問が必要だ. もしもボールを 500 個ずつに分割しその一つについてすべて白かど うかという質問をしてみよう. もしもこたえが Yes なら 500 個のボールの色をすべて一つの 質問で決めたわけだ. この話から分かるようにボール一個あたりに必要な質問の数としては 0.01 などという数も充分に意味を持つのである.

情報とエントロピーについて直感的なことをまとめておこう. ミクロ状態の集合 Ω の中の ミクロ状態を一つ特定するのに必要な情報の量は平均として

$$\eta = -\sum_{\omega \in \Omega} p(\omega) \log p(\omega)$$
(20.12)

に比例する. 特に  $\log_2$  (つまり  $(1/\log 2) \log$ ) を選ぶとこれは情報の量を必要なイエス・ノー質 問の数で (ビットで) 測ったことになる.  $k_B \log$  を使うなら情報量を一分子当たりエネルギー 単位を使って熱力学エントロピーとして測ったことになる. Boltzmann の原理によれば *S* は ビットで測れば  $\log_2 w(E, X)$  となる. これはミクロ状態を一つ特定するのに必要な Yes-No で答えられる質問の数である. エントロピーが増える ( $\Delta S > 0$ ) ということは  $\Delta S$  に相当す るだけ余計に質問しないとミクロ状態が決まらない (もっと情報がいる) ということだから, 状態の「乱雑さ」が増えたということだ.

ここまで Shannon にしたがって, 情報量の意味を見てきた. これは確率や確率密度を使った「古典統計力学」的な式を使ってきたのだが, 今日の講義は, 量子力学的にエントロピーが

$$S = -k_B T r \rho \log \rho \tag{20.13}$$

 $<sup>^{266}</sup>$ これは実は *Kullback-Leibler* エントロピー (の符号を変えたもの) であり, その自然な意味は大偏差理論ではじめて理解できる.

<sup>&</sup>lt;sup>267</sup>離散確率を使った Shannon の公式でも等確率の原理がひそかに仮定されていることを強調しすぎること はない. たとえばサプライザルを考えて見よ. 何でそれは確率だけの関数でほかの文脈によることはないのか? それは世界が一様だからである. しかし, この一様性は論理的な結果などではなく経験事実である; 一様な分 布が最も尤もらしくなる世界での進化のおかげでそれが自然だと思うようにわれわれが生まれついているだけ である.

とかけるという話から始まった. von Neumann は実際にこれでもって量子力学的に情報を定 義した. 2,3,回にわたって量子力学的な統計力学への応用に至るまで情報と熱力学との関係 を考えていくことにする. 基本はすでに見た1分子あたりのエントロピーが直感的にビット に換算できるところにあることだけは間違いない.その上でもう一つ重要なことは「エント ロピー力」である. 14-1. ある学生は 〇× テストで正答確率が 95%のオール A の別のある学生の答をカンニン グすることにした.

(1) この学生は正しい答についてまったく見当が付いてないとする. では彼がカンニングして獲得する情報量は一問あたりどのくらいと期待できるか?

(2) このテストでは答が YES の問題のほうが NO の問題よりも 3 対 2 の比で多いということ が知れ渡っている. この学生がこれしか知らないときカンニングして獲得する情報量はどの くらいと期待できるか?

答.

(1) はじめこの学生は答について何の情報も持たないので彼の知識の状態はいわば0である, あるいは彼の無知の程度は問題あたり  $H_i = 1$  ビットである (つまり, 1 ビットの情報を知る ことで彼の知識のレベルは完全になる. 言いかえると最初の1 ビットの不確かさの程度がゼ ロになる). カンニングしたあと彼に残っている不確かさの程度 (無知の程度) はオール A の 学生の無知の程度と同じになる. それはつまり H(0.95) である:

 $H_f = H(0.95) = -(0.95 \log_2 0.95 + 0.05 \log_2 0.05) = 0.286$  Ľ $\nu$  ト.

よってカンニング学生の無知の程度は1 - 0.286 = 0.714ビットだけ減ることになる. これが 彼のカンニングの成果である.

(2) はじめのエントロピー(つまりはじめの無知の程度)は

 $H_i = -(3/5)\log_2(3/5) - (2/5)\log_2(2/5) = 0.971$ 

であり,  $H_f$  は (1) と同じなので 0.685 ビットが得られた情報である.

以上の問題で起こっていることは図 20.2 のように絵解きできる.



図 20.2: 知識の程度と無知の程度(あるいは'脳'の無秩序さ) 青い横棒は(1)の場合にこれからカンニングし ようとする学生の状態を示す; 赤い横棒はカンニングした学生のその後の状態を示す.1 ビットの無知は、この 場合、完全に無知な状態を示す.緑の横棒は(2)の場合のカンニング前の学生の知識の状態である.不確かさ(= エントロピー)の減少は知識(= 情報)の獲得である. 14-2. 酢酸の沸点は一気圧の下で 391 K であり蒸発熱 (= 蒸発の潜熱) は 23.7 kJ/mol である. (1) 蒸発によるエントロピーの増加はどのくらいか?

(2) 大雑把に言って、気体の中の一分子の状態を液体の中の一分子の状態と同じ程度の精密 さで記述したいとすればどのくらい余計にイエス・ノー質問をしなくてはならないか?

(3) エタノールの蒸発エントロピーはだいたい 110 J/K·mol である. これと (1) で得た酢酸の 対応する値が大きく違うことに気が付いただろう.これは(沸点近くでは)酢酸気体が(強い 水素結合のためにエタノールと違って)二量化して (CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> を作るためだといわれて いる.<sup>268</sup> 酢酸とエタノールの蒸発エントロピーの差はこの説明と整合的か? 君の意見をそれ を支持する議論とともに述べよ.

答.

(1) 蒸発によるエントロピーの変化は  $\Delta S = 23700/391 = 60.1 \text{ J/K·mol.}$ 

(2) これは一分子当たり $60.6 \times 0.17 = 10.3$ ビットにあたる、つまり、気化すると状態を規定 するには10程余計にイエス・ノー質問をしなくてはならないということだ.気体の体積は液 体に較べると酢酸ではほぼ200倍になる(いま考えている条件の下で) これは7か8ビット にあたるから粒子の位置を決めるのに必要な情報量の増加でおおよそはエントロピー増加が 説明できることが分かる

(3) エタノールの蒸発エントロピーは一分子当たり19ビットくらいにあたるので酢酸に較べ てエタノールでは倍も質問しないと気体中での分子の状態が決まらないことが分かる.もし も2分子がほぼ同じ動きをするならば、その一分子について知っていれば他方についても知っ ていることとなる、二量体を作っていれば作らない場合の半分の情報量で分子の状態が決め られるだろう.つまり酢酸の蒸発エントロピーがエタノールの蒸発エントロピーのほぼ半分 であることは酢酸の二量体生成と矛盾しない.

257

 $2^{68}$ 精密に言うと、テトラマーもある、平均して、気体中での並進運動単位は $105/60 \simeq 1.75$ 分子からなる、

258

# 第21講

まとめ

#### キーワード

これだけは

### 第22講 固体の比熱

まとめ

\*量子化は通常少しづつエネルギーを増やすことを禁じるので,量子効果は一般に比熱を小さくする.

\*固体の分散関係をきちんと取り入れるならば固体の熱的性質は量子化された調和振動子の 集まりとして理解できる。

\*  $T \rightarrow 0$  でエントロピーは変化しなくなる (第3法則).

キーワード

量子化された調和振動子,熱力学第3法則, Debye モデル, T<sup>3</sup>則, エネルギー等配則

これだけは

\*量子化するとなぜ比熱が小さくなるのか直感的に説明できること.

\*量子化された調和振動子の正準分配関数が計算できること.

\*極低温でのエントロピーの挙動が説明できること.

ここまで学んだ熱力学と統計力学をまとめておこう.物理では暗記することなどないと思ってはいけない.ここには暗記しておくべき公式を集める.記号の説明などは標準的なものを使うのでここには書かない.これらの公式は何でありどう使うのか例とともに説明できなくてはいけない(赤い公式あるいは定義式は特に憶えておくこと):

$$\Delta E = Q + W, \tag{22.1}$$

$$dS \ge \frac{1}{T_e} d'Q. \tag{22.2}$$

$$dE = TdS - PdV + \mu dN + \mathbf{B} \cdot d\mathbf{M} + \cdots.$$
(22.3)

$$A = E - TS, \ G = A + PV, \ H = E + PV.$$
 (22.4)

$$dH = TdS + VdP + \mu dN + \mathbf{B} \cdot d\mathbf{M} + \cdots .$$
(22.5)

$$dA = -SdT - PdV + \mu dN + \boldsymbol{B} \cdot d\boldsymbol{M} + \cdots$$
(22.6)

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN + \boldsymbol{B} \cdot d\boldsymbol{M} + \cdots .$$
(22.7)

$$\Delta A \le W. \tag{22.8}$$

$$S = k_B \log w(E, X). \tag{22.9}$$

$$A = -k_B T \log Z(T, X). \tag{22.10}$$

$$Z = \sum_{E} w(E, X) e^{-\beta E} = Tr \, e^{-\beta H} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma \, e^{-\beta H}.$$
 (22.11)

$$S = -k_B \int d\Gamma p \log p, \ H(p) = -\sum_i p_i \log p_i.$$
(22.12)

復習をかねて内部自由度のある理想気体をカノニカル形式で取り扱ってみよう.内部自由 度があるならば理想気体のハミルトニアンは二つの部分からなる:

$$H = H_0 + H_i. (22.13)$$

H<sub>0</sub>は並進運動のハミルトニアンであり

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2m} \boldsymbol{p}_i^2, \qquad (22.14)$$

そして *H<sub>i</sub>* は内部自由度の力学を支配するハミルトニアンでそれは各分子についてのハミルトニアン *h<sub>i</sub>* の和で書かれている:

$$H_i = \sum_{j=1}^{N} h_j.$$
 (22.15)

並進運動と内部自由度についての運動は相互作用することがないので力学的にも統計的にも 独立である.よって、カノニカル分配関数は単原子理想気体についての分配関数 *Z<sub>ideal</sub>* と内 部運動についての分配関数 *Z<sub>i</sub>* の積になる:

$$Z = Z_{ideal} Z_i. \tag{22.16}$$

内部自由度についての分配関数は各分子(の内部運動はお互いに没交渉なので)についての分 配関数に分解されて

$$Z_i = z^N \tag{22.17}$$

となる. ただし,

$$z = \sum e^{-\beta h} \tag{22.18}$$

である.この式の和は一つの分子の内部状態すべてについてとる.各分子を区別する添字は もう書かない.

気体分子の内部運動で重要なものに分子振動がある.二原子分子ならそれは一次元調和振動子でモデル化できる.よってそのハミルトニアンは

$$h = \frac{1}{2m}(p^2 + m^2\omega^2 q^2)$$
(22.19)

260

の形をしている.これを古典力学で扱ってはいけないことをすでに学んだが(第19講),どの くらいまずいことがおこるかまず古典近似で分配関数を計算しよう:

$$z = \frac{1}{h} \int dp dq \, e^{-\beta(p^2 + m^2 \omega^2 q^2)/2m} = \frac{1}{h} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \frac{2\pi}{m\omega^2 \beta}\right)^{1/2} = \frac{k_B T}{\hbar \omega}.$$
 (22.20)

これから

$$Z_i = \left(\frac{k_B T}{\hbar\omega}\right)^N \tag{22.21}$$

が得られる.

ここで、一次元の格子の各点にまったく同じ調和振動子が乗っていて互いに没交渉な場合 も分配関数はまったく同じであることに注意.(気体分子の不可弁別性をまともに扱わなくて いけいないという話は Z<sub>ideal</sub> の中の 1/N! ですでに考慮済みであることに注意.)

そこで、しばらく固体の話をしよう. N個の一次元調和振動子の集まりの内部エネルギーは

$$E = N \frac{\partial}{\partial \beta} \log(\beta \hbar \omega) = N/\beta = N k_B T$$
(22.22)

だから, エントロピーは

$$S = (E - A)/T = Nk_B + Nk_B \log(k_B T/\hbar\omega) = Nk_B \log T + \text{ const.}$$
(22.23)

と求まる. この結果は  $T \to 0$  の極限で  $S \searrow -\infty$  となるということを意味する. 直感的には これはきわめて考えにくい.  $T_0$ を十分低温だとしても  $S(T) - S(T_0) = Nk_B \log T/T_0 \gg 1$ と いうのだが,  $T_0$ の状態に較べていくらでもたくさん質問しないとミクロ状態が決まらないと いうようなことがあるだろうか?

ここでもう一つの熱力学の原理,第3法則を考えに入れよう.

Nernst は経験的に  $T \to 0$  の極限でエントロピーの変化が漸近的に生じなくなることを見いだした. エントロピーのすべての導関数が消える (Nernst の法則).  $T \to 0$  の極限ですべての比熱がゼロになる. そこで Nernst は  $T \to 0$  の極限でエントロピーは (他のいかなる熱力学変数にもよらない) 一定値になると考えた. のちに, Planck はこの一定値をゼロと置いて絶対エントロピーとした.

ここでは次の主張を熱力学の第三法則と呼ぶことにする.

エントロピーの可逆変化  $\Delta S$  は  $T \rightarrow 0$  の極限でゼロになる.

これは*T* = 0 でマクロ状態と整合的なミクロ状態を特定するに必要なイエス・ノー質問の数 は系の含む粒子数よりずっと小さいということだ.よって,上で計算した古典的結果はまっ たく経験事実と一致しないことがわかる. より現実的に N 個の原子からできている 3 次元結晶を考えよう.力学的自由度の総数は 3N である.平衡位置の周りの原子の小さな変位は調和振動であると考えられる.そこで結 晶を 3N 個の互いに独立な振動モードの (原子同士はつながっているのでいろんな振動数の) 調和振動子の集まりと考えることができる.よってカノニカル分配関数は各モードの分配関 数の積で与えられる.

各モードを古典論で扱うと(22.20)から

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} \frac{k_B T}{\hbar \omega_i} \tag{22.24}$$

となる. 系の内部エネルギーは古典論ではエネルギー等分配の法則から振動数とまったく関係なくなって

$$E = 3Nk_BT \tag{22.25}$$

になる.体積一定ならば振動数は変わらないだろうから定積比熱 Cv は

$$C_V = 3Nk_B \tag{22.26}$$

ともとまる. これは Dulong-Petit の法則として知られていて結晶の温度が充分に高ければ 成り立つが第三法則を破っている:  $T \rightarrow 0$ の極限で  $C_V \rightarrow 0$  にならない.

(22.23) と同様にして

$$S = 3Nk_B \log T + \text{ const.}$$
(22.27)

 $T \rightarrow 0$ の極限でエントロピーは  $-\infty$  に行き, 第三法則に反する.

 $T \to 0 \ \ c_V \searrow 0$ になるのは量子効果によるものと考えられる; エネルギーが量子化されると少しづつエネルギーを「支払う」ことができなくなる. T は一度に熱浴が支払えるエネルギー量の尺度なので低温になると振動を励起するのが難しくなる. Schottky型の比熱を思い起こそう: それはエネルギーギャップのために  $T \to 0$ の極限でゼロになる. ギャップにあたるエネルギーを熱浴あるいは環境が一時に支払えなくなるからだ.<sup>269</sup>

まず独立な一次元の量子的調和振動子が 3N 個ある系の統計力学を考えよう. 振動数が  $\nu$  (角振動数が  $\omega = 2\pi\nu$ )の単一の調和振動子を考えるとそのエネルギーレベルは

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{2} + n\right)\hbar\omega, \ n = 0, 1, 2, \cdots.$$
(22.28)

であり, 各レベルは縮退していない. そこで量子数 n を指定すると単一振動子のミクロ状態 が決まる. 単一振動子のカノニカル分配関数は

$$z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\beta\left(\frac{1}{2} + n\right)\hbar\omega\right]$$
(22.29)

<sup>&</sup>lt;sup>269</sup>Schottky 型比熱は高温でもゼロになるがその理由はさらに励起する自由度がないからである; いくらお金 持ちでも売り手がなければお金は支払えない.

と書ける.  $(1-x)^{-1} = 1 + x + x^2 + x^3 + \cdots$  (|x| < 1)を使うと

$$z = e^{-\beta\hbar\omega/2} (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-1} = \left(2\sinh\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)^{-1}$$
(22.30)

が得られる.

Einstein は3次元結晶を3N 個の同じ振動数の一次元振動子の集まりと解釈したので (Einstein モデルといわれる) その分配関数は上で計算した z を使って

$$Z = z^{3N} \tag{22.31}$$

となる. (22.31) から

$$A(N) = 3Nk_B T \log\left(2\sinh\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)$$
(22.32)

でありこれから

$$E = \frac{3}{2}N\hbar\omega \coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) = 3N\left(\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right)$$
(22.33)

が求まる.270 よって比熱は

$$C_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 \frac{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}}{(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}.$$
(22.34)

十分高温では ( $\hbar\omega/k_BT \ll 1$ ならば) 量子効果は問題にならないはずである. 期待通り (22.26) が得られる:

$$C_V \to 3Nk_B. \tag{22.35}$$

十分低温だと ( $\hbar\omega/k_BT \gg 1$  だと) (22.34) は

$$C_V \simeq 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 e^{-\beta\hbar\omega}$$
 (22.36)

で近似できる.たしかにT = 0で $C_V$ は消えて第三法則との矛盾はない.

しかし,上で得た*C<sub>V</sub>*は指数関数的にゼロに近づき経験則:

$$C_V \sim T^3 \tag{22.37}$$

と食い違っている. Schottky 型比熱ですでに知っているように, 基底状態と励起状態の間に エネルギーギャップ  $\varepsilon$  があるならば比熱は低温では  $\exp(-\beta\varepsilon)$  のように振る舞わざるを得な い. 経験則 (22.37) の意味していることは現実の結晶にはエネルギーギャップがないというこ とだ (このコースの終わりの方, 第 XX 講, でこの事実はある一般的な法則のあらわれである ことを学ぶ).

現実の結晶には図22.1に見るように振動数分布がある.



図 22.1: (15 原子からなる 1 次元格子の上の) 最低振動数のモード(上) と最高振動数のモード(下).

すべての振動モードが固体の低温比熱に意味をもつわけではない. 固体の弾性振動は大きく 分けて二つの分枝に分類される:光学モードと音響モードである (図 22.2).



図 22.2: 光学モードでは結晶の単位胞 (図中の小正方形) が互いに変位することはないが音響モードではそれ らがお互いにずれる. 低温比熱に効果を持つモードは励起するためのエネルギーがゼロに近いもののみである. つまり音響モードのみ考えればいい. そこで単位胞の数 × 3 が低温比熱に効くモードの総数である.

音響モードだけ考えればいい. その角振動数がωのモードの数を数えなくてはならない.

図 22.1 を見るとある一次元格子軸方向にそって可能な波長は  $\lambda = 2L, 2L/2, \dots, 2L/N,$ いいかえると許される波数は  $k = \pi/L, 2\pi/L, \dots, N\pi/L$  であることが分かる. 同じような 状況にはすでに出会っている: 理想気体を考えたときに取り扱った箱の中の自由粒子の de Broglie 波である.<sup>271</sup> 箱 V の中のモードの数と先の問題の固有値の数がまったく同じなので  $\omega \ge \omega + d\omega$  の間にあるモードの数を  $\mathcal{D}(\omega)$  と書くことにすると:

$$\int_{0}^{\omega} \mathcal{D}(\omega) d\omega = \frac{1}{h^{3}} \int d\mathbf{r} \int_{|\mathbf{p}| \le p(\omega)} d\mathbf{p}.$$
(22.38)

270

$$\coth \frac{x}{2} = \frac{e^{x/2} + e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = \frac{e^{x/2} - e^{-x/2} + 2e^{-x/2}}{e^{x/2} - e^{-x/2}} = 1 + \frac{2}{e^x - 1}$$

<sup>271</sup>違いは最高周波数が固体にはあるのに箱の中の気体にはないということだけである.

ただし,  $p(\omega) = \hbar k = \hbar \omega / c$  (分散関係) であり c は音速である. よって

$$\mathcal{D}(\omega) = \frac{V}{h^3} 4\pi p(\omega)^2 \frac{dp(\omega)}{d\omega} = 4\pi V \frac{\hbar^3}{h^3 c^3} \omega^2 = \frac{1}{2\pi^2} V \frac{\omega^2}{c^3}.$$
 (22.39)

実際の3次元結晶では音響モードに2つの横波と一つの縦波が可能なので上の答えに3を 掛けたものが答えである.前にやった古典気体のde Broglie 波との違いは次の2点である.  $\mathcal{D}(\omega) \propto \omega^2$ は固体が連続弾性体と見なせるような低周波振動にしか通用しない.さらに図22.1 にみるように角周波数には上限がある.そこで Debye は次のような近似を提案した (Debye モデル):

$$\mathcal{D}(\omega) = A\omega^2 \Theta(\omega_D - \omega). \tag{22.40}$$

ここで $\omega_D$ は Debye 切断周波数 (よい近似で物質定数と見なしていい) であり A は全モード の数が 3N に一致するように, つまり

$$\int_{0}^{\omega_{D}} \mathcal{D}(\omega) d\omega = 3N \tag{22.41}$$

を満たすように決める.  $A = 9N/\omega_D^3$ と決まる.

角周波数 ω の持つエネルギーの期待値は (22.33) だとすでに知っているので結晶の内部エ ネルギーは

$$E = \int d\omega \,\mathcal{D}(\omega) \left(\frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1}\right) \tag{22.42}$$

であり、また (22.34) から比熱は

$$C_V = k_B \int d\omega \,\mathcal{D}(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)^2 \frac{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega}}{(\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \tag{22.43}$$

と求まる. この積分は上限  $\omega_D$  を持っているが, 温度が低いときにはこれを  $\infty$  で置きかえて もほとんど積分の値は変わらない. よって低温では  $C_V$  は  $T^3$  のように振る舞う. 積分の次元 は  $[\omega]^5/T^2$  であり,  $[\hbar\omega/k_BT] = 1$  であることを知っているから  $[\omega] \propto T$  であり, したがって積 分は  $T^3$  に比例することが計算しないでも次元解析だけですぐ分かる.

 $\hbar\omega_D/k_B=\Theta_D~({\rm Debye}~{\it lag})$ を定義して(22.43)をきちんと書くと

$$C_V = 3Nk_B \times 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} dx \, \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$
(22.44)

であるが、低温では積分上限を∞にもっていって構わないので

$$C_V = 3Nk_B \times 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^\infty dx \, \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = 3Nk \cdot \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \tag{22.45}$$

と計算できる. 上の式に出てくる積分は

$$\int_0^\infty dx \, \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = \int_0^\infty dx \, x^4 e^{-x} \frac{1}{(1 - e^{-x})^2} = \int_0^\infty dx \, x^4 \sum_{n=0}^\infty \binom{-2}{n} e^{-(n+1)x}$$
(22.46)

$$= 4! \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = 4! \zeta(4)$$
(22.47)

と計算される.

## 第23講 偏微分の取り扱い方

まとめ

\* ゴムバンドの熱的性質の熱力学とミクロな描像を理解する.

\* 偏微分の復習.

\* 次の三つの基本的な規則ないしは公式を憶えていればヤコビアンの方法を完璧に使いこ なせる:

$$\frac{\partial(X,Y)}{\partial(A,B)} = -\frac{\partial(X,Y)}{\partial(B,A)} = \frac{\partial(Y,X)}{\partial(B,A)} = -\frac{\partial(Y,X)}{\partial(A,B)}$$
$$\frac{\partial(X,Y)}{\partial(Z,W)} = \frac{\partial(X,Y)}{\partial(A,B)} \frac{\partial(A,B)}{\partial(Z,W)}$$

および二つの共役量対  $(X, x) \geq (Y, y)$  についての Maxwell の関係:

$$\frac{\partial(X,x)}{\partial(y,Y)} = 1$$

\*ゴムバンドの統計熱力学が理解できれば断熱冷却のからくりが理解できる.

キーワード

エントロピー弾性, Maxwellの関係, 断熱冷却, 断熱消磁.

これだけは

\* ヤコビアンの方法が使いこなせること.

\* ゴム弾性が直感的に分かること; いろいろな偏微分係数の符号が論証できるとともに直感的に説明できること.

\* 断熱消磁を説明できること.

輪ゴムを使って準静的断熱過程についてのちょっとした実験をしよう.(アスパラガスやブ ロッコリなどを束ねるのに使われる)幅広の輪ゴムを用意する.温度センサーとしては君の 唇を使う.まずはじめに何もするまえに輪ゴムを唇に軽く当ててみよう.それは室温のはず だから少し冷たく感じるはずだ.次に図23.1にあるように輪ゴムの小部分の両側(×のとこ ろ)をしっかり親指と人差し指の間にはさんで両手で持ち急に強く引き延ばす.

そのあとすぐに引き延ばした部分を唇に当ててその温度を調べよう. 温かくなっているはず だ. ゴムの長さを L と書くと

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S > 0 \tag{23.1}$$

266



図 23.1: 輪ゴムの断熱準静的伸張を実現するために輪ゴムの小部分の両側 (× のところ) をしっかり親指と人 差し指の間にはさんで局所的に急に強く引き延ばす. 古い輪ゴムや傷の入った輪ゴムは避けること. 唇近くで 切れるとかなり痛い目にあうかもしれないので注意.

を実験的に確かめたわけだ.<sup>272</sup>輪ゴムについての Gibbs の関係は,引き延ばすのに必要な力(の引き延ばされる部分に平行な成分)を F と書くと

$$dE = TdS + FdL \tag{23.2}$$

と書ける. 今実行した過程は可逆的かつ断熱的だから S が一定に保たれる. 君ができるだけ 急にゴムを伸ばしても変位を引き起こすスピードは分子運動のスピードに較べればたかが知 れているのでゴムを作っている分子から見れば十分ゆっくり変形が生じるのでありほとんど 準静的な可逆な過程である. 他方, 熱伝導での温度変化はすぐに起こらないので輪ゴムの温 度が変化してもそれがすぐに室温と同じになってしまわず, 短期間の引き延ばしの間輪ゴム は事実上断熱条件下に置かれていると考えていい. よって, S が事実上一定になっていると 考えていいのである.

まずはじめにわれわれが今観察した巨視的事実をミクロに理解することを試みよう. 輪ゴ ムは無数のポリマー(分子でできた鎖)の束でできている. その中の一本の分子鎖をとりだそう. それは熱運動のために激しくくねりまわっている(図 23.2a).



図 23.2: a: 一本のポリマー鎖のある瞬間の形. b: ポリマー-子供対応. 温度はいかに子供たちが元気よく動き 回っているかに対応する. この動きには走りまわる運動だけでなく '各人の体を震わせる' 動きも含まれる. こ の図は斎藤信彦, "高分子物理学"(裳華房, 1967) にもとづく(この本によればおおもとは坂井卓三教授の講義に よる). 分子鎖の配座の多様性によるエントロピーは子供たちが容易に手をつないだまま駆け回れる範囲の広さ に単調に関係しているが, それは旗の間の距離が大きくなると小さくなっていく.

ゴムを引き伸ばすことは図 23.2bの旗の間の距離を大きくすることに対応している. 鎖が 切れなければ,動き回れる空間範囲は狭まっていくので余った元気のはけ口は体をくねらせ

<sup>&</sup>lt;sup>272</sup>少し先に書いてあるように、断熱可逆変化が近似的に生じていて、したがってエントロピーは一定. T を長さ L とエントロピーの関数と考えるとここに出てきた偏微分が数学的に意味のあるものであることがわかる.

る (運動量空間で動く範囲を増やす) しかない, というわけで温度が上がる. それなら温度 T 一定の下でポリマーを引き延ばすとエントロピーは下がりそうだ:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T < 0. \tag{23.3}$$

われわれの観察事実 (23.1) からこれを示すことができるか? できる. しかし, そのために, 偏微分係数の系統的な取り扱い方を知っておくのが得策である.

その前にポリマー鎖の系を統計力学的に理解することを試みよう. 簡単のためにポリマー 鎖は x-軸に沿っているものとする (図 23.3).



図 23.3: 図が混み合うのを避けるために垂直方向に広げてある. モノマーは + か - の方向を取り得るのみと する. 左右向きのモノマーの数を  $N_{\pm}$  ( $N_{+} + N_{-} = N$ ) と表すとそれを使って配座の数を数えることができる. 分子鎖は自由に折れ曲がるとする, つまり, 配座を変えるためのエネルギーコストはない(こ れは理想気体とまったく同じ仮定である). そこでこの自由折れ曲がりポリマーのハミルトニ アンは, 分子運動の運動エネルギー K のみからなる. いずれにせよ鎖の配座とは無関係であ る. そこでこの系の Gibbs の関係は, 今までと同様に L で分子の差しわたしを表し, 分子鎖を 引き延ばすのに要る力を F と書くと,

$$dE = TdS + FdL \tag{23.4}$$

であるが,内部エネルギー E は温度にしかよらないことに注意 (分子の形によらないから). 内部エネルギーが L によらないとなるとゴムを引っ張ったときにした仕事はどこに行って しまったのだろう?それはゴムの温度の上昇による内部エネルギーの増加と手と輪ゴムの関 係の中に (ポテンシャルエネルギーとして) 蓄えられているのである.<sup>273</sup>

Boltzmann の原理を使うと容易に理想ゴムのエントロピー (の長さによる部分) を計算で きる. 図の説明にしたがって  $N_{\pm}$ を  $N_{+} + N_{-} = N \ge N_{+} - N_{-} = X \equiv L/\ell$  ( $\ell$  はモノマーの 長さ) を満たすように導入しよう:

$$N_{\pm} = \frac{1}{2}(N \pm X). \tag{23.5}$$

<sup>&</sup>lt;sup>273</sup>事情は理想気体の場合と完全に並行である.理想気体の場合,体積仕事は温度の上昇と系と圧力を作っている装置の関係の中に蓄えられている.

エントロピーの計算はSchottky型の比熱の計算とまったく同じ問題であることに気が付こう.

$$w(X) = \binom{N}{N_+} \tag{23.6}$$

だから直ちに

$$S = -Nk_{B} \left[ \frac{N_{+}}{N} \log \frac{N_{+}}{N} + \frac{N_{-}}{N} \log \frac{N_{-}}{N} \right].$$
(23.7)

つまり

$$S = -Nk_B \left[ \frac{N+X}{2N} \log \frac{N+X}{2N} + \frac{N-X}{2N} \log \frac{N-X}{2N} \right].$$
 (23.8)

であることが分かる. Gibbs の関係式を使って ( $\ell X = L$  に注意)

$$F = -\frac{T}{\ell} \left( \frac{\partial S}{\partial X} \right) = \frac{k_B T}{2\ell} \log \frac{N+X}{N-X}$$
(23.9)

が得られる. これから

$$L = N\ell \tanh(\beta\ell F), \tag{23.10}$$

あるいは, x が小さいときは  $tanh x \simeq x$  なので, 延びが小さいときは Hooke の法則が得られる:

$$F = (k_B T / N \ell^2) L. (23.11)$$

つまり、 ばね定数はポリマーの平均自乗末端間距離  $\langle R^2 \rangle = N \ell^2$  を使って  $k_B T / \langle R^2 \rangle$  と書ける ことが分かった.

こうして求めたエントロピーを使ってわれわれが経験した事実を説明できるだろうか? こ れだけではだめである. (23.8) は, もしも L が一定なら (温度一定のとき) S も一定だと言っ ている. 分子に許されている配座の数は L で決まっているのだからそれは当然だ. 熱運動の 効果が要るのである. もちろん, エントロピーには温度に依存する部分があるはずである. 理 想ポリマーでは理想気体と同じく内部エネルギーは運動エネルギーすなわち温度で決まって いるので E にのみ依存する項  $S_e$  を付け足して

$$S = Nk_B \left[ \frac{N+X}{2N} \log \frac{N+X}{2N} + \frac{N-X}{2N} \log \frac{N-X}{2N} \right] + S_e(E)$$
(23.12)

となるだろう.<sup>274</sup> エントロピーが配座あるいは L にのみよる部分と E あるいは温度のみによる部分の和で書けるゴムを理想ゴム (ideal rubber) という. そう言えば, エントロピーが体積 にのみよる部分と内部エネルギーのみによる部分の和で書ける気体を理想気体というのだった.

S<sub>e</sub>の形を仮定したり、あるいはもっと具体的なモデルを考えることでもちろんもっと詳し 274理想気体のエントロピーもまったく同じ構造を持っていたことを思いだそう. いことが分かるようになるが、ある偏微分係数が正か負かというような一般的な定性的質問 に答えるには詳細が必要なわけはなく熱力学が完全に一般的な答えを与えてくれる.ただし、 熱力学を使いこなすには偏微分を効率よく取り扱うテクニックを身につけておくのが得策で ある.そこでまず偏微分の復習から始めよう.

偏微分係数の定義を書こう. 2 変数関数 f = f(x, y) を考えると偏微分係数は次のように定義できる:

$$\frac{\partial f}{\partial x} \equiv f_x(x,y) = \lim_{\delta x \to 0} \frac{f(x+\delta x,y) - f(x,y)}{\delta x},\tag{23.13}$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} \equiv f_y(x,y) = \lim_{\delta y \to 0} \frac{f(x,y+\delta y) - f(x,y)}{\delta y}.$$
(23.14)

偏微分はしかしなかなか単純でない. たとえば,  $\partial f/\partial x \ge \partial f/\partial y$  がある点で存在するからと言って, f がその点で連続かというとその保証がない. 熱力学に出て来る関数はたいていもっと素直なので (E はS と仕事座標の関数としては一階連続微分可能である), もっと強い微分可能性を考えた方が好都合である.

fをいくつかの変数  $x = (x_1, \dots, x_n)$ の関数とする. fをベクトル xの関数と考えていい.  $x \rightarrow x + \delta x$ と変数を変えたときの関数の線形応答 ( $\delta x$ に線形に依存する fの変化)を知りたい:

$$\delta f(\boldsymbol{x}) = f(\boldsymbol{x} + \delta \boldsymbol{x}) - f(\boldsymbol{x}) = Df(\boldsymbol{x})d\boldsymbol{x} + o[\delta \boldsymbol{x}].$$
(23.15)

ここでoは  $\delta x \to 0$  とするとき  $\|\delta x\|$  よりも速く消えていく量 (高次項)を表す. さらに Dfは線形作用素<sup>275</sup>であって

$$Df(\boldsymbol{x})d\boldsymbol{x} = \sum_{i} \frac{\partial f}{\partial x_{i}} dx_{i}$$
 (23.16)

のように書くことができる. もっとはっきり書くと, n 変数関数 f が (全) 微分可能といえば,  $\epsilon$  を勝手な微小 n 次元ベクトルとするとき

$$f(\boldsymbol{x} + \boldsymbol{e}) - f(\boldsymbol{x}) = Df(\boldsymbol{x}) \cdot \boldsymbol{e} + o[|\boldsymbol{e}|]$$
(23.17)

が成り立つということである. 多変数関数が(ただ単に)微分可能といえば通常この意味であり,ただの各座標方向への偏微分可能性を意味するわけではない. 2 変数しかない場合は

$$Df(x,y)(dx,dy) = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy.$$
(23.18)

$$L(\alpha f + \beta g) = \alpha L f + \beta L g$$

が成り立つということである.

 $<sup>^{275}</sup>$ 前に出てきたけれど… ある関数の集合 F の上で定義された線形作用素 L とは F から別のベクトル空間への写像で任意に  $f,g \in F$  と二つの数  $\alpha, \beta$  をとるとき

 $f(x + \delta x, y + \delta y) - f(x, y)$  をよく見よう. (x, y) から  $(x + \delta x, y + \delta y)$  に行くには先に  $\delta x$  踏 み出すかあるいは  $\delta y$  を先にするか二通りある:

$$f(x + \delta x, y + \delta y) - f(x, y) = f(x + \delta x, y + \delta y) - f(x + \delta x, y) + f(x + \delta x, y) - f(x, y)$$
$$= f_y(x + \delta x, y)\delta y + f_x(x, y)\delta x, \qquad (23.19)$$

$$f(x + \delta x, y + \delta y) - f(x, y) = f(x + \delta x, y + \delta y) - f(x, y + \delta y) + f(x, y + \delta y) - f(x, y)$$
  
=  $f_x(x, y + \delta y)\delta x + f_y(x, y)\delta y.$  (23.20)

この二つの式の差は

 $[f_y(x+\delta x,y) - f_y(x,y)]\delta y - [f_x(x,y+\delta y) - f_x(x,y)]\delta x = [f_{xy}(x,y) - f_{yx}(x,y)]\delta x\delta y \quad (23.21)$ 

であるがfのxy-面上のグラフが二階微分可能ならこれは消えるはずである.<sup>276</sup> つまり,

$$f_{xy} = f_{yx}.\tag{23.22}$$

たとえば、輪ゴムの場合はdE = TdS + FdLだったから

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_L.$$
(23.23)

このような関係は一般に Maxwell の関係と熱力学では呼ばれる.

偏微分の表記法についての注意

数学では多変数関数を表現するときその独立変数もきちんと決まっていて f = f(x, y)のように書くので、偏微分  $\partial f / \partial x$  といえば x 以外の独立変数 y を固定して偏微分することを意味する. そこでわざわざ

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \tag{23.24}$$

のように括弧の外に固定する変数を指定することはない. だが f はひょっとするとその y 依存性は  $x \ge y$  の関数  $\alpha = \alpha(x, y)$  にもっと直接的に依存して  $f = g(x \ \alpha(x, y))$  とい う形に書くほうが都合がよく, f の x についての偏微分も  $\alpha$  を止めた条件のもとで考え るほうがいいかもしれない. 数学では別の関数記号 g を用意して  $f = g(x, \alpha)$  と書くの で  $\partial g/\partial x$  と書いて量 f の  $\alpha$  を固定したときの x による偏微分を表現する.

熱力学では $\partial g/\partial x$ を $(\partial f/\partial x)_{\alpha}$ と表記する. fを物理量と理解し数学的な関数記号と は解釈しないのである. その代わり固定する  $\alpha$ を明示してこの偏微分は量 fを x と  $\alpha$ の関数と解釈した場合の x での偏微分だと宣言することで gのような新たな記号の導

<sup>&</sup>lt;sup>276</sup>数学的にはもう少し用心深い表現がのぞましいが、ここではこの程度の直感的な表現にしておく.

入を避けるのが慣例である.

そこで、今まで見てきたように (例えばすぐ上の (23.23)) ほとんど必ず何を固定する かが明示されている. その代わり、何が独立変数と理解されているかふつう明示されない. 同じ温度 T と書かれても場合場合で独立変数が異なりうる. (23.23) の左辺では L と S の関数とみなされているが、だが長さを固定して力を増加した時の温度変化  $(\partial T/\partial L)_F$  という量も考えられる. この場合は T は L と F の関数とみなされている. F はそれ自体 が例えば L と S の関数であり、上に出てきた  $\alpha$  に相当している. (関連した章末問題を 作るべき). この二つの場合の T は独立変数の取り方が違うから数学的には別の関数な のだが (したがって、数学的には別の記号を使うべきだが)、熱力学の文脈ではともに系の温度であって同じ状態については (独立変数の値は違うだろうが)数値的には常に一致するので、物理量としての同一性をはるかに尊重して同じ記号を使うのである. もち ろん一般の場合何を固定するかに偏微分の値は依存する. 定積比熱  $C_V = T(\partial S/\partial T)_V$  と定圧比熱  $C_P = T(\partial S/\partial T)_P$  の違いは好例だった.

たくさん出て来る偏微分係数をうまく処理するにはヤコビアンの方法を使うのが賢い.教 えない熱力学のコースがあるらしいが憶えるのは容易使うのも容易だから学習しない手はな い.<sup>277</sup> 特にヤコビアンを使って書いた Maxwellの関係式 (23.41) を利用すると計算はバカチョ ンになる.

独立変数がx, y二つの場合, X およびY をそれらの関数として, ヤコビアンは次の行列式 で定義される:

$$\frac{\partial(X,Y)}{\partial(x,y)} \equiv \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial Y}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x.$$
(23.25)

これから,特に

$$\frac{\partial(X,y)}{\partial(x,y)} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \tag{23.26}$$

であるが, 偏微分とのこの関係こそがヤコビアン技法の出発点である. もちろん,<sup>278</sup>

$$\frac{\partial(X,Y)}{\partial(X,Y)} = 1. \tag{23.27}$$

憶えなければいけない公式は二つか三つでありしかもたいへん憶えやすい.まずはじめは 行列式の定義そのものから来る符号についてのルールである:

$$\frac{\partial(X,Y)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(X,Y)}{\partial(y,x)} = \frac{\partial(Y,X)}{\partial(y,x)} = -\frac{\partial(Y,X)}{\partial(x,y)}.$$
(23.28)

272

<sup>&</sup>lt;sup>277</sup>数学的に厳密に言うといろいろ危なっかしいと言う人もあるが熱力学での機械的使用法で論理的に足を踏 み外す可能性は計算が完全に形式的なだけあって事実上ありえない.

<sup>&</sup>lt;sup>278</sup>このときは X,Y が独立変数だと考えている. ヤコビアンの分子にあたるところに現れる文字は従属変数を 表し, 階下に現れる文字がすべての独立変数を表す.

これも行列式の定義そのものに由来するが c を定数とするとき

$$\frac{\partial(cX,Y)}{\partial(x,y)} = c\frac{\partial(X,Y)}{\partial(x,y)}.$$
(23.29)

もしも $X \ge Y$ が $a \ge b$ の関数であり, $a \ge b$ は $x \ge y$ の関数だとする. このとき次のよう な掛け算が成立する:

$$\frac{\partial(X,Y)}{\partial(a,b)}\frac{\partial(a,b)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(X,Y)}{\partial(x,y)}.$$
(23.30)

これは実は変装した連鎖律である:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{y} = \left(\frac{\partial X}{\partial a}\right)_{b} \left(\frac{\partial a}{\partial x}\right)_{y} + \left(\frac{\partial X}{\partial b}\right)_{a} \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_{y}, \qquad (23.31)$$

などなど. これらの関係を使って (23.30) を確かめてみよう (det(AB) = (detA)(detB) は知っているだろう).

(23.30)の有用性は明らかだろう;解析が代数になった! $\partial(A, B)$ をあたかもタダの数のように扱って分母分子を払っていい:形式的に次の計算が許される.<sup>279</sup> はじめに '分数'を分母と分子の掛け算に分解する.つぎに都合のいい上下が同じ a/a型の因子を放り込む:

$$\frac{\partial(X,Y)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(X,Y)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(X,Y)}{\partial(A,B)} \frac{\partial(A,B)}{\partial(x,y)}.$$
(23.32)

(23.30)から直ちに

$$\frac{\partial(X,Y)}{\partial(A,B)} = 1 \left/ \frac{\partial(A,B)}{\partial(X,Y)} \right. \tag{23.33}$$

がわかる. 特に<sup>280</sup>

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y = 1 \left/ \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_Y.$$
(23.34)

例: ゴムについて

$$\left(\frac{\partial L}{\partial S}\right)_{F} = \frac{\partial(L,F)}{\partial(S,F)} = \frac{\partial(L,F)}{\partial(T,F)}\frac{\partial(T,F)}{\partial(S,F)} = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{F} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{F}$$
(23.35)

となるがこれはさらに

$$\left(\frac{\partial L}{\partial S}\right)_{F} = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{F} \left/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{F} = T \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{F} \left/ C_{F} \right.$$
(23.36)

と書き換えられる. ここで  $C_F$  は力を一定にした条件のもとでの熱容量である. これはつぎ のようにして導かれる: 熱とエントロピーの関係 (Clausius の等式) から d'Q = TdS なので,

<sup>&</sup>lt;sup>279</sup>実践的な熱力学では最大限に形式的計算をやってまずまちがうことはない.

<sup>&</sup>lt;sup>280</sup>数学的にきちんというと、 左辺では  $X \ge Y$  は  $x \ge y$  の関数とみなされ、 Y = Y(x, y) が一定という条件が 課されている. 他方右辺では、  $x \ge y$  が  $X \ge Y$  の関数とされ、 Y が一定という条件が課されている.

これを F 一定条件下で T で微分すると, F 一定条件下での熱容量がでるはずである. 一般に, ある量 X 一定条件下の熱容量はいつでも

$$C_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X \tag{23.37}$$

と書くことができる. あとで系の熱力学的安定性から何が結論されるか学ぶが, その重要な -つが $C_X \ge 0$ である (通常正確定). そうでなかったら世界がどうなるか考えてみるといい: ある系に熱を注入するとその温度が下がる. その結果その系は周りから熱を吸収しさらに温 度が下がる. つまりこの系は底なしの熱吸収体になってしまう.

以上の関係を使うと

$$\left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_{x} = -\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{X} \middle/ \left(\frac{\partial x}{\partial X}\right)_{y}$$
(23.38)

を次のように容易に示すことができる(からこんな公式は憶える必要がない):

$$\frac{\partial(X,x)}{\partial(y,x)} \stackrel{(23.30)}{=} \frac{\partial(X,x)}{\partial(y,X)} \frac{\partial(y,X)}{\partial(y,x)} \stackrel{(23.28)}{=} -\frac{\partial(x,X)}{\partial(y,X)} \frac{\partial(X,y)}{\partial(x,y)}, \tag{23.39}$$

ついで (23.33) を使えばいい. この式の具体例で有名なのは

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P} \left/ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T} \right.$$
(23.40)

である.これは熱膨張係数と等温圧縮率とを結び付ける.

すべての Maxwell の関係式は次の公式に一本化される:

$$\frac{\partial(X,x)}{\partial(Y,y)} = -1. \tag{23.41}$$

ここで  $(x, X) \ge (y, Y)$  は両者とも共役対である. これが憶えなくてはいけない第三の関係である. この公式を使うとき ((P, V) でなくて) (-P, V) が共役対であることを忘れないように.

この公式を証明しておこう.  $\cdots + xdX + ydY + \cdots$ から Maxwell の関係は

$$\left(\frac{\partial x}{\partial Y}\right)_X = \left(\frac{\partial y}{\partial X}\right)_Y,\tag{23.42}$$

つまり,

$$\frac{\partial(x,X)}{\partial(Y,X)} = \frac{\partial(y,Y)}{\partial(X,Y)}$$
(23.43)

である. これから誰でも知っている  $a/b = c/d \Rightarrow a/c = b/d$  により

$$\frac{\partial(x,X)}{\partial(y,Y)} = \frac{\partial(Y,X)}{\partial(X,Y)} = -1.$$
(23.44)

講師は

$$\frac{\partial(X,x)}{\partial(y,Y)} = 1 \tag{23.45}$$

と憶えている.<sup>281</sup>

たとえば、(23.23) はつぎのようにして得られる:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{S} = \frac{\partial (T,S)}{\partial (L,S)} = \frac{\partial (L,F)}{\partial (L,S)} \frac{\partial (T,S)}{\partial (L,F)} = \left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_{L}.$$
(23.46)

ここまでを準備にゴムの熱力学を考えよう. ヤコビアン技法の練習も兼ねている. 輪ゴム が弾性的なのはポリマー鎖の熱運動のせいである. つまりエントロピーを減らされることに 抵抗することが弾性の理由である. そこでこのような弾性をエントロピー弾性という.<sup>282</sup> そ の重要な特徴は温度を上げると力が増加することである(遊びまわる子供達の図 23.2 を思い 出せば容易に理解できるように):

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L > 0. \tag{23.47}$$

これはわれわれが経験した (23.1) と関係しているのだろうか? もちろん.<sup>283</sup> (練習のために も) 次の論理を追ってみるように:

$$0 < \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{S} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(L,S)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(L,F)} \frac{\partial(L,F)}{\partial(L,S)} = \frac{\partial(L,F)}{\partial(L,S)}$$
(23.48)

$$= \frac{\partial(L,F)}{\partial(T,L)}\frac{\partial(T,L)}{\partial(L,S)} = \frac{\partial(F,L)}{\partial(T,L)} \Big/ \frac{\partial(S,L)}{\partial(T,L)} = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L \frac{T}{C_L}.$$
 (23.49)

あるいは

$$0 < \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{S} = \frac{\partial (T,S)}{\partial (L,S)} = \frac{\partial (T,S)}{\partial (T,L)} \frac{\partial (T,L)}{\partial (L,S)} = -\frac{\partial (T,S)}{\partial (T,L)} \frac{T}{C_{L}}$$
(23.50)

$$= -\frac{\partial(F,L)}{\partial(T,L)}\frac{\partial(T,S)}{\partial(F,L)}\frac{T}{C_L} = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L \frac{T}{C_L}.$$
(23.51)

どっちでもいい. 手間も同じ. ということはこの証明に洞察などまったく不要ということだ. 図 23.2 に描かれているような微視的に想像できることから

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T < 0 \tag{23.52}$$

<sup>&</sup>lt;sup>281</sup>微分形式を知っているならばこれは自明だろう:  $d^2E = d(\dots + xdX + ydY + \dots) = 0$  だから  $X \ge Y$  の み変化させるときには  $dx \land dX = -dy \land dY$ . 両辺にある微小面積の比がヤコビアンである. この関係は保存 則によるというよりも熱力学変数が状態量であることに由来する完全微分性によるのである.

<sup>&</sup>lt;sup>282</sup>これに対してふつうの金属バネの弾性はエネルギー弾性といわれる.エネルギーの増加に抵抗することが 弾性の理由だからである.

<sup>&</sup>lt;sup>283</sup>これを実験で確かめる学生実験の提案がある: D. Roundy and M. Rogers, "Exploring the thermodynamics of a rubber band," Am. J. Phys., 81, 20 (2013).

だろう. これを (23.1) から導こう.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = \frac{\partial(S,T)}{\partial(L,T)} = \frac{\partial(S,T)}{\partial(L,S)}\frac{\partial(L,S)}{\partial(L,T)} = -\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S \frac{C_L}{T} < 0.$$
(23.53)

強く引っ張られたまま室温と平衡の温度に達したゴムを急に緩めると (= 断熱緩和) どう なるか?輪ゴムは冷たくなる. これは驚くべきことではない:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S > 0 \tag{23.54}$$

なのだから S 一定の下で L を小さくすると, T は減少しなくてはならない. これが断熱冷却の原理である (図 23.4 参照).



図 23.4: はじめ系の温度は  $T_1$  である. 温度一定の下で Lを増加させる:  $L_1 \rightarrow L_2$ . これで系のエントロピー が減少する. 次に断熱可逆的に Lをもとの小さな値に戻す. エントロピーは保たれ温度は  $T_2$  まで減少する. 点線の過程がはじめに急にゴムを引っ張ったときに起こったことである.

残念ながら輪ゴムを使って系の温度を十分低くするわけにはいかない、というのも低温で はゴムはもろくなって(鎖の運動が凍結して)しまうからである.実際の低温物理の実験では ほとんど相互作用しない磁気双極子の集団(つまり、常磁性体)が使われる.この系は図23.5 から分かるとおり理想ゴムと密接に関係している.



図 23.5: 図 23.2a が a として再録されている. それが常磁性体 b, つまり強くは相互作用していない磁気双極 子の集まりに対応している.

磁性体のGibbsの関係式は

$$dE = TdS + BdM \tag{23.55}$$

276

である. ここで B は磁場, M は磁化である.  $B \leftrightarrow F \geq M \leftrightarrow L \geq N$ う対応はほとんど完璧である: M は原子の磁気モーメントの和からなり, L はモノマーのステップの和からなる. そこで

$$\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_S > 0 \tag{23.56}$$

が期待でき、磁性体を使った断熱冷却が実現出来るはずである;まず強い磁場を使って磁気双極子の向きをそろえる.これは等温的にゆっくりすればいい.次に磁場を切って  $M \rightarrow 0$  にする (断熱消磁という). 図 23.4 で Lを M と読みかえると断熱消磁で系を冷やせることが分かる.

微視的に理想的な磁性体のモデルを考えておこう. それは相互作用しない上か下のどっちかしか向かない磁気双極子 (スピンと呼ばれる)の集まりである.<sup>284</sup> スピンが上か下かを  $s = \pm 1$  で表現して磁化は

$$M = \mu \sum_{i=1}^{N} s_i$$
 (23.57)

となる. ただし,  $\mu$  はスピンの値を磁気モーメントに換算する係数 (磁気回転比) である. エントロピー S を M の関数として求めるのはいい練習問題であるが, 諸君が (23.10) から容易に 推測するように

$$M = \mu N \tanh \beta \mu B \tag{23.58}$$

である. ここでもスピンの運動エネルギーのようなものは考えていないからこのモデルのエントロピーは *M* をとめると一定である. もちろん上に出てきた *S<sub>e</sub>* のような項を付けないと断熱消磁の実験は説明できない.

<sup>&</sup>lt;sup>284</sup>磁気双極子が絶縁固体の中に希薄にしか存在しないならば相互作用しないスピンのあつまりとみなしていい。

### 第24講 安定性,ゆらぎおよび応答

まとめ

\* 環境条件によらない平衡系の普遍的な安定条件は $\delta^2 S < 0$  である (あるいは, 発展条件は  $\delta^2 S > 0$  である).

\*  $\partial(X, Y) / \partial(x, y) > 0.$ 

- \* (安定な)平衡にある系に摂動を加えるとき系の応答は摂動の効果を緩和する方向に生じ
- る (暴走を避ける方向に生じる) (Le Chatelier-Braun の原理). 世界は安定だ!
- \* 一般化された Gibbs の自由エネルギー:  $\tilde{G}(T,x) = -k_B T \log \sum e^{-\beta(H-x\hat{X})}$ .
- \* 感受率はゆらぎの二次モーメント (分散) に比例する (揺動応答関係).

キーワード

普遍的安定条件, 普遍的発展条件, 正確定二次形式, Le Chatelier の原理, Le Chatelier-Braun の原理, 一般化された Gibbs の自由エネルギー, 一般化された正準分配関数, 揺動応答関係

これだけは

- \* 普遍的安定条件が導けること.
- \* 安定条件のいくつかの重要な帰結が言えること(たとえば $C_X > 0, C_x > C_X$ など).
- \* 都合のいい熱力学ポテンシャル (= 一般化された Gibbs の自由エネルギー)を直接計算させてくれる都合のいい一般化された正準分配関数が定義できること.
- \* 揺動応答関係の重要な帰結が言えること.
- \* なぜゆらぎの研究が重要か言えること.

まず今までの復習をしよう. ゴムについて

$$\left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_L \tag{24.1}$$

は正か負か? 直感的にはこれは正だ (*L* 一定の下で *F* を増すためには鎖の運動を激しくしな いといけないから温度を上げる必要があるだろう, その結果エントロピーは増えるだろう). われわれの経験事実

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S > 0 \tag{24.2}$$

にもとづいてこれをチェックしよう.まずしなくてはならないことは偏微分をヤコビアンで 書くことだ:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_L = \frac{\partial(S,L)}{\partial(F,L)}.$$
(24.3)

出発点(24.2)は

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{S} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(L,S)} \tag{24.4}$$

なので (24.3) を加工する際、上の二つの式双方に現れる (L,S) は保存しておいて (T,S) を (24.3) に挿入すべきだ:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_{L} = \frac{\partial(S,L)}{\partial(F,L)} = \frac{\partial(S,L)}{\partial(T,S)}\frac{\partial(T,S)}{\partial(F,L)} = -\frac{\partial(S,L)}{\partial(T,S)} = \frac{\partial(L,S)}{\partial(T,S)} > 0.$$
(24.5)

Maxwell の関係  $\partial(T, S)/\partial(F, L) = -1$  は使った.

もう一例気体について: 偏微分

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V \tag{24.6}$$

は正か負か? V 一定の下で P を増すためには温度を上げるだろうから,結果としてエントロ ピーは増えるはずだ.したがって,この符号は正だろう.最も賢いやり方は

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{V} = \frac{\partial(S,V)}{\partial(P,V)} = \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,-P)} \frac{\partial(T,-P)}{\partial(P,V)} = \frac{\partial(S,V)}{\partial(T,-P)} \bigg/ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P}.$$
 (24.7)

これから (24.6) と  $(\partial V / \partial T)_P$  は符号が同じということがわかるのだが、これを理解するため には系の安定性に由来する不等式

$$\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,-P)} > 0 \tag{24.8}$$

を理解する必要がある.これが今日の講義の眼目である.

ところで、 $(\partial V/\partial T)_P$ は気体では文句なしに正であるが、その符号に ((24.8) とことなって) 何か原理的な理由があるわけではない. たとえば、1 気圧 4°C 以下の液体の水ではこれは負 だ.

今日見るように、熱力学には熱力学的に原理的な理由で確定している普遍的な不等式とそうでない物質の個性に由来する不等式の2種類がある. 一般的にいって熱力学が禁止しないことは必ずこの世で生じる<sup>285</sup>. 上に見たように常識的には $(\partial V/\partial T)_P > 0$ だが熱力学はこれについて何も言えない. ということはこれが負であっても熱力学には文句はないのであり、熱力学が禁止しないことは実際に起きるのだ. 熱力学に言えないことはその能力不足で言えないというのではなく、熱力学が言わないことだと思った方がいい.

孤立した系については系の平衡状態が(たとえば置かれた条件が変わって)自発的に変化 するならば必ず

$$\Delta S \ge 0 \tag{24.9}$$

<sup>&</sup>lt;sup>285</sup>一般的に言って,熱力学が禁止しないことは巨視的世界で奇跡なしに必ず起こる,あるいは奇跡なしに起 こすことができる.熱力学が禁止しても物理の一般的な原理が禁止しないことはあまり大きくない系でなら十 分長い間待てば必ず起こる(つまり Hand のいう the law of truly large numbers だ)が,これはしばしば奇跡 に見える.

であることを Clausius は教えてくれた. 孤立してない系にこの不等式を拡張するためには考えている系 S を巨大な孤立系の一部であると見做すといういつもの手を使う (図 24.1). 系の 示強変数は一定に保たれているがそれと共役な示量変数は系とその外側の残りの部分 (浴と か溜とかいわれる) とで自由にやりとりできるとするとする.

自発的にことが起こるならば全エントロピーは増加するはずである。系自体には何か不



図 24.1: 系 S は巨大な孤立系の一部であり (全体が巨大なので) 示強変数  $T_e$ ,  $P_e$ ,  $x_e$  などは一定に保たれてい ると考えてよい. これらの共役変数  $(S, V, \alpha E)$  は系と残りの部分との間で自由にやりとりできるとする.

可逆なことが起こるだろうから変化量  $\Delta E$ ,  $\Delta V$  から Gibbs の関係式などを使って直接  $\Delta S$  を 計算するわけにはいかない. しかし, 外側の '浴' は常に平衡にあると仮定してよいだろう. そ こで浴については

$$\Delta S_{res} = -\frac{1}{T_e} \Delta E - \frac{P_e}{T_e} \Delta V + \frac{x_e}{T_e} \Delta X + \frac{\mu_e}{T_e} \Delta N.$$
(24.10)

と書くことができる (ただし最後の項は物質の出入りの項で第 XX 講で説明されるものだが, 形式的にはほかの項と同じなので, すでに書いておくことにした). ここで  $\Delta E$  などは系 S から見た量の変化 (輸入量が +) であり浴については  $-\Delta E$ ,  $-\Delta V$  などが輸入される量である. そのため (24.10) では通常の Gibbs の関係式と符号が違う. 全系 (S + 浴) のエントロピー変 化は  $\Delta S + \Delta S_{res}$  であり, 孤立した系についての Clausius の不等式は

$$\Delta S - \frac{1}{T_e} \Delta E - \frac{P_e}{T_e} \Delta V + \frac{x_e}{T_e} \Delta X + \frac{\mu_e}{T_e} \Delta N \ge 0$$
(24.11)

と書ける.

もしも平衡状態が安定ならば

$$\Delta S - \frac{1}{T_e} \Delta E - \frac{P_e}{T_e} \Delta V + \frac{x_e}{T_e} \Delta X + \frac{\mu_e}{T_e} \Delta N < 0$$
(24.12)

のはずである.

ここで  $\Delta S$  をもう少し詳しく調べよう. 変化が小さいならば  $\Delta S$  を示量変数の小さな変化 量  $\delta E = \Delta E$ ,  $\delta V = \Delta V$  などを使って Taylor 展開できる (ここで独立変数についての変化を 示す  $\Delta$  をそれが小さいことをはっきりさせるために  $\delta$  でおきかえる). そしてエントロピー の変化を 1 次の微少量  $\delta S$ , 2 次の微少量  $\delta^2 S$  などと分けて書く:

$$\Delta S = \delta S + \delta^2 S + \cdots$$
 (24.13)

一次の項は、微係数は平衡状態で計算するのだから、

$$\delta S = \frac{1}{T_e} \delta E + \frac{P_e}{T_e} \delta V - \frac{x_e}{T_e} \delta X - \frac{\mu_e}{T_e} \delta N.$$
(24.14)

この式および (24.12) と (24.13) から平衡状態の安定条件として, 系 S に課せられている環境 条件に無関係に

$$\delta^2 S < 0 \tag{24.15}$$

が得られる.「環境条件に無関係に」ということの意味は、どの示量量が系外とやりとりすることを許されているかに拘わらず、ということである.孤立系だろうが等圧系だろうが安定条件は普遍的に (24.15) である.

(24.12) は次のようにも書き換えられる:

$$\Delta E > T_e \Delta S - P_e \Delta V + x_e \Delta X + \mu_e \Delta N. \tag{24.16}$$

 $\Delta S$ の場合とまったく同様に $\Delta E$ を Taylor 展開して上と同じ論理を使うと, (24.15) と等価な 普遍的な安定条件

$$\delta^2 E > 0 \tag{24.17}$$

を得ることもできる.

(24.15)は先には孤立系の安定条件としてエントロピー最大原理から導かれたが,系が一般には孤立していない今の場合これがエントロピー最大を意味しないことに注意;Sが最大であろうがなかろうが, $\delta^2 S < 0$ は平衡状態の安定条件なのである.

安定条件(24.17)の帰結を見よう.これをよりあからさまに書くと

$$\sum_{i,j} \frac{\partial^2 E}{\partial X_i \partial X_j} \delta X_i \delta X_j > 0 \tag{24.18}$$

となる. これは正確定二次形式であり、たとえば次のように行列 (E のヘシアン (Hesse 行列 Hessian) を使って

$$(\delta S, \delta V, \delta N) \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} & \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} & \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} \\ -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V,N} & -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} & -\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S,V} \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} & \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{S,V} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta S \\ \delta V \\ \delta N \end{pmatrix} > 0.$$
(24.19)

と書くことができる. 以下では N は一定としておこう. (24.19) は  $\delta S$  や  $\delta V$  の値に拘わらず (どっちもゼロでない限り) 正でなくてはならない. よって, 対角要素はすべて正でなくては ならない:

$$0 < \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V},\tag{24.20}$$

そして断熱圧縮率  $\kappa_S = -(\partial V/\partial P)_S/V$ をつかって

$$0 < -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{1}{V\kappa_S}.$$
(24.21)

これらの符号が逆だったらどうなるか想像してみよう.対角要素が正であるという法則を Le Chatelierの原理.<sup>286</sup>という.これを言葉で述べると次のようになる:

安定平衡からの変化はさらなる変化を妨げる方向に生じる(暴走が起こらないように変化 する)

たとえば、ΔS が系に注入された (熱が注入された) とすると系の温度は上昇するが、これ はさらなる熱の注入をやりにくくする. 圧縮の場合は体積を小さくすると圧力が上がりこれ はさらなる圧縮に抵抗する. われわれが生きている世界では平衡に近ければ暴走現象が起こ らないのだ.

対角項が正であることからさらに次のような不等式が導ける.  $dX = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x dy + \cdots$  なので

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{y} + \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_{x} \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{Y}$$
(24.22)

$$= \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{y} + \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_{x} \frac{\partial(y,Y)}{\partial(x,Y)}$$
(24.23)

$$= \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{y} + \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_{x} \frac{\partial(y,Y)}{\partial(X,x)} \frac{\partial(X,x)}{\partial(y,x)} \frac{\partial(y,x)}{\partial(x,Y)}$$
(24.24)

$$= \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{y} - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_{x}^{2} \left(\frac{\partial y}{\partial Y}\right)_{x}.$$
 (24.25)

ここで Maxwell の関係  $\partial(Y, y)/\partial(X, x) = -1$ を使った. (24.25) は

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_Y.$$
(24.26)

ということだ. つまり, 間接的な示量変数の変化 (上式の場合は Y の変化) も摂動の効果を減 らす方向に生じる. これを Le Chatelier-Braun の原理という.<sup>287</sup> 典型例は  $C_P \ge C_V$  であ る: 比熱がより大きいということは温まりにくいということだ. つまり体積が変化すること を許すと熱の注入に関して温度はより変化しにくくなっているのである.

(24.19) が成り立つための必要十分条件は(24.19) にあらわれる行列のすべての主小行列式

282

<sup>&</sup>lt;sup>286</sup>Henry Louis Le Chatelier (1850-1936): Compt. rend., **99**, 786 (1884).

<sup>&</sup>lt;sup>287</sup>Karl Ferdinand Braun (1850-1918): Z. physik. Chen., **1**, 269 (1887), Ann. Physik, **33**, 337 (1888) [ブラ ウン管の発明者, 半導体ダイオードの原理の発見者で無線技術への貢献で Marconi とノーベル賞をわかちあっ た. この原理の歴史は J. de Heer, "The principle of le Chatelier and Braun," J. Chem. Educ., **34**, 375 (1957) に詳しい. ここに書いてある形は Ehrenfest による.

(principal minor)<sup>288</sup>が正であることである. そこで, 特に 2 × 2 の主小行列が正だから

$$\frac{\partial(T, -P)}{\partial(S, V)} > 0. \tag{24.27}$$

つまり、一般に(x, X) と(y, Y) を二つの共役対とするとき

$$\frac{\partial(X,Y)}{\partial(x,y)} > 0 \tag{24.28}$$

がなりたつ、ヤコビアン技法を使うためのこれが憶えなければいけない最後の規則だろう.

メゾスケールの世界はゆらぎが大きな顔をしている世界であることを知っている. ゆらぎ はわれわれが日常経験する世界の基礎にある原子分子の世界を垣間見せてもくれる. 巨視的 世界の平衡状態はいつもゆらぎでテストされていることも知っている; 安定条件に出てくる δの付いた変化は熱ゆらぎによって実際に自発的に生じている変化である.

だからここまでの話で少なくとも定性的にゆらぎが重要であることに疑問の余地はない. 定量的にはどうだろう?以下で摂動への系の応答が定量的にゆらぎの大きさに関係している ことが分かる.

有限の大きさの (古典力学で記述できる) 系である仕事座標 X を観測するとしよう. 系は 温度 T に保たれているとする. X の共役示量変数 x を変化させて X がどう変わるか応答を 調べる. つまり, 感受率 (susceptibility)

$$\chi = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{T,\dots} \tag{24.29}$$

を測定する. この式で・・・はどんな系を観測しているかによる. *T*,*x*,・・・を独立変数としたいので, これらの変数の共役示量変数は系とその環境の間で自由に交換できなくてはならない. そうならば次の Legendre 変換で定義される熱力学ポテンシャル *Ĝ*:

$$\ddot{G} = E - TS - xX = A - xX \tag{24.30}$$

を使うのが都合がいい. これは一般化された Gibbs の自由エネルギー (generalized Gibbs free energy) の例である. 何でこれが便利なのか? 元祖の Gibbs の自由エネルギー G = A + PV (V の共役変数は -P であることを忘れないように) をおもいだせば理由が分かるだろう. こ の場合  $T \ge P$  が独立変数で dG = -SdT + VdP である.

統計力学がやりたいならエネルギーでなくエントロピーを基本に考えるべきなので,エントロピーの Legendre 変換を考える方がいい:

$$S \to -\hat{G}/T = S - E/T + xX/T = -A/T + xX/T.$$
 (24.31)

<sup>&</sup>lt;sup>288</sup>もとの行列から同じ行と列,たとえば行も列も 1,3,7,8 番目を取ってできる部分行列の行列式を主小行列 式という.

どうやったら *G*を統計力学を使って直接計算できるだろうか?まず,すでに知っている次の関係をようく見よう:

$$S/k_B = \log w(E, X) \quad \leftrightarrow \quad w(E, X), \tag{24.32}$$
$$S/k_B - \frac{E}{k_B T} = -\frac{A}{k_B T} = \log Z(T, X) \quad \leftrightarrow \quad Z(T, X) = \sum_E w(E, X) e^{-\frac{E}{k_B T}}. \tag{24.33}$$

もう次の関係が思い浮かんだに違いない:

$$\frac{1}{k_B}(S - E/T + xX/T) = -\frac{\tilde{G}}{k_BT} = \log \tilde{Z}(T, x) \leftrightarrow \tilde{Z}(T, x) = \sum_E w(E, X)e^{(-E + xX)/k_BT}.$$
(24.34)

これは次のように整理できる: 分配関数 (一般化された正準分配関数 (generalized canonical partition function) といわれる)

$$\tilde{Z}(T,x) = \sum_{X} Z(T,X) e^{xX/k_B T} = \sum e^{-\beta(H-xX)}$$
(24.35)

を使うと、欲しい熱力学ポテンシャルは

$$\tilde{G}(T,x) = -k_B T \log \tilde{Z}(T,x)$$
(24.36)

のように直接計算できる.

xを変化させたときの X の応答についての感受率  $\chi = (\partial X / \partial x)_{T,V}$  はここまでに準備した 分配関数を使って

$$\chi = \beta \frac{\partial^2 \log \tilde{Z}}{\partial (\beta x)^2} \tag{24.37}$$

と表現できる.まず

$$X = \frac{\partial \log \tilde{Z}}{\partial \beta x} = \frac{1}{\tilde{Z}} \sum \hat{X} e^{-\beta H + \beta x \hat{X}}$$
(24.38)

だからこれをもう一回微分する:

$$\chi = \beta \frac{\partial X}{\partial \beta x} = -\frac{1}{\tilde{Z}^2} \left( \sum \hat{X} e^{-\beta H + \beta x \hat{X}} \right)^2 + \frac{1}{\tilde{Z}} \sum \hat{X}^2 e^{-\beta H + \beta x \hat{X}}.$$
 (24.39)

つまり

$$=\beta\left(\langle \hat{X}^2 \rangle - \langle \hat{X} \rangle^2\right) = \beta \langle \delta \hat{X}^2 \rangle \ge 0.$$
(24.40)

ただし,  $\delta \hat{X} = \hat{X} - \langle \hat{X} \rangle$  はゆらぎである. こうして得られた次の関係

$$\chi\left(=\beta\frac{\partial X}{\partial\beta x}\right) = \beta\langle\delta\hat{X}^2\rangle \tag{24.41}$$

を揺動応答関係 (fluctuation-response relation) という.

揺動応答関係(24.41)から少なくとも三つの重要な結論が得られる:

(i) 応答の '容易さ' は '大きな' ゆらぎの結果である.  $\chi$  は外からの摂動への応答を表現しているのに対して,  $\hat{X}$  の分散は摂動を加えられていない系本来の自発的な熱ゆらぎの結果である. 系を穏やかに変化させたければ (可逆的に変化させたければ) 系の自発性を尊重しなくてはならない. 自発的な系ほど敏感である. 不思議ではない.

(ii) X は示量的, x は示強的だから,  $\chi$  は示量的なはずである. よって  $\delta X = O[\sqrt{N}]$  のはずで ある.<sup>289</sup>

(iii) χは負ではありえない.これは実はすでに見た平衡系の安定性の徴だった.

変化する量が一つよりも多いときの一般的な式を推測できるだろうか?

こうしてゆらぎの研究が実際的にも重要であることが分かった;系の応答を非侵襲的方法 (non-invasive method) でしらべることができる.ゆらぎの研究は系をメゾスケールで研究す ることであり、したがってそれは大偏差原理の研究でもある(概説は第1講にあった;もう少 し詳しくは第11講).そうなら大偏差関数 *I* を知りさえすればいい.平衡ゆらぎについては Einstein が *I* を与えた.これが次の話である.

285

 $^{289}$ 臨界点に近くないとき.臨界点では $\chi$ は一般に有限でないのでここの議論は通用しない.

以下,熱力学量の記号は今まで使ってきた標準的な記号と同じとしていちいち説明しない.

17-1.

(1) 大気圧の下温度 4°C 以下の水について

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \tag{24.42}$$

は正だろうか負だろうか?  $(\partial V/\partial T)_P < 0$  という経験事実は仮定してよい. 結果を微視的に 説明することも考えるといい.

(2) ゴムのバンドについて経験的に学んだ  $(\partial T/\partial L)_S > 0$  という事実を使って

$$\left(\frac{\partial L}{\partial S}\right)_F \tag{24.43}$$

の符号を決めよ.ついでその結果を直感的に説明しよう. 熱力学的な系の安定性に由来する 不等式  $(\partial X/\partial x)_Y > 0$  は使ってよい. ただしここで (x, X) は共役変数ペアであり Y はどんな 熱力学変数でもいい (大文字で書いてはいるが示量的でなくてもいい).

(3)  $(\partial S/\partial L)_T > 0$  が成り立つような弾性体がある. F を引っ張り力, L を長さとするとき

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_F \tag{24.44}$$

の符号を決めよ. 先と同じく, 熱力学的な系の安定性に由来する不等式  $(\partial X/\partial x)_Y > 0$  は使ってよい.

答.

頭を使わなくてすむから、ヤコビアンの方法を使うことを強く薦める.以下の(1)への答はこの使い方を一歩一歩説明している.

(1) まず考えている偏微分をヤコビアンで書き分子と分母を分ける:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{P} = \frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)} = \frac{\partial(S,P)}{---}\frac{---}{\partial(V,P)}$$
(24.45)

ここで何を君の持ち駒は何か、あるいは何がやりたいかをはっきりさせる: ここでは $(\partial V/\partial T)_P < 0$ を知っている:

$$\frac{\partial(V,P)}{\partial(T,P)} = 1 \left/ \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} \right.$$
(24.46)

(24.45)にはすでに (V, P) があるので (T, P) を放り込むべきである. こうして

$$\frac{\partial(S,P)}{\partial(V,P)} = \frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} \frac{\partial(T,P)}{\partial(V,P)} = \frac{C_P}{T} \left/ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P < 0.$$
(24.47)

ここで比熱が正であること(あるいはより一般的に *E* の示量変数によるヘシアンの対角項は 正であること)を使った. (2)

$$\left(\frac{\partial L}{\partial S}\right)_{F} = \frac{\partial(L,F)}{\partial(S,F)} = \frac{\partial(L,F)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(T,S)}{\partial(S,F)}$$
(24.48)

$$= \frac{\partial(T,S)}{\partial(L,S)}\frac{\partial(L,S)}{\partial(S,F)} = -\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_{S}\left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_{S} < 0.$$
(24.49)

この計算では Maxwell の関係

$$\frac{\partial(L,F)}{\partial(T,S)} = 1 \tag{24.50}$$

を使った.

(3)

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{F} = \frac{\partial(L,F)}{\partial(T,F)} = \frac{\partial(L,F)}{\partial(T,S)} \frac{\partial(T,S)}{\partial(T,F)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(T,F)}$$
(24.51)

$$= \frac{\partial(T,S)}{\partial(T,L)}\frac{\partial(T,L)}{\partial(T,F)} > 0.$$
(24.52)

17-2.

(1) Gibbs の関係がいつものように dE = TdS + FdL で与えられるゴムバンドを考える.長 さが一定の時の比熱  $C_L$  と力が一定の時の比熱  $C_F$  とではどちらが大きいか?計算しないで も答が推測できるかも知れないがきちんと安定条件を使って答えること.

(2) 流体について等温圧縮率  $\kappa_T$  と断熱圧縮率  $\kappa_S$  はどちらが大きいか? 計算しないでも答が 推測できるかも知れないがきちんと安定条件を使って答えること.

答.

(1) Le Chatelier-Braun の原理から  $C_L \leq C_F$  であることが分かるが、ここでは復習のために 直接この不等式を示すことにしよう.

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_F dT + \left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_T dF \tag{24.53}$$

なので(以下の変形で赤い量を平方したい)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{L} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{F} + \left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_{T} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{L}$$
(24.54)

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{F} + \left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_{T} \frac{\partial (F,L)}{\partial (T,L)}$$
(24.55)

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{F} + \left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_{T} \frac{\partial (F,L)}{\partial (S,T)} \frac{\partial (S,T)}{\partial (F,T)} \frac{\partial (F,T)}{\partial (T,L)}$$
(24.56)

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{F} + \left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_{T}^{2} \frac{\partial (F,T)}{\partial (T,L)}.$$
(24.57)

ただし、Maxwellの関係

$$\frac{\partial(F,L)}{\partial(S,T)} = 1 \tag{24.58}$$

を使った. (24.56) のところではまず青い量を分割して作りたい量 (赤) を放り込みつじつま が合うように緑の量を記入すればいいのである. ほとんど機械的にできる. こうして

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{L} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{F} - \left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_{T}^{2} \left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_{T}$$
(24.59)

が得られたが、系の安定性のおかげで第二項は負である、よって

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{L} \le \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{F}.$$
(24.60)

つまり、

$$C_L \le C_F. \tag{24.61}$$

この結果が納得のいくものかどうか考えなくてはいけない. 一本の高分子鎖あるいはゴム バンドを取って長さを一定にしたまま温度を上げると引っ張り力が増大するが, この力の増 加は鎖の配座のエントロピーが増えるのを妨げる. これに対して, 一定引っ張り力のもとで は長さ一定の場合よりより多くの配座をとることができるので系の温度を上げるにはもっと 熱がいるはずである. よって, *C*<sub>L</sub> は *C*<sub>F</sub> よりも小さいはずである.

エネルギー弾性の場合でも並行な議論ができて同じ不等式に到るはずだ.やってみよう. もちろん,直感的説明は上とは違う.

練習のために同じ方法で $C_V \leq C_P$ を示しておこう.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P} + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V}$$
(24.62)

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P} + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T} \frac{\partial (P, V)}{\partial (T, V)}$$
(24.63)

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P} + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T} \frac{\partial (P,V)}{\partial (S,T)} \frac{\partial (S,T)}{\partial (P,T)} \frac{\partial (P,T)}{\partial (T,V)}$$
(24.64)

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P} - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T}^{2} \frac{\partial (P,T)}{\partial (T,V)}$$
(24.65)

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P} + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T}^{2} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T}.$$
(24.66)

ここで Maxwell の関係 (-P が V の共役変数であることを忘れないように)

$$\frac{\partial(P,V)}{\partial(S,T)} = -1 \tag{24.67}$$

を使った.  $\partial P/\partial V < 0$  であるから

$$C_V \le C_P \tag{24.68}$$
## が示された.

(2)

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT, \qquad (24.69)$$

から出発しよう. これから

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{S} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P} \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S}$$
(24.70)

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P} \frac{\partial (T,S)}{\partial (V,P)} \frac{\partial (V,P)}{\partial (T,P)} \frac{\partial (T,P)}{\partial (P,S)}$$
(24.71)

$$= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P}^{2} \frac{\partial (T, P)}{\partial (P, S)}.$$
(24.72)

上の変形ではつぎの Maxwell の関係を使った:

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(V,P)} = -1. \tag{24.73}$$

こうして

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{S} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P}^{2} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{P}$$
(24.74)

が得られたので

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{S} \ge \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T} \tag{24.75}$$

が分かった.これらの偏微分は負であり圧縮率はその符号を変えたものを体積で割って得られるので

$$\kappa_S \le \kappa_T \tag{24.76}$$

となる.

これはもっともらしいか? 断熱条件下では理想気体を圧縮すると  $PV^{\gamma} = -\mathbb{E} (\gamma > 1)$  あるいは  $V \propto 1/P^{1/\gamma}$  であることを知っている. 等温条件下では PV が一定あるいは  $V \propto 1/P$  であるから, 等温圧縮条件下で確かに V はより小さくなる. つまり等温条件下でのほうが断熱条件下より圧縮しやすい. もう少し直感的に言うと, 断熱圧縮では温度が上がるので気体は等温条件下より圧縮しにくいに違いない.

17-3. 外界と物質のやりとりをしない系 (閉じた系) で内部エネルギーのゆらぎを体積一定温度一定の条件下で調べよう.  $\langle \delta E^2 \rangle$  は直接的に定積比熱に関係するか, それとも定圧比熱に関係するだろうか? 微視的には *E* は系のハミルトニアン  $\mathcal{H}$ の期待値なので,  $\langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2$ を計算すれば答えがわかるはずである. この分散を計算するのが解答への最も直接的な途だろう. それを計算せよ.

答.

 $Z = \sum e^{-eta \mathcal{H}}$ なので

$$\langle \mathcal{H} \rangle = \left( \frac{\partial \log Z}{\partial (-\beta)} \right)_V = \frac{1}{Z} \sum \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}}.$$

これから

$$\left(\frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial (-\beta)}\right)_V = -\frac{1}{Z^2} \left(\sum \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}}\right)^2 + \frac{1}{Z} \sum \mathcal{H}^2 e^{-\beta \mathcal{H}} = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2.$$

一方熱力学的には

$$\left(\frac{\partial \langle \mathcal{H} \rangle}{\partial (-\beta)}\right)_V = k_B T^2 \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = k_B T^2 C_V.$$

290

# 第25講 平衡のまわりのゆらぎ

まとめ

\* 平衡のまわりのメゾスケールのゆらぎの普遍的な確率分布は Einstein によって与えられた.

\* 系の熱力学的安定性とゆらぎを作るのに必要な可逆仕事はこの確率分布と密接に関係している.

キーワード

大偏差関数, 熱力学的ゆらぎの基本公式 (Einstein の理論), 多変数 Gauss 分布

これだけは

- \* Einstein の理論はいつも正しいことを説明できること.
- \* ゆらぎの二次モーメントの計算ができること、あるいは Einstein の理論が使えること.
- \* 多変数 Gauss 分布になれること; 規格化定数が計算できなくてはいけない.

前回の終わり近くの質問に答えておこう: 揺動応答関係をいくつもの変数があるときに どう拡張すればいいか? たぶん君は次のような答えを推測しているはずだ:

$$\chi_{ij}\left(=\beta\frac{\partial X_i}{\partial\beta x_j}\right) = \beta\langle\delta\hat{X}_i\delta\hat{X}_j\rangle.$$
(25.1)

正解である. ここで  $\hat{X}_i$  は示量変数  $X_i$  を微視的に表現した量<sup>290</sup>である. これを導いておこう. 方針はまったく一変量の場合に並行だ. 都合のいい熱力学ポテンシャルを導入するために次 のような Legendre 変換を考えよう:

$$S \to \frac{G}{T} = S - E/T + \sum_{i} x_i X_i/T \tag{25.2}$$

(正準分配関数あるいは Helmholtz 自由エネルギー A から出発したければ:  $-A/T = S - E/T \rightarrow -A/T + xX/T$ ). そこで次の一般化された正準分配関数を作ることになる:

$$\tilde{Z}(T,x) = \sum_{X} Z(T,X) e^{\beta \sum_{i} x_i \hat{X}_i} \left( = Tr \, e^{-\beta H + \beta \sum_{i} x_i \hat{X}_i} \right).$$
(25.3)

これから一般化された Gibbs の自由エネルギー

$$\tilde{G} = -k_B T \log \tilde{Z}(T, x) \tag{25.4}$$

<sup>&</sup>lt;sup>290</sup>量子効果が無視できないときには  $\hat{X}_i$  などは対応した量子力学的な作用素であるべきだが, 一般にそれらは可換でないので揺動応答関係にでてくる相関関数を非可換性を取り入れた正準相関関数というもので置きかえなくてはいけないが, これ以上ここでは立ち入らない.

が直接計算できる.

感受率  $\chi_{ij} = (\partial X_i / \partial x_j)_{T,x}$  は次のように計算できる:

$$X_{i} = \frac{\partial \log \hat{Z}}{\partial \beta x_{i}} = \frac{1}{\tilde{Z}} \sum \hat{X}_{i} e^{-\beta H + \beta \sum_{i} x_{i} \hat{X}_{i}}.$$
(25.5)

これをもう一回微分して

$$\chi_{ij} = \beta \frac{\partial X_i}{\partial \beta x_j} = -\frac{1}{\tilde{Z}^2} \left( \sum \hat{X}_i e^{-\beta H + \beta \sum_i x_i \hat{X}_i} \right) \left( \sum \hat{X}_j e^{-\beta H + \beta \sum_i x_i \hat{X}_i} \right) + \frac{1}{\tilde{Z}} \sum \hat{X}_i \hat{X}_j e^{-\beta H + \beta \sum_i x_i \hat{X}_i} \right)$$
(25.6)

**つまり**, (25.1) が得られた:

$$=\beta\left(\langle \hat{X}_i \hat{X}_j \rangle - \langle \hat{X}_i \rangle \langle \hat{X}_j \rangle\right) = \beta \langle \delta \hat{X}_i \delta \hat{X}_j \rangle.$$
(25.7)

前と同様  $\delta \hat{X}_i = \hat{X}_i - \langle \hat{X}_i \rangle$  とおいた. (25.1) がごく一般的な揺動応答関係である.

ここまでの話はある有限な系全体についての話である. もちろん, この有限系をより大きな系のメゾスケールの部分系と考えてもかまわない. しかし, 大きな系 (普通われわれが見ている大きさの系)のあるメゾスケール部分でのゆらぎが知りたいならば, 上でやってきたようにわざわざそこに部分系を設定して何が交換できる量であるか環境による制約をきちんと考えて統計力学をしなくてもよいと思わせてくれる理由がある. それは普遍的な安定条件 $\delta^2 S < 0$ だ. これは環境的制約と無関係であり, ゆらぎが暴走しない条件である. そうならばゆらぎの分布を環境的制約と(ほぼ) 無関係に決める理論があっていいではないか. 次に見るように, Einstein はまさにそういう理論を構築したのであった.

ゆらぎの研究は系をメゾスケールで研究することだから,自然な理論的枠組みは当然大偏 差理論である.系のメゾスケールの体積(われわれにとっては微小だが原子分子から見ると 巨大な体積)を調べるのだからそれは次の形をしているだろう:

$$P\left(\frac{1}{V}X(V) \sim y\right) \approx e^{-VI(y)}.$$
(25.8)

ここで *I* は大偏差関数 (レート関数) である.<sup>291</sup> もし *I* が分かったなら, ゆらぎについては事 実上何でも知っていることになる.

上で小さな体積で考えるといったが、あくまで巨視的な生きものであるわれわれから見て 小さいのだから微視的にいえばそれは巨大である.したがって、ゆらぎは非常に大きいとい うわけではなくそれを定量的に調べるにも二次モーメントを見れば十分だろう.ということ

292

 $<sup>^{291}</sup>$ もしも *X* が示量的ならば,体積 *V* 中のその量が *X*(*V*) である (*X*(*V*)/*V* は密度である). もしも *X* が示強 的ならば, *X*(*V*)/*V* は体積 *V* 中でのその平均値を意味する.

は, *I* をゆらぎについて二次まで知っていればいい, いいかえれば (25.8) の Gauss 近似がわか りさえすればいい. Einstein はまさにこれを実行したのだった.

Einstein は 1910 年<sup>292</sup>に臨界タンパク光<sup>293</sup>を説明するために系の中の小さな部分に生じる 熱力学量のゆらぎを研究した.ゆらぎの確率分布を得るために,彼は Boltzmann の原理を逆 さまに使った:

$$w(\{X\}) = e^{S(\{X\})/k_B}.$$
(25.9)

ここで  $\{X\}$  は示量的変数の集まりを表す.次に彼は平衡値からずれた X の統計的重みも (25.9) で書けると仮定した.統計的重みが分かっているのだから,  $\{X\}$  の確率は

$$P(\{X\}) = \frac{w(\{X\})}{\sum_{\{X\}} w(\{X\})}$$
(25.10)

と書くことができる. この分母は和の中の最大項で置きかえていいだろうから

$$P(\{X\}) \simeq \frac{w(\{X\})}{w(\{X_{eq}\})} = e^{[S(\{X\}) - S(\{X_{eq}\})]/k_B} = e^{-|\Delta S|/k_B}$$
(25.11)

という式が出てくる. ここで  $\simeq$  は重要でない数係数を除いて一致するという意味であり  $\{X_{eq}\}$  は w を最大にする (つまりエントロピーを最大にする) $\{X\}$ の値, すなわち平衡値である.  $\Delta S = S(\{X\}) - S(\{X_{eq}\})$  はこれが負であることを強調するために  $-|\Delta S|$  と書いてある. 二次の近似で

$$P(\{\delta X\}) \propto e^{-|\delta^2 S|/k_B} \tag{25.12}$$

が得られる. Einstein はこれを任意の平衡状態のまわりの小さなゆらぎの基本公式として提案した.

上に書いた (25.12) の導出ではゆらぎを考えるメゾスケールの部分は孤立していることを 仮定している (Boltzmann の原理を使ったのだから).しかし,安定性の議論のところで注意 したように,いかなる熱力学ポテンシャルについても平衡からの二次のずれは $-T\delta^2 S$ なので ある.つまり, (25.12) はいかなる制約条件下に系が置かれていようとも正しい; Einstein はい つでも正しい (疑わしければ下の細字の説明参照).

ゆらぎの理論の 'もっとましな導出' は次のとおり. Boltzmann の公式を使わないで (考えている小部分 が置かれている環境条件に適合した) 一般化された正準分配関数をさかさまにつかうのである:

$$\tilde{Z}(X) = e^{S/k_B - xX/k_BT},$$
(25.13)

<sup>&</sup>lt;sup>292</sup>[この年, Russel と Whitehead は *Principia Mathematica* (~1913) を出版しはじめた; メキシコ革命始まる; トルストイ (11/20, 1817~), ナイティンゲールが亡くなる.]

<sup>&</sup>lt;sup>293</sup>A. Einstein, "Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeitsgemischen in der Nahe des kritischen Zustandes," Ann. Phys., **33**, 1275-1298 (1910). [臨界状態近くの一様流体混合物の臨界タンパク光の理論]. J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 2nd Edition (Wiley, 1975) Sect. 9.7 に関連した話題のよいまとめがある. 臨界現象はこのコースの終わりの方で少し触れる.

294

から

$$P(\delta X) = \frac{\tilde{Z}(X)}{\sum_{X} \tilde{Z}(X)} = \frac{e^{S/k_B - xX/k_B T}}{e^{S_{eq}/k_B - xX_{eq}/k_B T}}$$
(25.14)

が得られる. ここで x は考えている部分の外の事情できまっているので, 独立変数としてゆらぐのは X である. 二次まで計算すると

$$S - xX/k_BT - (S_{eq} - xX_{eq}/k_BT) = \delta^2 S$$
(25.15)

となっている.事情は安定性の条件  $\delta^2 S$  の場合とまったく同じである.よってゆらぎの確率は、Einstein がすでに与えたように、二次モーメントしか計算しないのなら、系に課されている制約条件と関係なくいつでも

$$P(\phi らぎ) \propto e^{\delta^2 S/k_B}$$
 (25.16)

と書いてよい.

ゆらぎの確率を求めるには系のエントロピーの二次変分 $\delta^2 S$ が要る. これは Gibbs の関係

$$\delta S = \frac{1}{T} (\delta E + P \delta V - \mu \delta N - x \delta X)$$
(25.17)

をもとにして次のように計算することができる (ここでδは (仮想変位) とよくいわれるが実は 熱ゆらぎのために現実に自発的に起こっている変化であることを忘れないようにしよう):<sup>294</sup>

$$\delta^2 S = \frac{1}{2} \left[ \delta \left( \frac{1}{T} \right) \left( \delta E + P \delta V - \mu \delta N - x \delta X \right) + \frac{1}{T} \left( \delta P \delta V - \delta \mu \delta N - \delta x \delta X \right) \right]$$
(25.18)

$$= -\frac{\delta T}{2T^2}T\delta S + \frac{1}{2T}(\delta P\delta V - \delta\mu\delta N - \delta x\delta X).$$
(25.19)

これは Taylor 展開の二次の項なので全体にかかっている因子 1/2 を忘れないように.

こうして次の役に立つ公式が得られた.これは憶えておく価値がある (がほとんど新たに 憶えることはない;  $-\delta E = -T\delta S + P\delta V - \mu\delta N - x\delta X$ 参照):<sup>295</sup>

$$\delta^2 S = \frac{-\delta T \delta S + \delta P \delta V - \delta \mu \delta N - \delta x \delta X}{2T}.$$
(25.20)

<sup>294</sup>以下の計算がわかりにくいならば、次の簡単な例を見るといい:  $x \ge y$ を独立変数として関数 f = f(x, y)を考える.

$$\delta f = X\delta x + Y\delta y$$

と書くならば

$$\delta X = \frac{\partial X}{\partial x} \delta x + \frac{\partial X}{\partial y} \delta y, \quad \delta Y = \frac{\partial Y}{\partial x} \delta x + \frac{\partial Y}{\partial y} \delta y$$

である.よって、Taylor 展開の二次の項は

$$\delta^2 f = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial X}{\partial x} \delta x^2 + \frac{\partial X}{\partial y} \delta y \delta x + \frac{\partial Y}{\partial x} \delta x \delta y + \frac{\partial Y}{\partial y} \delta y^2 \right) = \frac{1}{2} (\delta X \delta x + \delta Y \delta y)$$

と書ける.要するに,独立変数の二次変分はゼロということである (つまり,  $\delta^2 x = \delta^2 y = 0$ ; これは誰でも知っているはず):

$$\delta[X\delta x + Y\delta y] = \delta X\delta x + X\delta^2 x + \delta Y\delta y + Y\delta^2 y = \delta X\delta x + \delta Y\delta y.$$

 $^{295}$ さきの安定条件の説明のところで述べたように  $\delta S = 0$  は一般には成り立っていない. だから Einstein に よるこの式の導出は '離れ業' なのである.

分母の2を忘れないように.

この結果,実用的計算(二次相関の計算)に使えるゆらぎの確率密度関数は次の形になる:

$$P(\mathbf{\Phi}\mathbf{5}\mathbf{\breve{e}}) \propto \exp\left\{-\frac{1}{2k_BT}(\delta T\delta S - \delta P\delta V + \delta\mu\delta N + \delta x\delta X)\right\}.$$
(25.21)



図 25.1: 公式 (25.21) は大きな系の中の小部分に使える式である.たとえば, 適当な分子プローブを使って小さな体積中の温度ゆらぎをスペクトル的に測定できる.もしも測定体積を固定すれば V を独立変数にすることは出来ないがほかの変数は制限をこうむらないから都合のよい変数を適当に選ぶことができる.

同じような計算で

$$\delta^2 E = \frac{1}{2} (\delta T \delta S + \delta P \delta V - \delta \mu \delta N - \delta x \delta X)$$
(25.22)

もえられる.  $\delta^2 E$  をゆらぎを作るために供給しなくてはいけない可逆仕事と考えていい. そこでゆらぎを作るために必要な可逆仕事を  $W_f$  と書くと (25.21) は

$$P(\text{fluctuation}) \propto e^{-\beta W_f}$$
 (25.23)

となる. これは実際上役に立つ式である.

(25.21)の実践的使い方を説明しよう.まず何を独立変数にして計算するか決めなくてはいけない.結論からいえば,計算に都合のよい変数を取ればいいのである.

二次変分を計算するために何を独立変数に取るべきか? n次元の熱力学空間が記述に必要 な系を考えよう. そのような系にはn 個の共役変数対 $(S,T), (V,-P), (x_i, X_i), ...$ がある. あ る特定のアンサンブルを使って統計力学をするということは各共役対から一つずつ変数を選 ぶということに対応している. ところが, 熱力学変数のゆらぎを二次まで計算するにはどん なアンサンブルを使ってもよいのだったから, 独立変数としてn 個の共役変数対 $\{x_i, X_i\}$ か ら適当に一つずつ変数を選んで独立変数と宣言していいのだ. どう選んでも結果は同じだが, 計算の手間は大幅に変わりうる.

独立変数を選んだあとでは、(25.21)の丸括弧のなかの式は独立変数の変分の二次形式になる (たとえば、T, V, xを変数に選べば { $\delta T, \delta V, \delta x$ }の二次形式になる).

例として温度ゆらぎを計算しよう. まず独立変分を選ぶ.  $\delta T$  をまず選ぶのは当然だろう. n = 2とするともう一つ独立変分を選ばなくてはならない.

296

 $\delta V$ を選ぶことにしよう.  $\delta P$ を選んでもいいが、次の事実を活用することにする:  $X_i$ を示量変数,  $x_i$ をそれに共役な示強変数とするとき

$$\langle \delta X_i \delta x_j \rangle = k_B T \delta_{ij} \tag{25.24}$$

がなりたつ.

これは揺動応答関係を使って示すことができる.まず, $X_1, \cdots, X_n$ を独立変数に取ることにする.連鎖 律を使って

$$\left\langle \delta X_i \delta x_j \right\rangle = \left\langle \delta X_i \sum_k \frac{\partial x_j}{\partial X_k} \delta X_k \right\rangle = k_B T \sum_k \frac{\partial x_j}{\partial X_k} \frac{\partial X_k}{\partial x_i} = k_B T \frac{\partial x_j}{\partial x_i} = k_B T \delta_{ij} \tag{25.25}$$

がわかる. この計算で一番右に書いてある偏微分は $x_1, \cdots, x_n$ を独立変数として計算する.

以上からわかるように $\delta T$ にとって $\delta V$ は好都合なパートナーである:

$$\frac{1}{k_B}\delta^2 S = -\frac{1}{2k_BT}\delta S\delta T + \dots = -\frac{1}{2k_BT}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\delta T^2 + \dots = -\frac{C_V}{2k_BT^2}\delta T^2 + \dots$$
(25.26)

こうして今の場合(25.21)は

$$P(\mathbf{PS\vec{s}}) \propto \exp\left\{-\frac{C_V}{2k_B T^2}\delta T^2 + \cdots\right\}.$$
(25.27)

と具体的に書けて、Gauss 分布だから

$$\langle \delta T^2 \rangle = k_B T^2 / C_V \tag{25.28}$$

が結論できる. これは (平均) 体積が V の中での温度ゆらぎであり, 体積が小さくなると  $C_V$  (これは示量量であることをおもいおこそう) も比例して小さくなる, ゆらぎは大きくなる. もっともである.

別の例, 圧力ゆらぎ.  $\langle \delta P \delta S \rangle = 0$  なので *P* と *S* が都合のよいペアである:

$$\frac{1}{2k_BT}\delta P\delta V = \frac{1}{2k_BT}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \delta P^2 + \dots = -\frac{V}{2k_BT}\kappa_S\delta P^2 + \dots$$
(25.29)

ここで $\kappa_S$ は断熱圧縮率である:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S.$$
(25.30)

こうして<sup>296</sup>

$$\langle \delta P^2 \rangle = k_B T / V \kappa_S. \tag{25.31}$$

断熱圧縮率が出ているが断熱条件下でのゆらぎでは断じてない.

<u>こういう小さなトリックで時に話は簡単になるが、一般には多変数 Gauss 分布をまともに</u>

 $<sup>^{296}</sup>$ 微視的に力学的に表現できる量の期待値であるような量のゆらぎは $T \to 0$ の極限で、ここに見るように、0に行く、しかし、エントロピーおよびそれを微分して得られるような量のゆらぎにはそういうことはない.

扱えなくてはいけない.

多変数の分布関数はその周辺分布がすべて Gauss 分布のとき Gauss 分布とよばれる. もっと実際的には密度分布関数の対数の符号を変えたものが(規格化に依存する定数項を除いて)期待値からの変数のずれの正値二次形式で書けるならば,それは Gauss 分布である:

$$f(\boldsymbol{x}) = \frac{1}{\sqrt{det(2\pi V)}} \exp\left(-\frac{1}{2}(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{m})^T V^{-1}(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{m})\right).$$
(25.32)

ここで  $\langle \boldsymbol{x} \rangle = \boldsymbol{m}$  は期待値, そして V は共分散行列 (covariance matrix) で

$$V = \langle (\boldsymbol{x} - \boldsymbol{m})(\boldsymbol{x} - \boldsymbol{m})^T \rangle \tag{25.33}$$

で定義される(縦ベクトルで普通のベクトルを表していることを忘れないように). (25.32)が 正しく規格化されていることを証明できないといけない. [ヒント: V の固有ベクトルを基底 にすべてのベクトルを表現する.]

二変数の場合の公式を詳しく書いておこう:

$$f(x,y) \propto \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(ax^2 + 2bxy + cy^2\right)\right\}$$
 (25.34)

という形ならば

$$V = \Lambda^{-1} = \begin{pmatrix} a & b \\ b & c \end{pmatrix}^{-1} = \frac{1}{\det \Lambda} \begin{pmatrix} c & -b \\ -b & a \end{pmatrix}$$
(25.35)

である.したがって,

$$\langle x^2 \rangle = c/\det \Lambda, \quad \langle xy \rangle = -b/\det \Lambda, \quad \langle y^2 \rangle = a/\det \Lambda.$$
 (25.36)

コロキウム:時間に依存したゆらぎ

ここで話す話題はまともにやれば2,3週間かかるだろうが,ここではコロキウムスタイルで だいたいの感じをつかむことを目指す.

非平衡で生じるエネルギーが散逸する過程を論じたい.しかし,ごく一般の非平衡過程を 論じるというような野心的なことではなく線形の現象論(第8講)で論じることができる程度 のごく小さな平衡からのずれがどう振る舞うかを考える.

巨視的な系が平衡にはないがほんの少しだけ平衡からずれているだけならば熱力学的量で 系を記述できるだろう.しかし,それらは時間に依存する.線形の現象論は適当な熱力学ポテ ンシャルの平衡からの二次のずれがその駆動力をきめるだろう.ところがゆらぎの研究で分 かったように,二次のずれでいいならあたかもポテンシャルそれ自体がエントロピーである かのように扱ってかまわないのであった.こうして,現象論的な巨視的法則を次の形に書く ことができる:

$$\frac{dX}{dt} = L\frac{\partial S}{\partial X}.$$
(25.37)

ここで*L*はOnsager 係数である. ここでは簡単のためにひとつの示量変数 *X* で記述できる (空間的に一様な)簡単な系をまず考えている. *X* = 0を平衡値として *X* は平衡からのずれを 表現するものとする. 上にも書いたように S(X) はエントロピーそのものではなくその二次 変分の項である. 今の場合変数は一つなので  $X^2$  に比例しその比例係数はエントロピーの平 衡状態での微係数で計算できる.

次に、メゾスケールで非平衡系を記述することを考えよう. Langevin 方程式 (第9,10講)

$$\frac{dX}{dt} = L\frac{\partial S}{\partial X} + w \tag{25.38}$$

のようなものを推測できるだろう. この方程式の時間微分は真のミクロスコピックな時間微分ではないが、粗視化された時間変化の割合である. そこでこれを真の時間微分 d/dt と区別 して  $\delta/\delta t$  と書くことにしよう: それは真の時間微分 d/dt をメゾスコピックに見て小さな時 間幅  $\delta t$  にわたって平均したものである. 次の形の大偏差原理を仮定しよう:

$$P\left(\frac{\delta X}{\delta t} \sim \dot{X}\right) \approx \exp[-\delta t I(\dot{X})].$$
 (25.39)

ただし、大偏差関数 I は現象論的法則

$$\dot{X} = L \frac{\partial S}{\partial X} \tag{25.40}$$

が成立するときにゼロになる.これは最も尤もらしい時間変化は線形現象論に従うということを表している.この主張をOnsagerの原理という.Onsagerは次の形の大偏差関数を提案

第25講. 平衡のまわりのゆらぎ

したのであった:<sup>297</sup>

$$I(\dot{X}) = \frac{1}{4}\Gamma\left(\dot{X} - L\frac{\partial S}{\partial X}\right)^2.$$
 (25.41)

ただし,  $\Gamma$  は正の定数でゆらぎの大きさを表現する. いいかえると, ノイズ w はつぎの Gauss 分布:

$$P(w) \propto e^{-\delta t \Gamma w^2/4} \tag{25.42}$$

に従うということだ. Onsager による I の Gauss 近似はたいへんもっともらしい. というの も、すでに見たように Langevin 方程式 (25.38) による系の変化の近似的表現とこの近似は等 価だからである.

数係数 Гは Xの分散と関係づけられる. これを計算しよう.

$$\frac{2}{\Gamma} = \delta t \left( \langle \dot{X}^2 \rangle - \langle \dot{X} \rangle^2 \right) \tag{25.43}$$

は自明である. ここで 〈 〉 はアンサンブル平均 (実験を繰り返して求めた平均) である.  $\dot{X}$  は二つ の部分からなることに注意しよう:系統的な部分  $L\partial S/\partial X$  とノイズ w である.  $\delta t \langle \dot{X}^2 \rangle = O[1]$  そして  $\langle \dot{X} \rangle = O[1]$  なので (25.43) の右辺第一項は第二項よりはるかに大きい. よって

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{2} \delta t \langle \dot{X}^2 \rangle = \frac{1}{2\delta t} \int_0^{\delta t} ds \int_0^{\delta t} ds' \left\langle \frac{dX}{dt}(s) \frac{dX}{dt}(s') \right\rangle.$$
(25.44)

この二重積分は次のように分解できる:

$$\int_{0}^{\delta t} ds \int_{0}^{\delta t} ds' = \int_{0}^{\delta t} ds \int_{0}^{s} ds' + \int_{0}^{\delta t} ds' \int_{0}^{s} ds = 2 \int_{0}^{\delta t} ds \int_{0}^{s} ds'.$$
(25.45)

よって,

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\delta t} \int_0^{\delta t} ds \int_0^s ds' \left\langle \frac{dX}{dt}(s) \frac{dX}{dt}(s') \right\rangle.$$
(25.46)

時間幅 δt はわれわれから見るときわめて短いから系は巨視的には変化しない.よってミクロ な運動自由度から見れば (δt はミクロには極めて長い) 統計的には定常状態にあると考えて いいので

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\delta t} \int_0^{\delta t} ds \int_0^s ds' \left\langle \frac{dX}{dt} (s-s') \frac{dX}{dt} (0) \right\rangle = \frac{1}{\delta t} \int_0^{\delta t} ds \int_0^s d\tau \left\langle \frac{dX}{dt} (\tau) \frac{dX}{dt} (0) \right\rangle. \quad (25.47)$$

ノイズは無相関 (ホワイトノイズ) なので  $\tau$  についての積分はその上限 s によらない (たとえ それが  $\infty$  に置きかえられても結果は変わらない). よって

$$\frac{1}{\Gamma} = \int_0^\infty d\tau \left\langle \frac{dX}{dt}(\tau) \frac{dX}{dt}(0) \right\rangle \tag{25.48}$$

<sup>&</sup>lt;sup>297</sup>実は係数が 1/4 でなく 1/2 の形が提案されていたが, 独立に同様の理論形式を提案した橋爪夏樹先生の原 報では正しく 1/4 である.

が得られる.

前に見た Brown 運動の経験から  $\Gamma$  を勝手に選べないことを知っている. ノイズ振幅と散逸の度合い *L* は関係している (前に出てきた揺動散逸関係である):

$$L = \frac{1}{k_B \Gamma}.$$
(25.49)

これはOnsager係数Lが相関関数で書けるということである:

$$L = \frac{1}{k_B} \int_0^\infty dt \left\langle \frac{dX}{dt}(t) \frac{dX}{dt}(0) \right\rangle.$$
(25.50)

これを Green-Kubo 関係という. 要するに, L は変化速度のゆらぎの相関をもとに書くことができるということだ.

以上学んだことを変化する量がたくさんある場合に拡張しながら整理しておこう. (25.40) に対応した現象論的法則は

$$\dot{X}_i = \sum_j L_{ij} \frac{\partial S}{\partial X_j} \tag{25.51}$$

である. ここで  $L_{ii}$  が Onsager 係数である. (25.41) に対応した  $\dot{X}_i$  の大偏差関数は

$$I(\{\dot{X}_{i}(t)\}|\{X_{i}(t)\}) = \frac{1}{4} \sum_{ij} \Gamma_{ij} \left( \dot{X}_{i}(t) - \sum_{i'} L_{ii'} \frac{\partial S(t)}{\partial X_{i'}(t)} \right) \left( \dot{X}_{j}(t) - \sum_{j'} L_{jj'} \frac{\partial S(t)}{\partial X_{j'}(t)} \right)$$
(25.52)

となる. ただし,

$$k_B \Gamma_{ij} = (L^{-1})_{ij} \tag{25.53}$$

が揺動散逸関係であり具体的に書くと(25.50)に対応した

$$L_{ij} = \frac{1}{k_B} \int_0^\infty ds \left\langle \frac{dX_i}{dt}(s) \frac{dX_j}{dt}(0) \right\rangle.$$
(25.54)

となる. Langevin 方程式は

$$\dot{X}_i = \sum_j L_{ij} \frac{\partial S}{\partial X_j} + w_i, \qquad (25.55)$$

そのノイズは  $\langle w_i \rangle = 0$  と

$$\langle w_i(t)w_j(s)\rangle = 2L_{ij}k_B\delta(t-s) \tag{25.56}$$

を満たす (第10講の最後の所参照).

*L<sub>ij</sub>*の表現に表れる平均は平衡状態についての平均だから,絶対時刻によることはない. よって

$$\left\langle \frac{dX_i}{dt}(s)\frac{dX_j}{dt}(0) \right\rangle = \left\langle \frac{dX_i}{dt}(0)\frac{dX_j}{dt}(-s) \right\rangle = \left\langle \frac{dX_j}{dt}(-s)\frac{dX_i}{dt}(0) \right\rangle.$$
(25.57)

ミクロな力学は時間反転対称なので上の関係は

$$\left\langle \frac{dX_i}{dt}(s)\frac{dX_j}{dt}(0) \right\rangle = \left\langle \frac{dX_j}{dt}(s)\frac{dX_i}{dt}(0) \right\rangle.$$
(25.58)

こうして

$$L_{ij} = L_{ji} \tag{25.59}$$

が証明できた.これをOnsagerの相反関係と呼ぶ習わしであるが,Onsagerの対称性と単純に呼ぶのがよい.

付録:輸送係数の Green-Kubo 公式

上では系が空間的に一様な場合の Onsager 係数 L の公式 (25.54) を得たが、一般に非平衡系は空間的に 一様ではないので示量変数  $X_i$  の密度  $\tilde{x}_i$  についての現象論がいる. それは、第5 講で見たように、次の形 をしている:

$$\frac{\partial \tilde{x}(\boldsymbol{r})}{\partial t} = -div\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}) + \sigma.$$
(25.60)

ここで σ は示量量を生み出すソースでありここでは考えない. j は x の流束である. 熱伝導, 流体力学, 電気伝導などみなこの形をしている. 線形の現象論的法則は流束について次の形を仮定する (これも第5 講ですでに学んだ):

$$\boldsymbol{j} = L\nabla F. \tag{25.61}$$

空間的に一様でない系を扱う最も簡単な方法は空間を小さなセルに分割し各セルの変数  $\{\tilde{x}\}$  をセルを 代表する位置を使って  $\{\tilde{x}(r)\}$  のように表現することであろう. この変数を使って (25.60) は実は (25.51)であると次のように解釈する  $(\partial S/\partial \tilde{x} = F$  と書く):

$$\frac{\partial \tilde{x}(\boldsymbol{r})}{\partial t} = \sum_{\boldsymbol{r}'} L(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') F(\boldsymbol{r}').$$
(25.62)

空間の和についての収束などまず考えずに (25.54) を形式的に今の場合に拡張しよう:

$$\sum_{\boldsymbol{r}'} L(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') F(\boldsymbol{r}') = \frac{1}{k_B} \int_0^\infty dt \sum_{\boldsymbol{r}'} \left\langle \frac{\partial \tilde{x}(\boldsymbol{r}, t)}{\partial t} \frac{\partial \tilde{x}(\boldsymbol{r}')^T}{\partial t} \right\rangle F(\boldsymbol{r}'), \qquad (25.63)$$

$$= \frac{1}{k_B} \int_0^\infty dt \sum_{\boldsymbol{r}'} \langle \operatorname{div} \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}, t) \operatorname{div} \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}')^T \rangle F(\boldsymbol{r}'), \qquad (25.64)$$

$$= -div_{\boldsymbol{r}} \int_0^\infty dt \sum_{\boldsymbol{r}'} \langle \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t) \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}')^T \rangle \nabla_{\boldsymbol{r}'} F(\boldsymbol{r}').$$
(25.65)

ここで j は実は流束のゆらぎの部分 (大数の法則からのずれの部分) である. もしも F が流束の相関距離でほとんど変化しない場合 (巨視的な場合), F の変数としては r' = r と見てよいので

$$L = \frac{1}{k_B} \int_0^\infty dt \int d\mathbf{r} \left\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \mathbf{j}(0)^T \right\rangle$$
(25.66)

が得られる.

$$\boldsymbol{J}(t) = \int d\boldsymbol{r} \, \boldsymbol{j}(\boldsymbol{r}, t), \qquad (25.67)$$

を定義すれば

$$L = \frac{1}{Vk_B} \int_0^\infty dt \left\langle \boldsymbol{J}(t) \boldsymbol{J}(0)^T \right\rangle$$
(25.68)

となる. ここで V は系の体積である.<sup>298</sup> これが輸送係数の Green-Kubo の公式である.

$$L = \frac{1}{Vk_B} \int_0^\infty dt \, \langle \boldsymbol{J}^-(t) \boldsymbol{J}^-(0)^T \rangle.$$
(25.69)

とできる.

 $<sup>\</sup>overline{^{298}J}$ はゆらぎの部分である. もしもそうでない流束そのものの時は (25.68) に現れる時間積分は,  $\lim_{t\to\infty} J$ がゼロでなく収束しないかも知れない. これを避けるために J からこの極限を差し引いて  $J^- = J - \lim_{t\to\infty} J$ を使うことで

18-1. (配座の変化などによって) 変形可能な高分子があり両端間の距離が温度 T = 300 K において L であるとする.

(1) 変形の程度が小さな時にはこの系は調和的なバネと見ることができる. ではそのばね定数 k は長さの平衡ゆらぎ  $\langle \delta L^2 \rangle$  がわかっているときいかほどか? [ヒント: k は F についての L の一定温度下での感受率の逆数である.]

(2) 末端間距離を*L*に保つのに必要な力が

$$F = k(L - L_0) + \frac{1}{3}\alpha(L - L_0)^3$$
(25.70)

で与えられるとする. ただし,  $L_0 \ge \alpha$  は正の定数である.  $L = L_1$  のときの長さのゆらぎはど のくらいか? *F* を測らずに *F*-*L* 関係が分かることに注意.

答.

(1) 揺動応答関係から *F* = 0 のとき

$$k_B T \left(\frac{\partial L}{\partial F}\right)_T = \langle \delta L^2 \rangle. \tag{25.71}$$

よって

$$\frac{k_B T}{k} = \langle \delta L^2 \rangle. \tag{25.72}$$

このような関係はすでに見た憶えがあるだろう.

ついでながら, 感受率, つまり  $(\partial X/\partial x)$  は示量的な量であることを知っている. 今の例で は *L* が示量的で, したがって 1/k が示量的でなくてはならない. 確かによく知っているよう にバネの長さを倍にすると, Hooke の定数は半分になる.

(2) (適当な力を加えて平均値を)  $L = L_1$  にした平衡状態での揺動応答関係から

$$\langle \delta L^2 \rangle = k_B T \left( \frac{\partial L}{\partial F} \right)_T = \frac{k_B T}{k + \alpha (L_1 - L_0)^2}.$$
 (25.73)

この  $\langle \delta L^2 \rangle$  と (1) で求めた分散はもちろん異なった状態のまわりのものだから同じではない. 力を測るよりは位置を測る方がはるかに容易なのでゆらぎから F の L による微分が見積もれる.

18-2. 平衡状態にある大きな系の一部分を考えよう.

(1) 特に粒子数が一定の領域を考えてそこでのエントロピーのゆらぎ  $\langle \delta S^2 \rangle$  をその部分の適当な比熱で表現せよ.

(2) 溶液の中の一定体積の小さな部分を考えよう. cを溶質の濃度とする.  $\langle \delta c \, \delta T \rangle = 0$ , つま り濃度ゆらぎと温度ゆらぎには平衡状態では相関がないことを示せ.

### 答

(1) Einstein の熱力学的ゆらぎの理論を使う.  $\delta^2 S$  の中の項で考えなくてはいけないのは

$$-\frac{1}{2k_BT}\delta T\delta S + \cdots$$

であるが,独立変数としてSとPを取るのが都合がいい. $^{299}$ これから

$$-\frac{1}{2k_BT}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P\delta S^2 + \dots = -\frac{1}{2k_BC_P}\delta S^2 + \dots$$

よって、考えている小さな部分の定圧比熱  $C_P$  を使って  $\langle \delta S^2 \rangle = k_B C_P$  となる. (2) これは  $\langle \delta N \delta T \rangle = 0$  から明らか.

 $^{299}$ とりたくなければとらなくてもいいが、 $\langle \delta S \delta P \rangle = 0$ を利用しない手はない.

304

# 第26講 化学ポテンシャル

まとめ

\* 開放系 (外界と物のやりとりできる系) を扱うためには熱力学の第一法則に質量作用の項  $dZ' = \sum \mu dN$  をつけ加えなくてはいけない.

\* 系の各部分間である化学物質のやりとりが許されているとき,その系の平衡条件は各部分でのその物質の化学ポテンシャルが等しいという条件を含まなくてはいけない.

\* 化学ポテンシャルは一般に  $\mu = \mu^{\ominus} + k_B T \log a$  の形をしている. ここで活動度 (活量) a は 化学物質の濃度に関係している.

\* 化学反応を代数的に表現すると化学反応の平衡条件は $\sum \nu \mu = 0$ の形に書け、これから平衡定数の概念が生まれる.

#### キーワード

質量作用, 化学ポテンシャル, Gibbs-Duhem の関係, 相平衡, Clapeyron-Clausius の式, 浸透 圧, van't Hoff の法則, Raoul の法則, 束一的性質, 化学反応, 符号付き反応係数, 質量作用の 法則, 平衡定数, van't Hoff の方程式

### これだけは

\* 化学ポテンシャルとは何か、そして反応の平衡条件を説明できること.

\* TやPを変えたとき化学平衡がどっちにずれるか理解できること.

ここまで熱力学座標が一定の系 (伝統的には孤立系と言われる), 等温系および仕事座標が バッファーされている系 (たとえが等圧系)を見てきた. これらの系は物質を外界とやりとり することはない; これらの系は (物質的に) 閉じた系といわれる. 今日は化学成分を系外とや りとりできる開放系を考える. そのために第一法則を次の形に拡張する必要がある:

$$\Delta E = Q + W + Z. \tag{26.1}$$

ここで Z は質量作用とよばれ、物質をやりとりすることのエネルギー的結果を表す.

まず簡単のために一つの化学物質のみが系外とやりとりできるものとしよう.そのために はこの化学物質の量(分子の数)を指定する変数 N が必要である.<sup>300</sup>考えている化学物質だ けを通過させる変形しない膜(半透膜)を考える.図26.1にあるような装置を考え,今相手に している化学物質の分子だけを dN 個系に注入する(系から吸い出す時はこれは負になる)の

<sup>&</sup>lt;sup>300</sup>この講義では N はいつでも粒子の数を表し、はっきりと言わない限りモル数は使わない. 熱力学は物質が 原子からできているということがわからない状況のみを扱うから、熱力学としては不純なのだが本講は話を原 子から始めたのでここでは「折衷的態度」をとる.



図 26.1: どうやって化学ポテンシャルを測定するか

これは*dN*に比例するだろう:

306

$$d'Z = \mu dN. \tag{26.2}$$

μを (今移動を許している化学物質の)化学ポテンシャルとよぶ. Z は状態量ではないのでその微分には'がつけてある.独立にその量を変化させることができる化学物質がいくつもあるときは<sup>301</sup>図 26.1のやり方を適当に拡張し

$$d'Z = \sum_{i} \mu_i dN_i, \tag{26.3}$$

のようにする. ただし,  $N_i$  は第 *i* 化学種の分子数であり  $\mu_i$  はその化学ポテンシャルである.

直感的に言って、ある系のある物質の化学ポテンシャルはその系がその物質を系外に輸出 する(押し出す)能力を測る量である.

質量作用まで含めると、完全な Gibbs の関係は

$$dE = TdS - PdV + \mu dN + xdX + \cdots.$$
(26.4)

あるいは

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN - \frac{x}{T}dX + \cdots.$$
(26.5)

となる. もちろん, 独立に変化することのできる化学種がいくつかあるならば  $\mu dN$  をこれら 化学種についての項の和  $\sum_{i} \mu_i dN_i$  で置きかえなくてはならない. 符号には注意しよう.

ほかの熱力学ポテンシャルは

$$dA = -SdT - PdV + \mu dN + xdX + \cdots, \qquad (26.6)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN + xdX + \cdots.$$
(26.7)

<sup>&</sup>lt;sup>301</sup>どの化学種が独立に変化できどれができないかという問題はいつも簡単にとけるというわけではないかも しれないが,通常,常識が正しい答えを与えてくれる.たとえば,系に水を注入するとすると OH<sup>-</sup> や H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> な んかも一緒に入るが, T と P が一定であるかぎり (平衡状態では) これらの量は水の総量で決まっている.そこ で一成分のみが問題である.この答えはもちろん常識が教えるとおりだ.

というふうになる.

まったく同じ物質系の同じ平衡状態にある別の系の一部を取ってきて系につけ加えること によって (図 26.2),系に含まれる物質量をすべて  $1 + \delta \lambda$  倍にしたとしよう.



図 26.2: もとの系と同じもののある部分  $\delta\lambda$  を加えると、もとの系の示量変数 X は  $\delta X = X\delta\lambda$  だけ増える (つまり、  $X \to X + X\delta\lambda$ ).

すべての示量変数はもとの系の値に $1 + \delta \lambda$ を掛けたものになる.しかし,すべての示強変数 はもとのままである.そこで (26.4) から

$$E\delta\lambda = (TS - PV + \mu N + xX + \cdots)\delta\lambda, \qquad (26.8)$$

つまり

$$E = TS - PV + \mu N + xX + \cdots$$
(26.9)

が結論される<sup>302</sup> これは

$$dE = (TdS - PdV + \mu dN + xdX + \cdots) + (SdT - VdP + Nd\mu + Xdx + \cdots)$$
(26.10)

ということだが、(26.4)が成り立つのだから

$$SdT - VdP + Nd\mu + Xdx + \dots = 0 \tag{26.11}$$

と結論しなくてはならない. この関係を Gibbs-Duhem の関係という. これから温度や圧 力が変わったとき (一成分系ならば) 化学ポテンシャルがどう変わるかが分かる:

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP - \frac{X}{N}dx + \cdots$$
 (26.12)

Gibbs-Duhem の関係式の応用として密度 (体積あたりの示量変数): e = E/V (内部エネルギー密度), s = S/V (エントロピー密度), n = N/V (粒子数密度),  $\overline{x} = X/V$  についての Gibbs の関係式を求めよう. (26.9) から,

$$e = Ts - P + \mu n + x\overline{x} \tag{26.13}$$

<sup>&</sup>lt;sup>302</sup>エネルギーの原点は勝手に取れるからエネルギーの絶対値が現れるような式は正しくないのではないか? これは非常にもっともな疑問である.実際に (26.9)を使うときには一旦エネルギーの原点についての約束を決 めたら首尾一貫してその約束を守らなくてはならない.この制約条件下でならこの式は非常に役に立つ式であ り,量子理想気体のときなど有効である (第 XX 講など).

であるが、一方 Gibbs-Duhem の関係 (26.11) を V で割って

$$sdT - dP + nd\mu + \overline{x}dx = 0 \tag{26.14}$$

も得られる. そこで (26.13) を微分して (26.14) を使うと

$$de = Tds + \mu dn + xd\overline{x} \tag{26.15}$$

が得られた.

(26.9) と Gibbs の自由エネルギーの定義を組み合わせると

$$G = \mu N + xX + \cdots \tag{26.16}$$

が得られる. 普通いろんな化学種が存在し, しかも仕事座標としては V しかない場合が多い が, このときは

$$G = \sum_{i} \mu_i N_i \tag{26.17}$$

となる. 特に純粋物質からなる系なら Gibbs の関係 (26.7) は (26.12) そのものであることに 注意.

(26.16) は (26.9) を導いたのと同様な方法でもっと直接的に導くことができる.

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN + xdX \tag{26.18}$$

であるが、図 26.2 にあるような継ぎ足しをすると、Gは示量的なので $G \to G + G \delta \lambda$ に変わるが、 $T \mathrel{\mathrel{\sc c}} P$ は不変である.よって、(26.18) から

$$G\delta\lambda = \mu N\delta\lambda + xX\delta\lambda, \tag{26.19}$$

**つまり** (26.16) が得られた.

二つの系 I と II の間で熱,体積,および化学物質のやりとりができるようにこれら二つの 系を接して全体として孤立させることにする (熱的に孤立していてしかも外界と仕事も物質 のやりとりもできないようにする;いつもの論法である). このときの平衡条件は全体のエン トロピーが最大になることである.  $S_X$  で系 X のエントロピーを表すとしよう.  $S = S_{\rm I} + S_{\rm II}$ である. 熱および圧力平衡がすでに達成されているならば残った平衡条件は

$$\delta S = \sum_{i} \left( \frac{\mu_{iI}}{T} \delta N_{iI} + \frac{\mu_{iII}}{T} \delta N_{iII} \right) = 0$$
(26.20)

である.  $N_i$ を変化させるような化学変化がないとすれば  $\delta N_{iI} + \delta N_{iII} = 0$  であるからやりと りされうる各物質 *i* について

$$\mu_{i\mathrm{I}} = \mu_{i\mathrm{II}} \tag{26.21}$$

が成り立たなくてはならない.

相変化については後ほどより詳しく話すけれど<sup>303</sup>ここでは一次相変化(不連続的にものの 性質が変わる相変化)<sup>304</sup>に伴った相の共存(たとえば氷水)に関する基本的かつ重要な面を見 ておくことにしよう.

もしも二相が共存しているときは (ちょうど氷の浮いた水のように), 異なった二つの相を 界面で接している二つの系 I と II と解釈することができる. 温度 T と圧 P 一定の条件下でこ の二つの相が共存する条件は Gibbs の自由エネルギーが最小になることである. 一種類の物 質しかないから

$$0 = \delta G = \mu_{\rm I} \delta N_{\rm I} + \mu_{\rm II} \delta N_{\rm II}. \tag{26.22}$$

二相共存系は外界と物をやりとりしないと考えるので $\delta N = \delta N_{I} + \delta N_{II} = 0$ であり

$$\mu_{\mathrm{I}} = \mu_{\mathrm{II}} \tag{26.23}$$

でなくてはならない. これが相共存の条件であり, △を相変化による変化を表すとすれば

$$\Delta \mu = 0 \tag{26.24}$$

と書くこともできる.

圧力を変えると沸点がどう変わるかは実用的にも重要な問題である (減圧蒸留 vacuum distillation を思い出そう). これを理解するには圧力で化学ポテンシャルがどう変わるか知る 必要がある. Gibbs-Duhem の関係を導いたのと同じ考え方で

$$d\mu = vdP - sdT \tag{26.25}$$

であることがわかる. ただし, v = V/N, s = S/N である. これらの密度は相によってことなるが  $T \ge P$  はどちらの相にも共通だから (26.24) は

$$\Delta v \, dP = \Delta s \, dT \tag{26.26}$$

と書ける. この式で dT と dP は相共存線にそった変化 (図 26.3 の矢印), そして  $\Delta v = v_{\rm I} - v_{\rm II}$  および  $\Delta s = s_{\rm I} - s_{\rm II}$  である.

(26.26) から Clapeyron-Clausius の公式

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\ddagger \not{F}} = \frac{\Delta s}{\Delta v} = \frac{s_{\rm I} - s_{\rm II}}{v_{\rm I} - v_{\rm II}} \tag{26.27}$$

<sup>&</sup>lt;sup>303</sup>相変化とは何か?後である程度深くこの話題を取り扱うがここでは水が凍ったりまた沸騰するような見慣れている現象だけを相変化として考える.

<sup>&</sup>lt;sup>304</sup>相変化には大きく分けて2種類がある,連続的な相変化とそうでない相変化である.前者の相変化ではどん な示量的量の変化にも跳びは生じないが,たいへん変わった現象が起こる.不連続的な相変化では相変化で少な くとも一つの示量変数に跳びが生じる.たとえば氷が溶けるときには密度が不連続的にかわる.



図 26.3: 相が共存するとき圧力を dP 変えると,共存温度はどう変わるだろうか? ここで赤い線は相 I と相 II との共存線を表す.

が得られる.この公式でvをモル体積(体積/モル),sをモルエントロピーと解釈していい.エントロピー変化  $\Delta s$ は  $\Delta h = h_{\rm I} - h_{\rm II}$ (潜熱)と  $\Delta s = \Delta h/T$ のように相転移の温度 Tを使って関係づけられるから

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{\#7}} = \frac{\Delta h}{T\Delta v} \tag{26.28}$$

と書くこともできる.

このように化学ポテンシャルはたいへん重要な量だということがわかるが,熱力学はそれ について何をいうことができるだろうか? (26.25)から温度を固定すると

$$d\mu = \frac{V}{N}dP \tag{26.29}$$

であることが分かる.そこで,状態方程式が分かっていればある程度のことが言える.たとえば古典理想気体なら

$$d\mu = \frac{k_B T}{P} dP, \qquad (26.30)$$

つまり

$$\mu(T, P) = \mu(T, P^{\ominus}) + k_B T \log(P/P^{\ominus})$$
(26.31)

となる. ここで⊖はある標準的な状態を表す(たとえば大気圧). 実用的にはしばしば

$$\mu(T, P) = \mu^{\ominus}(T) + k_B T \log P \tag{26.32}$$

と書かれ µ⊖(T)を標準化学ポテンシャルという.

古典理想気体の化学ポテンシャルを統計力学的に計算しよう. Helmholtz の自由エネル ギーは計算できるから

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} \tag{26.33}$$

310

で化学ポテンシャルが計算できる.正準分配関数は

$$Z = \frac{1}{N!} \left[ \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \right]^N = \frac{1}{N!} \left[ \frac{\sqrt{2\pi}}{\lambda_T} L \right]^{3N} = \left[ \frac{e n_Q V}{N} \right]^N$$
(26.34)

と書ける (第 19 講 (19.18)). ここで Stirling の公式を使い

$$n_Q = (\sqrt{2\pi}/\lambda_T)^3 \tag{26.35}$$

とおいた.  $\lambda_T = (h^2/mk_BT)^{1/2}$ は熱的な de Broglie 波長である.

こうして

$$A = Nk_B T \log(N/Vn_Q) - Nk_B T \tag{26.36}$$

が得られるので, n を数密度として

$$\mu = k_B T \log \frac{N}{V n_Q} = k_B T \log \frac{n}{n_Q} = k_B T \log \frac{P}{k_B T n_Q}$$
(26.37)

であることが分かった. もちろん, これは (26.32)の形をしている.

理想気体混合物の分圧が $P_i$ であるような第i成分の化学ポテンシャルは Dalton の分圧の 法則を使って

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^{\ominus}(T) + RT \log P_i \tag{26.38}$$

のように書くことができる.

溶液を格子モデルで考えよう: 各格子点は溶媒分子かあるいは溶質分子一つで占められる (空格子点はない) (図 26.4).



図 26.4: 格子溶液モデル: 溶媒分子 N 個 (黄) と溶質分子 n 個 (青) があるとする.

(格子点には一つの分子しか来ないという排除体積による以外の)分子間の相互作用はないものとする (理想溶液の仮定). N 個の溶媒分子がn 個の溶質分子と混ざって溶液を作っているとする. x = n/(N+n)が溶質のモル分率である. 希薄溶液  $0 < x \ll 1$ の場合を考えよう. 純粋溶媒の化学ポテンシャルを  $\mu_0(T, P)$ , 純粋の溶質の化学ポテンシャルを  $\mu_s(T, P)$  とす

ると、混ぜる前の系の Gibbs の自由エネルギーは  $G = N\mu_0 + n\mu_s$  である. 両者を混ぜると全体の Gibbs の自由エネルギーは変化するだろう:

$$\Delta G = \Delta E + P \Delta V - T \Delta S. \tag{26.39}$$

しかし、溶液を理想溶液とするので体積や内部エネルギーは濃度によらない. そこで  $\Delta E$  と  $\Delta V$  はゼロであり

$$\Delta G = -T\Delta S \tag{26.40}$$

となる. つまり, G は混合エントロピーの変化の分だけ変わる. 溶液は図 26.4 にあるように 格子気体の混合物としてモデル化されているので Boltzmann の公式から直ちに

$$\Delta S = k_B \log \binom{N+n}{n} = -Nk_B \log(1-x) - nk_B \log x \tag{26.41}$$

と書くことができる (この形のモル分率だけで決まる混合エントロピーを理想混合エントロ ピーという). よって, 混合した後の系の Gibbs 自由エネルギーは

$$G = N\mu_0 + n\mu_s + Nk_B T \log(1 - x) + nk_B T \log x$$
(26.42)

となる.

これから直ちに混合後の化学ポテンシャルを読みとることができるが,ここは正直に微分 しよう:

$$\mu_{solv} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu_0 + k_B T \log(1-x).$$
(26.43)

同じようにして

$$\mu_{solute} = \mu_s + k_B T \log x. \tag{26.44}$$

以上では二成分を溶質および溶媒と考えたが、二成分 I と II は異なった液体でそれらを混合して混合液体を作る問題と上の計算を解釈することもできる. 混合した後の化学ポテンシャルがすぐ上のような形、つまり、 $x_{I}(x_{II})$ を成分 I (II) のモル分率とし温度 T での純粋状態の化学ポテンシャルには添字 0 をつけることにして

$$\mu_{\rm I} = \mu_{\rm I0} + k_B T \log x_{\rm I}, \tag{26.45}$$

$$\mu_{\mathrm{II}} = \mu_{\mathrm{II}0} + k_B T \log x_{\mathrm{II}} \tag{26.46}$$

になっていることはどうやったら調べられるだろうか. これは混合液体と共存する混合気体 (蒸気)の中の各成分の分圧を調べればよい. 蒸気は理想気体だとしてその化学ポテンシャル は (26.32) あるいは (26.38)の形をしている. 温度 T 一気圧の純粋の蒸気の化学ポテンシャル を  $\mu_{IG}^{\ominus}$  ( $\mu_{IIG}^{\ominus}$ )と書くとそれぞれの純粋液体と共存する純粋気体の化学ポテンシャルはそれぞ れの蒸気圧を  $P_{I0}$ ,  $P_{II0}$  などと書いて

$$\mu_{I0} = \mu_{IG}^{\ominus} + k_B T \log P_{I0}, \qquad (26.47)$$

$$\mu_{\mathrm{II0}} = \mu_{\mathrm{IIG}}^{\ominus} + k_B T \log P_{\mathrm{II0}} \tag{26.48}$$

となる<sup>305</sup>. 各成分の分圧が  $P_{\rm I}$  および  $P_{\rm II}$  であるような混合気体ではそれぞれの成分の化学ポテンシャル  $\mu_{\rm IG}$  および  $\mu_{\rm IIG}$  は

$$\mu_{\mathrm{I}G} = \mu_{\mathrm{I}G}^{\ominus} + k_B T \log P_{\mathrm{I}}, \qquad (26.49)$$

$$\mu_{\mathrm{II}G} = \mu_{\mathrm{II}G}^{\ominus} + k_B T \log P_{\mathrm{II}} \tag{26.50}$$

となる.

混合液体と混合気体の共存条件は $\mu_{I} = \mu_{IG}$ および $\mu_{II} = \mu_{IIG}$ だから,

$$\mu_{\mathrm{IG}}^{\ominus} + k_B T \log P_{\mathrm{I0}} + k_B T \log x_{\mathrm{I}} = \mu_{\mathrm{IG}}^{\ominus} + k_B T \log P_{\mathrm{I}}, \qquad (26.51)$$

$$\mu_{\mathrm{IIG}}^{\ominus} + k_B T \log P_{\mathrm{II0}} + k_B T \log x_{\mathrm{II}} = \mu_{\mathrm{IIG}}^{\ominus} + k_B T \log P_{\mathrm{II}}.$$
(26.52)

よって

$$P_{\rm I} = x_{\rm I} P_{\rm I0}, \ P_{\rm II} = x_{\rm II} P_{\rm II0}$$
 (26.53)

が得られる: 蒸気圧は成分のモル分率 × 純粋液体の蒸気圧にひとしい. これを Raoult の法則 (Raoult's law) と呼ぶ.<sup>306</sup>

Dalton の分圧の法則と以上を組み合わせると溶媒に溶ける気体の量はその圧力に比例するということができる. これを Henry の法則 (Henry's law) という.<sup>307</sup>

得られた化学ポテンシャルをつかって溶液の浸透圧を計算しよう. この結果は前に見たように Einstein の Brown 運動の理論の主要な成分の一つだった.<sup>308</sup> 浸透圧  $\pi$  は溶媒分子だけを通す半透膜を介して溶媒が純粋溶媒から溶液へと流れ込んでこないようにするための最小の圧力のことである (図 26.5 参照). つまり, ものが流れない平衡状態を作るには溶液側の圧力を  $P \rightarrow P + \pi$  と増加しなくてはいけない.

半透膜の両側の溶媒分子の化学ポテンシャルは、この膜を溶媒分子は通れるので溶媒分子の 正味の流れのない釣り合いのためには、等しくなくてはいけない:

$$\mu_{solv}(P+\pi,T) = \mu_0(P+\pi,T) + k_B T \log(1-x) = \mu_0(P,T).$$
(26.54)

これから

$$-\mu_0(P+\pi,T) + \mu_0(P,T) = k_B T \log(1-x) \simeq -k_B T x$$
(26.55)

<sup>305</sup>ここで対数の中に特定の単位を持った圧力がなまで現れているのでこのような式を使うときはその特定の 単位,今の場合は気圧,で圧力を測らなくてはいけない.

<sup>&</sup>lt;sup>306</sup>François-Marie Raoults (1830-1901). 彼は融点降下もはじめに指摘した (1878). これは電解質が実際に電 離することを実証するカギとなった.

<sup>&</sup>lt;sup>307</sup>William Henry (1774-1836). この法則は 1803 年に発表された.

<sup>&</sup>lt;sup>308</sup>そこでは溶質に作用する力が知りたかった. 浸透圧とこれを関係づけるには次のように考えればいい. ただ のピストンが溶液と純粋溶媒の間にあるときは双方の圧が釣り合っているとしよう. ここで溶質分子だけは溶 媒分子とは相互作用しない固定された壁で遮りピストンは溶媒分子からの力のみを感じるような '半透的ピス トン'で置きかえる. こうすると溶液が外の純溶媒に及ぼす圧力が減ってしまう. この不釣り合いを解消するた めに π を溶液側に余計にかけなくてはいけなくなったのだ. つまり溶質には π に相当する力がもともとかかっ ていたのである. これはまさに第7講に出てきた「エントロピー力」である.



図 26.5: 水平の矢印は溶媒分子が侵入する傾向を表す.

だが、すでに上で見たように一定温度のもとでは  $d\mu = (V/N)dP$  なので、(26.55) の左辺を Taylor 展開して

$$-(V/N)\pi = -k_B T(n/N) \Rightarrow \pi V = nk_B T \tag{26.56}$$

が得られる. この公式を van't Hoff の法則という.

非常に似た問題として溶質による融点降下や沸点上昇 (boiling-point elevation を考えることができるがこれらは本講義末の問題にする.

Raoult の法則, van't Hoff の法則, Henry の法則, 沸点上昇, 融点降下などはすべて溶質の 個性にはよらず化学ポテンシャルの中の  $\log x$  か  $\log(1-x)$  項のせい (つまり分子数の比のせい) であるので, ひとくくりにして考えることができる, というわけでこれらの現象は束一的 性質 (colligative properties) を持つと言われる.

おしまいに化学平衡を考えよう.化学反応が進行も逆行もしない条件は何か?直感的に化 学ポテンシャルの釣り合いだと諸君が思ったならほとんどの理解は達成されたのであるが, この釣り合いから出て来るいろいろな定量的な結果を得るために化学反応を系統的に取り扱 う記号法を導入したりする必要がある.化学反応は物理学者にとってはあまり大事でないと 思うかも知れないが素粒子の反応も化学反応として理解できるし,さらにわれわれ生きもの は化学機械だから化学平衡の理解は基本中の基本である.

一般式を書くとややこしくなるのでここでは次の反応

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3 \tag{26.57}$$

を例にとって一般的なことを説明する. この式は一分子(あるいは1モル<sup>309</sup>)の窒素が3分子 (あるいは3モル)の水素と反応して2分子(あるいは2モル)のアンモニアができる反応を表 している. これはなにも4分子が一度に反応すると言っているのではなく,いくつかの素反 応の結果をまとめて書いたものである.<sup>310</sup>

(26.57)の左辺は原系(あるいは反応系),右辺は生成系と呼ばれる.2,3や(あらわには書か

 $<sup>^{309}1</sup>$  モルの物質の量は、すでに書いたように、その物質の分子が 12g の  $^{12}C$ ) 中の原子の数 (Avogadro 定数の 定義) と同じ数だけある量のこと.

<sup>&</sup>lt;sup>310</sup>実際の気相での素反応としては (26.57) というようなものはきわめてありそうにない.実際の素反応は一分子が壊れる反応か2分子の衝突によって起こるような反応である.

れていない窒素の前にある) 1 のような数係数を化学量論的係数 (stoichiometric coefficients) という.

生成系の化学量論的係数はすべて正,原系のそれはすべて負という符号の約束すると上の 化学反応を代数的に書くことができる:

$$-N_2 - 3H_2 + 2NH_3 = 0. (26.58)$$

こうしてどんな化学反応も

$$\sum \nu_i C_i = 0 \tag{26.59}$$

のように書くことができる.  $\nu_i$ のような係数を化学物質  $C_i$ の符号付き化学量論的係数 (signed stoichiometric coefficients) という;  $\nu_i > 0$  ( $\nu_i < 0$ )は,反応が右に進むとき化学種 *i* は生成産物である (反応消費される) ことを表している.

分圧が P<sub>i</sub> であるような化学種 i の混合気体では1 モルあたり<sup>311</sup> の化学ポテンシャルは

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus} + RT \log P_i. \tag{26.60}$$

標準状態の  $\mu_i^{\ominus}$  は (多くの場合)  $P_i = 1$  (単位は気圧であったり MPa であったりする<sup>312</sup>) のと きの化学ポテンシャルである. 溶液中では溶質 *i* の化学ポテンシャルは

$$\mu_i = \mu_i^{\ominus}(T, P) + RT \log a_i \tag{26.61}$$

の形に書かれる. *a<sub>i</sub>* は化学種 *i* の活量 (activity) とよばれ理想溶液ではモル分率そのものであ り, 一般の希薄溶液でも (高分子でない限り) たいていそれに近い.

化学反応 (26.59) の平衡条件は

$$0 = \sum_{i} \nu_{i} \mu_{i} = \sum_{i} \nu_{i} [\mu_{i}^{\ominus}(T, P) + RT \log a_{i}], \qquad (26.62)$$

**あるいは**(*TP* 一定を仮定して)

$$-\Delta G^{\ominus} \equiv -\sum_{i} \nu_{i} \mu_{i}^{\ominus}(T, P) = RT \log\left(\prod_{i} a_{i}^{\nu_{i}}\right)$$
(26.63)

と書くことができる. この左辺は系の組成によらないので化学反応定数 K(T, P) を

$$K(T,P) = e^{-\Delta G^{\ominus}/RT} = \frac{\cdots a_p^{\nu_p} \cdots}{\cdots a_r^{-\nu_r} \cdots}$$
(26.64)

<sup>311</sup>ここまではすべてを一分子あたりで考えてきたので化学ポテンシャルの表現にも *k<sub>B</sub>* が表れてきたが今日の 化学反応についての講義の所だけ 1 モルあたりで話をする.そこでいたるところ *k<sub>B</sub>* は *R* で置き換わっている. <sup>312</sup>このような式ではしばしば対数の中に次元をもった量がなまで現れているので式が書かれている単位を尊 重して使わないといけない. で定義する. ここで右辺の分子に現れるものはすべて生成系の化学種であり分母に現れるの は原系の化学種である. (26.64) は質量作用の法則とよばれる. 現れる指数はすべて正であ る. 大きな *K* はその反応が生成系の方に寄っている (右の方に寄っている) ことを意味する. (26.57) の化学反応定数は

$$K(T,P) = \frac{[\mathrm{NH}_3]^2}{[\mathrm{N}_2][\mathrm{H}_2]^3}$$
(26.65)

である. ここで [X] は化学種 X の分圧である (溶液反応ではモル分率 (あるいは活量) が現れる).

原理的に化学反応定数を統計力学的に計算できる.しかし,理想気体の反応を除いて必要 な化学ポテンシャルを計算することはほとんど不可能と言ってよく,実際上興味深い反応に ついては理論的計算はほとんど意味がない.

化学反応定数をTで微分すると反応熱つまり反応によるエンタルピー変化  $\Delta H$  が得られる. Gibbs-Helmholtz の関係 (あるいはその Gibbs 自由エネルギー版) から

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^{\ominus}}{RT^2} \tag{26.66}$$

がわかる.  $\Delta H^{\ominus}$  は標準状態のエンタルピー変化である. この公式を van't Hoff の式とよぶ. 同様に,

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^{\ominus}}{RT} \tag{26.67}$$

が得られる.ここで  $\Delta V^{\ominus}$  は標準状態での反応による体積変化である.化学反応においては  $\Delta$  はいつでも (生成系についての和) – (原系についての和) である.

(26.66)は、もしも反応が発熱的ならば、つまり $\Delta H^{\ominus} < 0$ ならば、系の温度を上げることで 平衡を熱が発生しない方向にずらすことができる(つまりKが減少するので反応は逆行する). これは"摂動に対する系の反応は摂動の効果を軽減する方向に生じる"という Le Chatelier の原理(第17講)の例である.(26.67)もその例である.いうまでもなく、これらは世界が安 定だということを示しているのである. 19-1. 今日考えた溶液の格子モデルをつかって相変化温度への不純物の効果を調べよう.



図 26.6: すでに考えた格子モデル.

溶媒分子(多数いる方の分子)の化学ポテンシャルは

$$\mu_L = \mu_L^{\ominus} + k_B T \log(1 - x) \tag{26.68}$$

と書けることを知っている. ここで x は溶質 (図 26.6 の青い丸) のモル分率である.  $\mu_L^{\ominus}$  は純粋溶媒の化学ポテンシャルである. 純粋溶媒が固体になったときその化学ポテンシャルが  $\mu_S^{\ominus}$  であるとする.

(1) 溶液を冷やしていくと溶媒の固体があらわれる. 固体からは不純物は排除されるので純粋固体が生成するという理想化はかなり現実的である. *T<sub>m</sub>* を純粋溶媒の融点とする. これは

$$\mu_L^{\ominus}(T_m, P) = \mu_S^{\ominus}(T_m, P) \tag{26.69}$$

ということである. モル分率 x の不純物を含む溶液と溶媒の純粋固体とが平衡状態で共存する温度はどうなるか? 融点からの共存温度のずれ  $\Delta T$  を x のオーダまで求めよ. 融解の潜熱は分子当たり L であるとする.

(2) 温度 T において溶媒の蒸気は理想気体と考えていいとする. 温度 T で溶媒の蒸気圧は P である. ここに不純物として溶質を加える. 溶質分子は液相から逃げ出すことはできないと する. この溶液と平衡にある溶媒気体の圧力は加えられた不純物のために  $\Delta P$  だけ変化する. これを x のオーダまで求めよ.

(3) (2) から、気化による体積膨張が十分大きいと仮定すると $\Delta P/P = -x$ であることが分かるだろう (Raoult の法則である). 23.3 g の溶質が 100 g の水にとかされたとき 100 °C において  $|\Delta P|$ は 2850 Pa だった. この溶質の分子量を決めよ.

#### 答.

(1) 温度  $T_m + \Delta T$  において純固体と溶液が共存したとすると両相の溶媒分子の化学ポテン シャルが一致しなくてはならないので

$$\mu_S^{\ominus}(T_m + \Delta T, P) = \mu_L^{\ominus}(T_m + \Delta T, P) + k_B T \log(1 - x).$$
(26.70)

つまり, xのオーダまでなら, 上の条件を Taylor 展開して

$$\frac{\partial [\mu_S^{\ominus}(T_m, P) - \mu_L^{\ominus}(T_m, P)]}{\partial T_m} \Delta T = -k_B T_m x$$
(26.71)

ー分子当たりの示量量を対応する小文字で書くことにするとGibbsの関係式から $d\mu = -sdT + vdP$ なので、上の等式は

$$[s_L(T_m, P) - s_S(T_m, P)]\Delta T = -k_B T_m x$$
(26.72)

となる (純粋を示す ⊖ はとった). 潜熱 L から

$$s_L(T_m, P) - s_S(T_m, P) = L/T_m$$
(26.73)

であることが分かるので

$$\Delta T = -\frac{k_B T_m^2}{L} x < 0 \tag{26.74}$$

つまり, 融点は不純物の濃度に比例した分だけ低下する. これを融点降下 (melting point depression) という.

(2) 溶媒の気体の化学ポテンシャルを  $\mu_G(T, P)$  とする. 一般的に理想気体としていいなら

$$\mu_G(T, P) = \mu_G^{\ominus}(T) + k_B T \log P \tag{26.75}$$

の形を持つことを知っている.よって,純粋溶媒とその蒸気が圧力 P で平衡にある条件は

$$\mu_L^{\ominus}(T, P) = \mu_G^{\ominus}(T) + k_B T \log P \tag{26.76}$$

であり、溶媒と蒸気の平衡が圧力  $P + \Delta P$  で実現するとすれば

$$\mu_L^{\ominus}(T, P + \Delta P) + k_B T \log(1 - x) = \mu_G^{\ominus}(T) + k_B T \log(P + \Delta P)$$
(26.77)

が成立する. (26.76) を (26.77) からさし引いて

$$\mu_L^{\ominus}(T, P + \Delta P) - \mu_L^{\ominus}(T, P) + k_B T \log(1 - x) = k_B T \log(1 + \Delta P/P)$$
(26.78)

が得られる. この式を x のオーダまで Taylor 展開すると

$$\left(\frac{\partial\mu_L}{\partial P}\right)_T \Delta P - k_B T x = \frac{k_B T}{P} \Delta P \tag{26.79}$$

が得られる.この式に出ている偏微分は溶媒液体の分子当たりの体積で,それは気体の体積 k<sub>B</sub>T/P にくらべれば無視できる.この近似をするとつぎの有名な公式が出て来る:

$$\Delta P = -xP. \tag{26.80}$$

(3) *M* を溶質の分子量であるとする. 今の場合まわりの圧力は (水の沸点の値から考えて) 1 気圧なので

$$x = \frac{23.3/M}{100/18 + 23.3/M} = \frac{|\Delta P|}{P}$$
(26.81)

は

$$\frac{23.3}{M} = \frac{(100/18)|\Delta P|/P}{1 - |\Delta P|/P} \simeq \frac{100}{18} \frac{|\Delta P|}{P} = \frac{100}{18} \frac{2850}{1.013 \times 10^5}$$
(26.82)

になる. よって,  $M \simeq 149$  である.

19-2. アンモニアをを合成するつぎの反応を考えよう:

$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3. \tag{26.83}$$

分圧を使いそれを気圧単位で測ることにすると、この反応の平衡定数は 500 °C において

$$K = \frac{P_{\rm NH_3}^2}{P_{\rm N_2} P_{\rm H_2}^3} = 1.5 \times 10^{-5}$$
(26.84)

と与えられる.

(1) アンモニアを合成したいとするとき、反応容器全体の圧力を上げた方がいいかそれとも 不利か? (関係した式などを引用して)君の答を正当化すること.

(2) 閉じた反応容器中の *N* と *H* の原子数の比が 1:3 であるとする. もしも 90% の原子が反応してアンモニアになった状態が平衡状態であるとする. 容器の全圧 *P* はどう選ばなくてはいけないか? 気体は理想気体として扱ってよい.

(1) これは le Chatelier の法則の適用例である.反応が進行すれば体積が減少するのだか,圧力を増せば反応はアンモニア側にシフトする.定量的には

$$\left(\frac{\partial \log K}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V}{RT} \tag{26.85}$$

を使う. ただし、 $\Delta V$  は反応による体積変化である. 今の例ではこれが負なので P を増やす と K が大きくなる. つまり、反応は右へとシフトする、すなわちもっとアンモニアができる. (2) 反応が終わった最後の成分比が知りたい. はじめ 1 モルの窒素ガスがあるとするならば  $N_2$  の 100x%がアンモニアに変わったとき総モル数は

$$1 - x + 3(1 - x) + 2x = 4 - 2x \tag{26.86}$$

となる.よって平衡になったとの分圧は

$$P_{N_2} = P \frac{1-x}{4-2x}, P_{H_2}^3 = P \frac{3-3x}{4-2x}, P_{NH_3}^2 = P \frac{2x}{4-2x}$$
(26.87)

のようになる.よって,

$$K = \frac{[2x/(4-2x)]^2}{P^2[(1-x)/(4-2x)][(3-3x)/(4-2x)]^3} = \frac{16x^2(2-x)^2}{27P^2(1-x)^4}$$
(26.88)

と書ける.x = 0.9だから

$$P^2 = 5808/K = 3.87 \times 10^8, \tag{26.89}$$

**つまり**,  $P = 1.97 \times 10^4$  atm.

# 第27講 大正準形式と理想量子系

まとめ

\* 化学ポテンシャルー定条件下の系を記述する大正準分配関数/大正準アンサンブルが導入 される.

- \* 大正準分配関数を使って相互作用しない量子系を考える.
- \* フェルミオンとボゾンの圧力を較べる.
- \* いかなる理想気体についても PV = 2E/3 である.

キーワード

大正準分配関数, 大正準アンサンブル, フェルミオン, ボゾン, Bose-Einstein 分布, Fermi-Dirac 分布

これだけは

- \* なぜ PV が直接大正準分配関数から導けるのか説明できること.
- \* フェルミオン系およびボゾン系の低温での振る舞いを直感的に理解すること.
- \* 特にフェルミオン系とボゾン系の圧力の違いが理解できること.
- \* (一粒子)状態密度  $D_t(\epsilon)$ が導けること.  $D_t \propto \sqrt{\epsilon}$ に注意.

今までにミクロカノニカル, カノニカルおよび一般化されたカノニカル分布 (たとえば圧 カアンサンブル) に出会った. 第四法則は

$$A = E - TS = -PV + \mu N \tag{27.1}$$

であることを教える (上の式を Gibbs-Duhem の関係を第 26 講で導いたのと同じ論法で直接 出せるか?). そこで

$$PV = -A + \mu N = ST - E + \mu N, \tag{27.2}$$

つまり,

$$\frac{PV}{T} = S - \frac{E}{T} + \frac{\mu}{T}N \tag{27.3}$$

である. これはエントロピーの Legendre 変換だから PV/T あるいは  $PV/k_BT$  を直接計算させてくれる統計力学的手段があっていいはずだ. まえにやったことをふりかえろう.

次の二つの式を較べよう:

$$S = k_B \log w(E, V, X), \qquad (27.4)$$

$$-\frac{A}{T} = S - \frac{E}{T} = k_B \log Z(T, V, X).$$
 (27.5)

320

Boltzmann の原理の助けを借りて

$$Z(T, V, X) = \int dE \, w(E, V, X) e^{-E/k_B T} = \int dE \, e^{[S(E) - E/T]/k_B}.$$
(27.6)

と書くことができる. そこでこれをまねて

$$\frac{PV}{T} = S - \frac{E - \mu N}{T} = k_B \log \Xi(T, V, \mu)$$
 (27.7)

は

$$\Xi(T, V, \mu) = \int dE \sum_{N} w(E, V, N) e^{-(E - \mu N)/k_B T} = \sum_{N=0}^{\infty} Z(T, V, N) e^{\beta \mu N}$$
(27.8)

と置くことで成り立つことが分かる. Ξは大正準分配関数 (grand canonical partition function) と呼ばれ、温度 T 化学ポテンシャル  $\mu$  の熱浴兼ケモスタットと接した系を記述することがで きる.  $\mu$  は系に一分子を押し込むのに必要な仕事であったことを思いだそう. そこで  $\mu$  を調 節することで系の中に平均としていくつ粒子があるか調節できる.

まとめよう:

$$\frac{PV}{T} = -\frac{A}{T} + \frac{\mu N}{T} = k_B \log \Xi(T, V, \mu)$$
(27.9)

でありそこに現れる次の大正準分配関数は

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Z(T, V, N) e^{\beta \mu N} = \sum_{\Xi \not \subset \Box \text{ the }} e^{\beta(H-\mu N)}$$
(27.10)

のように計算できる. ここでミクロ状態についての和は系に含まれる粒子の数にかかわらず に実現可能な微視的状態すべてについての和を意味する.

アンサンブルの等価性はここでも成立する: もしも  $N \gg \log N$  ならばどの分配関数を使ってもいい. たとえば、トラップに閉じこめられた数千個の粒子があるときこの系を大正準分配関数を使って計算していいのである.<sup>313</sup>

Gibbs の関係は

$$d\left(\frac{PV}{T}\right) = -Ed\frac{1}{T} + \frac{P}{T}dV + Nd\frac{\mu}{T}$$
(27.11)

となるが, これは

$$d\log\Xi = -Ed\beta + \beta PdV + Nd(\beta\mu) \tag{27.12}$$

と書いた方が統計力学をするときにははるかに便利だろう.

大正準分配関数と化学ポテンシャルの使い方の例(わざと少しややこしくしてある;図27.1 の説明を見よ)を一つやっておこう.異なった分子種 A と B からなる理想気体混合物がある

<sup>&</sup>lt;sup>313</sup>臨界現象のようなことがあると、あとで学ぶように、粒子達はバラバラに独立に振る舞ってくれないので大数の法則が成り立つにははるかに巨大な系が必要だろうが、そういうことがなく相関距離が分子間距離と桁違いに違わないかぎりここに述べた大雑把な基準でものを考えていい.

とする. 分子種 X の分圧を  $P_X$  と書こう (X = A あるいは B). この気体がその中に置かれた N 個の吸着点を持った吸着面と平衡にあるとする. 分子 X が吸着するとそのエネルギーが  $\epsilon_X$  だけ増えるとする (増えると書いたが  $\epsilon_X < 0$  のことは多い). 各吸着点は分子 A を高々一 つ, あるいは高々二分子の B を収容できるとしよう. 吸着された分子 A には二つの (エネル ギー的には区別できない) 内部状態がある. B 分子が一つ吸着されているときはその内部状 態は一つだけだが, 二分子が同じ所に吸着すると五つの (エネルギー的には区別できない) 内 部状態がある. 気体と平衡状態にあるときこの吸着面上の分子の数を知りたい. 気体の体積 は十分大きく吸着によってその組成は変わらないとする (つまり気体は吸着面にとってはケ モスタットである).



図 27.1: 気体粒子の '触媒表面' への吸着: A: 緑 (吸着後は 2 内部状態を持つ), B: 赤 (1 粒子のみ吸着なら 1 内部状態, 2 粒子吸着なら 5 内部状態).

表面に吸着している A および B 粒子の平均的な数が知りたい.

いくつ分子が吸着しているかは知らないから大正準分配関数で考えるのが都合がいい. *A* および *B* の化学ポテンシャルをそれぞれ  $\mu_A$  と  $\mu_B$  としよう. 表面に吸着している分子達に ついての大正準分配関数は

$$\Xi = \left[1 + 2e^{-\beta(\epsilon_A - \mu_A)} + e^{-\beta(\epsilon_B - \mu_B)} + 5e^{-2\beta(\epsilon_B - \mu_B)}\right]^N$$
(27.13)

である. N だけある格子点の一つ一つにどういう可能性があるかを枚挙すれば[]の中味が 容易に書けるだろう. あとは化学ポテンシャルが必要だがそれは理想気体の統計力学で計算 できる. 実際,前の講義でやったばかりだ. そこで結果を使って

$$\mu_A = k_B T \log(\beta P_A / n_{QA}), \ \ \mu_B = k_B T \log(\beta P_B / n_{QB}).$$
(27.14)

ここで  $n_{QX}$ は '量子密度' で T と分子の質量できまる ((26.35) 参照). Gibbs の関係は (吸着面の大きさは変えないので体積に相当する項はない)

$$d\log \Xi = -Ed\beta + N_A d(\beta \mu_A) + N_B d(\beta \mu_B) \tag{27.15}$$

なので

$$N_A = N \frac{2e^{-\beta(\epsilon_A - \mu_A)}}{1 + 2e^{-\beta(\epsilon_A - \mu_A)} + e^{-\beta(\epsilon_B - \mu_B)} + 5e^{-2\beta(\epsilon_B - \mu_B)}}$$
(27.16)

および

$$N_B = N \frac{e^{-\beta(\epsilon_B - \mu_B)} + 10e^{-2\beta(\epsilon_B - \mu_B)}}{1 + 2e^{-\beta(\epsilon_A - \mu_A)} + e^{-\beta(\epsilon_B - \mu_B)} + 5e^{-2\beta(\epsilon_B - \mu_B)}}.$$
(27.17)

がえられた.

相互作用しない粒子からなる多体系を考えよう.一粒子の状態が $i = 1, 2, \cdots$ というふうに番号づけられているとする. どの二つの粒子も区別不可能だとすると,この系のミクロ状態(系全体の微視的力学的に区別できる状態,一つ一つの粒子の状態ではない)を指定するには一粒子状態iにある粒子の数 $n_i$ (これは一粒子状態iの占有数と呼ばれる)すべてを指定すればいい.つまり占有数の表  $\{n_1, n_2, \cdots\}$ とミクロ状態を同一視していい.

このような系の熱力学を調べるには、粒子の総数を指定しなくていいので大正準形式が都 合がいい。

第i 一粒子状態にある粒子のエネルギーを $\varepsilon_i$ としよう. 系の微視的状態 { $n_1, n_2, \cdots$ } の全 エネルギー  $\mathcal{E}$  および総粒子数 N は

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1} \varepsilon_i n_i, \tag{27.18}$$

と

$$N = \sum_{i=1}^{N} n_i \tag{27.19}$$

のように書き表される. そこでこの系の大正準分配関数は

$$\Xi(\beta,\mu) = \sum_{n_1,n_2,\cdots} e^{-\beta \mathcal{E} + \beta \mu N}$$
(27.20)

となる.和は各一粒子状態に許されているかぎりの粒子数すべてについてとる. *E* と *N* の表現 ((27.18) および (27.19)) を使うと各一粒子状態の分配関数

$$\Xi_i \equiv \sum_{n_i} \exp[-\beta(\varepsilon_i - \mu)n_i].$$
(27.21)

を使って(これを一粒子状態 i の大正準分配関数と呼んでいいだろう)

$$\Xi = \prod_{i} \Xi_{i} \tag{27.22}$$

のように分解することができる. n<sub>i</sub> について和を取るのだがわれわれには二通りの場合しか ないようである. この世には2種類の粒子しかないらしい: ボゾン:一粒子状態の占有数には上限がない; フェルミオン:一粒子状態の占有数は高々1 (Pauliの排他原理).

### これは経験事実である.

スピン統計関係はスピンが半奇数の粒子はフェルミオン,整数の粒子はボゾンであることを教える.この関係は複合粒子にも当てはまる.したがって,水素原子Hやトリチウム原子Tはボゾンであるがその核はフェルミオンである.重水素原子Dや<sup>3</sup>Heはフェルミオンである.<sup>4</sup>Heはボゾンであり,その核もボゾンである.

+や-の荷電粒子からなる全体として電気的に中性な多体系 (たとえばわれわれの身のまわりにあるたいていのもの) が安定であるためには少なくとも正か負に帯電した粒子の一方がフェルミオンでなくてはならないことが知られている. ここで '安定'とは 系の全エネルギー E がある正数 B を使って E > -NB のように下から押さえられていることである. ここで N は全粒子数である. つまり, 世界がわれわれが見ているようなものであるためにはフェルミオンが絶対に必要である.

まず理想ボゾン系(相互作用しないボゾン系)からはじめよう.ボゾンでは占有数は何でもいいのだから一粒子状態iの大正準分配関数は

$$\Xi_i = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)n} = \left(1 - e^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)}\right)^{-1}.$$
(27.23)

この状態の平均占有数は

$$\langle n_i \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} n_i \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)n} / \Xi_i,$$
 (27.24)

つまり

$$\langle n_i \rangle = \left(\frac{\partial \log \Xi_i}{\partial \beta \mu}\right)_{\beta} = k_B T \left(\frac{\partial \log \Xi_i}{\partial \mu}\right)_T = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}$$
 (27.25)

と計算できる. この分布を Bose-Einstein 分布という.

もしも一粒子基底状態のエネルギーをゼロと置くと(これは普通のエネルギー原点の取り 方である),基底状態の占有数は

$$\langle n_{ground} \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} \tag{27.26}$$

と書けるが、これは正でなくてはならないから  $\mu < 0$ (どんなにがんばっても 0) であることが 分かる. つまり、ボゾンの場合、系の化学ポテンシャルは (一粒子の) 基底状態のエネルギー よりも大きくなれない.

324
理想フェルミオン系では占有数は0か1なので

$$\Xi_{i} = \sum_{n=0}^{1} e^{-\beta(\varepsilon_{i}-\mu)n} = 1 + e^{-\beta(\varepsilon_{i}-\mu)}.$$
(27.27)

第 i 状態の平均占有数は

$$\langle n_i \rangle = \sum_{n=0}^{1} n_i \mathrm{e}^{-\beta(\varepsilon_i - \mu)n} / \Xi_i, \qquad (27.28)$$

つまり

$$\langle n_i \rangle = \left(\frac{\partial \log \Xi_i}{\partial \beta \mu}\right)_{\beta} = k_B T \left(\frac{\partial \log \Xi_i}{\partial \mu}\right)_T = \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1}$$
(27.29)

と書ける.この分布を Fermi-Dirac 分布とよぶ.

基底状態(普通エネルギーの原点をここにとるので)では

$$\langle n_{ground} \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} + 1} \tag{27.30}$$

となる. Fermi-Dirac 分布関数の特徴は憶えておくべきだろう (図 27.2 参照). この分布は幅 が  $k_BT$  程度の崖崩れ地帯を持っている.  $T \rightarrow 0$ の極限では  $\epsilon = \mu$  に絶壁がある.  $\mu$  は Fermi レベルと呼ばれる.<sup>314</sup> 温度が十分低ければフェルミオンの場合も  $\mu > 0$  が要求される.



図 27.2: 崖は  $k_BT$  の程度の幅を持つ.  $\mu$  は Fermi レベルと呼ばれる. 図の中で注意している対称性は粒子-空孔対称性 (particle-hole symmetry) である.

上にえられた占有数の分布は Maxwell や Boltzmann が出したわれわれがすでに知っている古典的な粒子の分布とはかなり違っている. この違いは粒子が密にあるときその波動関数同士が重なり合って量子的に干渉することが理由だと考えられるから,上の結果から古典的結果を出すには占有数が0に近い希薄な状態を考えればいいに違いない. そのためには $\mu$ (これは系に粒子を押し込むケモスタットの"強さ"だった)をきわめて小さくすればいい. そこで  $\mu \searrow -\infty$ の極限を考えよう.

 $<sup>^{314}</sup>N$  一定の系については  $\mu$  は温度の関数であることを忘れないように. T = 0 で占拠されている一番高いエネルギーの一粒子状態のエネルギーを Fermi エネルギーと呼ぶ.

この極限では Bose-Einstein 分布 (27.26) であれ Fermi-Dirac 分布 (27.30) であれ期待通り Maxwell-Boltzmann 分布になる:

$$\langle n_i \rangle \to \mathcal{N} \mathrm{e}^{-\beta \varepsilon_i}.$$
 (27.31)

ただし、 $\mathcal{N} = e^{\beta \mu}$ は系の中の粒子の総数で決まる規格化因子である.

理想粒子系の状態方程式を考える前に少し直観を鍛えることにしよう. エネルギーが 0, *e* および 3*e* の三つの一粒子状態しかない系を考えよう. 系には三粒子しかないとしてフェルミオンの場合とボゾンの場合のミクロ状態すべての表を作ろう.



図 27.3: 三つの一粒子状態のある系に三つの粒子を入れる; 左端がフェルミオンの場合. ボゾンの場合には 10 のミクロ状態がある.

まずフェルミオンから:

ミクロ状態	0	$\epsilon$	$3\epsilon$	全エネルギー
1	1	1	1	$4\epsilon$

ボゾンの場合:

microstate	0	$\epsilon$	$3\epsilon$	total energy
1	3	0	0	0
2	2	1	0	$\epsilon$
3	2	0	1	$3\epsilon$
4	1	2	0	$2\epsilon$
5	1	1	1	$4\epsilon$
6	1	0	2	$6\epsilon$
7	0	3	0	$3\epsilon$
8	0	2	1	$5\epsilon$
9	0	1	2	$7\epsilon$
10	0	0	3	$9\epsilon$

もう一つ別の簡単な場合: 100 個のスピンを持たな $N^{315}$ ボゾンかフェルミオンがあるとする. この系の第s 一粒子状態のエネルギーは $\epsilon_s = s\epsilon$  ( $s \in N$ ) と書けるものとする. これらの粒子は相互作用しなN. ボゾンの場合, T = 0 ではすべての粒子が一粒子基底状態を占める(図 27.4 参照). フェルミオンの場合, すべての下の方にある一粒子状態は $\mu$ に対応したあるエネルギーまで完全に占められている. フェルミオン系とボゾン系の(多体系としての)基底

<sup>&</sup>lt;sup>315</sup>、スピンを持たない'とは内部自由度を持たないということ.

状態のエネルギーは根本的に違うことに注意.

励起エネルギーの小さな励起状態も図 27.4 (右) には描いてある. ボゾンの場合どの粒子 も平等に励起されるチャンスがあるが,フェルミオンの場合は Fermi レベルに近い粒子のみ が励起される (励起された粒子はあとに空孔 (hole) を残す). あとで見るように,このような 特性からこれらの系の (低温) 比熱について特徴的なことが分かる.



図 27.4: フェルミオン系 (各パネルの左) およびボゾン系 (右)の基底状態と低励起状態. 一粒子状態とミクロ 状態を混同しないように. 基底状態が左側、低エネルギー励起状態が右側.

$$\frac{PV}{k_BT} = \log \Xi = \mp \sum_{i} \log \left( 1 \mp e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)} \right).$$
(27.32)

ー粒子状態の集合が同じ場合 (すぐあとに出て来る言葉を使えば一粒子状態密度が同じ場合), もしも  $T, V, \mu$  が同じなら圧力は次の順序になる (BE = Bose-Einstein, MB = Maxwell-Boltzmann, FD = Fermi-Dirac):

$$P_{BE} > P_{MB} > P_{FD}.$$
 (27.33)

 $P_{BE} > P_{FD}$ は(27.32)から次のように示される.  $x = e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}$ と書いて $-\log(1 - x)$ と $\log(1 + x)$ の大小を較べよう(図 27.5). この図で十分だろう. これは  $x \in (0, 1)$ のとき $1/(1 - x) = 1 + x + x^2 + \cdots > 1 + x$ からもすぐわかる.

以上と対照的に、もしもT,V,Nが同じならば(上の場合よりもっと自然な比較条件である)

$$P_{FD} > P_{MB} > P_{BE} \tag{27.34}$$



図 27.5:  $\log(1+x)$  はいつも x の下にある.  $-\log(1-x)$  は  $\log(1+x)$  の鏡映  $x \to -x$  のあとで  $y \to -y$  とすることでえられる. あきらかかに  $x < -\log(1-x)$ .

となる. これを示すには多少の手妻が要るのでそれは下の細字の所でやることにするが,直感的にこれを理解するには図27.6 に説明してある実効的引力を考えるといい. この図は圧力の大小のみならず密度ゆらぎの大小についても示唆的である. 密度ゆらぎはフェルミオン系に較べてボゾン系の方が大きい.



図 27.6: 統計の効果の二粒子二容器絵解き. 右端に書いてある数字は実効的引力の作用している状態 (一つの容器に二粒子が入っている状態)の割合である. (BE = Bose-Einstein, MB = Maxwell-Boltzmann, FD = Fermi-Dirac)

上の図にある '実効引力のある状態の重み' からわかるようにフェルミオン系の圧力が最も高い; フェルミオン系では (排他原理で) 互いを避けるのでそれだけ壁に当たりやすくなる (から圧力が高くなる).

(27.34) はつぎのようにして示される: 古典理想気体なら  $PV = Nk_BT$  なので

$$\log \Xi_{FD} > \langle N \rangle > \log \Xi_{BE} \tag{27.35}$$

を示せばいい (巨視系を考えるのだから  $N \ge \langle N \rangle$ を区別する必要はない). 左の不等号を示そう:<sup>316</sup>  $x_j = e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)} \ge$ 書くと

$$\log \Xi_{FD} - \langle N \rangle = \sum_{j} \left[ \log(1 + x_j) - \frac{x_j}{1 + x_j} \right]$$
(27.36)

である. *x* > 0 の場合

$$\log(1+x) - \frac{x}{1+x} > 0 \tag{27.37}$$

<sup>&</sup>lt;sup>316</sup>この式を示すのになんで  $\Xi_{MB}$  が使えないのかといぶかる読者がいるかも知れない.理由はこの大正準分配 関数にあらわれる  $\mu$  と  $\Xi_{FD}$  あるいは  $\Xi_{BE}$  にあらわれる  $\mu$  は別ものだからだ. N が等しい場合を考えている ことを忘れてはいけない;不可避的に  $\mu$  は統計によるのでそれぞれの和に現れている Boltzmann 因子  $e^{\beta(\epsilon-\mu)}$ を単純に比較できないのである.

なので<sup>317</sup>証明は終わった.同様に (27.35) の右側の不等号も示せる.

 $D(\epsilon)d\epsilon$ でエネルギーが  $\epsilon \ge \epsilon + d\epsilon$ の間にある一粒子状態の数を表そう.  $D(\epsilon)$ は一粒子状態密度 (あるいは単に状態密度 density of states) と呼ばれる. これを知っていれば (27.32) を

$$PV = \mp k_B T \int d\epsilon \, D(\epsilon) \log \left( 1 \mp e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \right)$$
(27.38)

と書き直すことができる.今の場合は $D(\epsilon)$ は体積Vの3次元の箱に閉じこめられた一粒子の並進運動の状態密度なので、以下ではこれを $D_t(\epsilon)$ と書くことにする.

古典理想気体なら Eを内部エネルギーとして

$$PV = \frac{2}{3}E\tag{27.39}$$

であることを知っている.理想フェルミ気体でも理想ボース気体でも*PV*の式も*E*の式も古 典的な場合とは大きく異なるにもかかわらず '奇跡的に' これとまったく同じ式が成立する.<sup>318</sup> 内部エネルギーの式は

$$E = \int d\epsilon D_t(\epsilon) \epsilon \langle n(\epsilon) \rangle = \int d\epsilon D_t(\epsilon) \frac{\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \mp 1}$$
(27.40)

であるが,もう少し具体的なことが必要なので状態密度 $D_t(\epsilon)$ をまず求めよう.

ここでは統計力学のコースにふさわしい近道を説明しておく. 一粒子の状態の数をあるエネルギー  $\epsilon$ まで数えよう. そのために古典-量子対応 (第 19 講)を使う: 相体積要素 dpdq の中の量子状態の数は  $dpdq/h^3$  である. エネルギーが  $\epsilon$  以下の量子状態の数は系が体積 V の箱の中に閉じこめられているならば

$$\frac{1}{h^3} \int_{\boldsymbol{q} \in V} d\boldsymbol{q} \int_{|\boldsymbol{p}| < \sqrt{2m\epsilon}} d\boldsymbol{p} = \int_0^{\epsilon} d\epsilon \, D_t(\epsilon)$$
(27.41)

となる. つまり,

$$\int_0^{\epsilon} d\epsilon \, D_t(\epsilon) = \frac{4\pi}{h^3} V \int_0^{\sqrt{2m\epsilon}} p^2 dp.$$
(27.42)

**これを** *c* 微分すると

$$D_t(\epsilon) = \frac{4\pi}{h^3} V \frac{\sqrt{2m}}{2\sqrt{\epsilon}} (\sqrt{2m\epsilon})^2 = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \epsilon^{1/2}$$
(27.43)

が得られる.以上の方法は空間次元が違っても、あるいは $p-\epsilon$ 関係 (分散関係 dispersion relation と呼ばれる) がいろいろであってもいつでも使える.

こうして  $\gamma = 2\pi (2m/h^2)^{3/2}$ (定数である) とおいて  $D_t(\epsilon) = \gamma V \epsilon^{1/2}$  が得られた. $D_t(\epsilon) \propto D_t(\epsilon) = \gamma V \epsilon^{1/2}$ 

<sup>&</sup>lt;sup>317</sup>これを示すには微分を考えるといい.

<sup>318</sup>実は '奇跡' ではなくこの関係が純粋に力学の関係であることによる.

 $V\epsilon^{1/2}$ というのがここで必要な重要な関係であるが、これは次元解析でも求められる:  $D_t(\epsilon)h^3d\epsilon$ は位相体積の次元、つまり  $L^3 \times [運動量]^3$ の次元、を持たなくてはいけないので  $D_t(\epsilon)h^3 \propto V\sqrt{\epsilon}^3/\epsilon = V\epsilon^{1/2}$ .

$$\int \epsilon^{1/2} d\epsilon = (2/3) \epsilon^{3/2} = (2\epsilon/3) \epsilon^{1/2}$$
からすぐ得られる

$$\int_{0}^{\epsilon} d\epsilon D_t(\epsilon) = \frac{2}{3} \epsilon D_t(\epsilon)$$
(27.44)

に注意. 圧力の式は微積分の基本定理を使って

$$PV = \mp k_B T \int d\epsilon \left[ \int_0^{\epsilon} d\epsilon' D_t(\epsilon') \right]' \log \left( 1 \mp e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \right)$$
(27.45)

と書き直すことができる. 部分積分をすると

$$PV = \mp k_B T \left[ \int_0^{\epsilon} d\epsilon' D_t(\epsilon') \log \left( 1 \mp e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \right) \right]_0^{\infty} \pm k_B T \int d\epsilon \left[ \int_0^{\epsilon} d\epsilon' D_t(\epsilon') \right] \frac{d}{d\epsilon} \log \left( 1 \mp e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \right)$$
(27.46)

が分かる. 第一項は消える (各自確認するように<sup>319</sup>) ので (途中で (27.44) を使う)

$$PV = \pm k_B T \int d\epsilon \left[ \int_0^{\epsilon} d\epsilon' D_t(\epsilon') \right] \frac{d}{d\epsilon} \log \left( 1 \mp e^{-\beta(\epsilon-\mu)} \right)$$
(27.47)

$$= \pm \frac{2}{3} k_B T \int d\epsilon \,\epsilon D_t(\epsilon) \frac{d}{d\epsilon} \log\left(1 \mp e^{-\beta(\epsilon-\mu)}\right)$$
(27.48)

$$= \pm \frac{2}{3} k_B T \int d\epsilon \,\epsilon D_t(\epsilon) \frac{\pm \beta e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}{1 - \mp e^{-\beta(\epsilon-\mu)}}$$
(27.49)

$$= \frac{2}{3} \int d\epsilon D_t(\epsilon) \frac{\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \mp 1} = \frac{2}{3} E.$$
(27.50)

さてここで爆弾を作る話. 体積 V の容器の中に総エネルギー E 粒子数 N の Fermi 気体が 詰まっている. Fermi レベルは  $\mu = 10$  eV であるとする. これらのフェルミオンが断熱的に ボゾンに変えられたとする. この変換メカニズムを使ってこの系を爆弾として使えるだろう か? E と V は不変であることに注意. したがって変換前後で圧力も変わらない. [ヒント: 1 eV はおよそ  $10^5$  K である.]

 $<sup>^{319}\</sup>epsilon \rightarrow 0$ はボゾンの場合少し注意が要るかもしれないが $\epsilon^{1/2}\log\epsilon \rightarrow 0$ がすべてである.

20-1. 一分子の質量が m の理想気体 A が大きな箱の中に入っている. 箱の中には N 個の吸着サイトを持ったある表面がある. 一つ一つの吸着サイトは高々一つの A 分子を吸着することができる. 分子 A はこの表面に吸着されるとエネルギーが  $-\epsilon$  増え ( $\epsilon > 0$ , つまり  $\epsilon$  だけ自由エネルギーが低下する) その同じエネルギーの z 個の違った状態をとるようになる.

箱の中の圧力が P で温度が T のとき, A で占められている表面のサイトの分率  $\theta$  はどの くらいか? もう少しはっきりした問題に直すと, 次の式にあらわれている定数 X を決めよ:

$$\theta = \frac{P}{P + P_Q/X}.$$
(27.51)

ただし,  $n_Q = (2\pi m k_B T/h^2)^{3/2}$  と書くとき  $P_Q = n_Q k_B T$ . (27.51) の形の式を Langmuir の吸 着等温式 (Langmuir isotherm) と呼ぶ.

答.

(1) この問題では気相はケモスタットのようなものだと考えられる. その化学ポテンシャル
 μはあとで見積もることとしよう(すでに出てきたから実際にはほとんどコピーすればいい).
 気体分子 A が吸着する表面の大正準分配関数は

$$\Xi = \prod_{i=1}^{N} \Xi_i \tag{27.52}$$

と書くことができる. ただし、Ξ<sub>i</sub>は '第 i 吸着中心についての大正準分配関数'で

$$\Xi_i = 1 + z e^{-\beta(-\epsilon - \mu)} = 1 + z e^{\beta(\epsilon + \mu)}$$
(27.53)

と書くことができる.吸着されている A 分子の数の期待値を M とかけば,それは吸着中心のか個数 N に各吸着中心にいる A の期待数を掛ければいいので

$$M = \frac{\partial \log \Xi}{\partial \beta \mu} = N \frac{z e^{\beta(\epsilon + \mu)}}{1 + z e^{\beta(\epsilon + \mu)}}$$
(27.54)

となる. ここで化学ポテンシャル *µ* が必要だがそれは

$$\mu = k_B T \log \frac{P}{k_B T n_Q} \tag{27.55}$$

で与えられる. ただし,  $n_Q = (2\pi m k_B T/h^2)^{3/2}$ である.そこで

$$e^{\beta\mu} = \frac{P}{k_B T n_Q} \equiv \frac{P}{P_Q} \tag{27.56}$$

だから  $\theta = M/N, \, \alpha = e^{\beta \epsilon}$  と書くと

$$\theta = \frac{z\alpha(P/P_Q)}{1 + z\alpha(P/P_Q)} = \frac{P}{P + P_Q/z\alpha}.$$
(27.57)

$$X = z e^{\beta \epsilon}.$$
 (27.58)

**20-2**. 一粒子の状態がエネルギーが 0,  $\epsilon$  および  $\epsilon$  ( $\epsilon > 0$ , つまり励起状態は縮退している) であるような粒子二個からなる系がある. スピンはないとしこれらの粒子は区別できない.

(1F) 粒子がフェルミオンの場合この系の正準分配関数を書け (ミクロ状態の表を作ることを 強く薦める).

(2F) 基底状態にある粒子の数が N (= 0,1,2) である確率を計算せよ.

(3F) 基底状態の占有数の期待値  $N_0$  を計算せよ.  $T \to \infty$  および  $T \to 0$  の場合の結果は期待 したとおりになっているだろうか?

(1-3B) 上と同様の問題にフェルミオンをボゾンに取りかえて答よ.

(4) 温度が高くなったときの最も重要な観察事実はなんだと思うか?

答.

ここで '縮退' といったのはエネルギーが同じであるが区別できるという意味である. たとえば 2p 原子軌道のように.

(1F) 正準分配関数を計算するにはミクロ状態をすべて枚挙しなくてはならない. ミクロ状態とは微視的に記述した系全体の状態のことだった.

ミクロ状態	0	$\epsilon$	$\epsilon$	全エネルギー
1	1	1	0	$\epsilon$
2	1	0	1	$\epsilon$
3	0	1	1	$2\epsilon$

よって

$$Z = 2e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}.$$

(2F) 求める確率を P(N) と書くことにすると

$$P(1) = \frac{2e^{-\beta\epsilon}}{2e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}} = \frac{2}{2 + e^{-\beta\epsilon}}, \ P(0) = \frac{e^{-2\beta\epsilon}}{2e^{-\beta\epsilon} + e^{-2\beta\epsilon}} = \frac{1}{e^{\beta\epsilon} + 2}, \ P(2) = 0.$$

(3F)

$$\langle N_0 \rangle = P(1) = \frac{2}{2 + e^{-\beta\epsilon}}$$

 $T \to \infty$ :  $N_0 = 2/3$  (すべての状態が同じくらい起こりそうなので).  $T \to 0$ :  $N_0 = 1$  (基底状態はいつでも占有されているはずだから).

(1B) 正準分配関数を計算するにはミクロ状態をすべて枚挙しなくてはならない.

ミクロ状態	0	$\epsilon$	$\epsilon$	全エネルギー
1	1	1	0	$\epsilon$
2	1	0	1	$\epsilon$
3	0	1	1	$2\epsilon$
4	2	0	0	0
5	0	2	0	$2\epsilon$
6	0	0	2	$2\epsilon$

よって

$$Z = 1 + 2e^{-\beta\epsilon} + 3e^{-2\beta\epsilon}.$$

(2B)

$$P(1) = (2/Z)e^{-\beta\epsilon}, P(0) = (3/Z)e^{-2\beta\epsilon}, P(2) = 1/Z.$$

(3B)

$$N_0 = \frac{2 + 2e^{-\beta\epsilon}}{1 + 2e^{-\beta\epsilon} + 3e^{-2\beta\epsilon}}$$

 $T \to \infty$ :  $N_0 = 2/3$  (すべての状態が同じくらい起こりそうなので. フェルミオンの場合と区別がないはずだ).

 $T \rightarrow 0$ :  $N_0 = 2$  (基底状態はいつでも占有されているはずだから).

(4) 上に見たように、粒子の種類に話がよらなくなる.

**20-3**. 120 個の区別できないスピンのないボゾンがある. その一粒子状態のエネルギーは n 番目の状態について  $\epsilon_n = n\epsilon$   $(n \in N)$  と書ける. 粒子達は相互作用しない. この系が温度 T 化学ポテンシャル  $\mu$  の粒子溜と自由に粒子をやりとりできるものとする. 平均として 119 個 の粒子が一粒子の最低エネルギー状態 (n = 0) を占めていた. そして第一励起状態 (n = 1) は平均として一個の粒子に占められていた.

(1)  $\epsilon$ を使って粒子の化学ポテンシャル  $\mu$ を決めよ (つまり,  $\mu/\epsilon$ を計算せよ).

(2) 第二励起状態は本当にほとんど占有されていないか?  $\langle n_2 \rangle$ を計算せよ.  $\langle n_2 \rangle / \langle n_1 \rangle$ は非常に小さいというわけではないことが分かるだろう. そこで君はこの問題は自己矛盾していると思うかも知れない. 本当にそう思っていいかどうかコメントしよう.

答.

(1) 書いてある条件から

$$\langle n_0 \rangle = \frac{1}{e^{-\beta\mu} - 1} = 119,$$
 (27.59)

$$\langle n_1 \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} = 1$$
 (27.60)

だから

$$-\beta\mu = \log(120/119) = 0.00836825, \qquad (27.61)$$

$$\beta(\epsilon - \mu) = \log 2 = 0.693147 \tag{27.62}$$

と解くことができる. よって,  $\beta = 0.684779/\epsilon$  および  $\mu = -0.0122204\epsilon$  であることがわかる.  $\mu$  が負であることに注意 (一粒子基底状態のエネルギーを超えられない)!

(2)  $\beta(2\epsilon - \mu) = 2\beta(\epsilon - \mu) - (-\beta\mu) = 2 \times 0.693147 - 0.00836825 = 1.37793$ **なので** $<math>\langle n_2 \rangle = 0.337$ となる. 実際全粒子数の期待値  $\langle N \rangle$  は 120 よりも 0.5 ほど多い.  $\log 120/120 = 0.04$  からわか るように,実は一定粒子数系を大正準分布を使って調べるには粒子数がちょっと少なすぎる のであり, これはしょうがないことなのだ. 数%のエラーはしょうがない. われわれの結果は 意外といいと言うべきなのである.

20-4. 流体について, Gibbs の自由エネルギーはG = E - ST + PVである. (1) Gを

$$G = -k_B T \log Q \tag{27.63}$$

のように直接与えてくれる一般化された正準分配関数 Qを求めよ. もちろん  $T \ge P$  は与えられているとする.

(2) 古典理想気体について Q を計算し理想気体の状態方程式を求めよ. 理想気体についてす でに計算した正準分配関数 Z(T, V) は使っていい. (必要とされる V (体積) についての '和' は実際は積分である.)

答.

(1)

$$G = E - TS + PV \tag{27.64}$$

だから Zを通常の正準分配関数として

$$Q = \sum_{E,V} w(E,V)e^{-\beta(E+PV)} = \sum_{V} Z(T,V)e^{-\beta PV}$$
(27.65)

でなくてはならない.この和は体積については積分になる.ここで

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2} V^N.$$
 (27.66)

(2) N 粒子の場合特に下付添字を Q に加えることにして

$$Q_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2} \int_0^\infty dV \, V^N e^{-\beta P V}$$
(27.67)

である. これを計算する最も易しい方法は母関数の方法である (Γ-関数を知っていれば簡単):

$$\sum_{N} \int_{0}^{\infty} dV \, \frac{1}{N!} V^{N} \alpha^{N} e^{-\beta PV} = \int dV \, e^{-(\beta P - \alpha)V} = \frac{1}{\beta P - \alpha} = \frac{1}{\beta P} \sum_{N} \left(\frac{\alpha}{\beta P}\right)^{N}.$$
 (27.68)

よって,

$$\int_0^\infty dV \, \frac{1}{N!} V^N e^{-\beta PV} = \left(\frac{k_B T}{P}\right)^{N+1}.$$
(27.69)

こうして

$$Q_N = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3N/2} \left(\frac{k_B T}{P}\right)^{N+1} \tag{27.70}$$

が得られた.

つぎに進むには dG = -SdT + VdP が要る.

$$G = -k_B T \log Q_N = (N+1)k_B T \log P + \cdots$$
 (27.71)

から

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = k_B T (N+1) \frac{1}{P}$$
(27.72)

がえられた. N + 1 が N の代わりにあらわれたのは怪しからんというかもしれないが,  $\log N$  を無視することに較べれば 1 を無視することはずっと罪が軽い.

20-5. 理想ボゾン気体の圧力  $P_{BE}$  と古典理想気体の圧力  $P_{MB}$  を較べると V, T および N が等しい条件下で,  $P_{MB} > P_{BE}$  である. フェルミオンの場合の対応する不等式 (つまり,  $P_{FD} > P_{MB}$ )の証明にならってこの不等式を示せ.

答.

 $\beta P_{MB}V = N$ なので $\beta P_{BE}V \ge N$ をくらべる ( $\mu$ は較べている二つの場合で異なるので圧力 を直接的に較べるわけにいかない事情は前の場合とまったく同じ).

$$\beta P_{BE}V = -\sum_{i} \log(1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)})$$
(27.73)

および

$$N = \sum_{i} \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1} = \sum_{i} \frac{e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}{1 - e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}}$$
(27.74)

と使う. もちろん粒子数の表現はボゾンについての式を使わないといけない. ここで *P* および *N* の式の和の各項を較べよう.  $x = e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)}$  と書くことにして

$$f(x) = \frac{x}{1-x} + \log(1-x)$$
(27.75)

を考えよう. f(0) = 0 である.

$$f'(x) = \frac{1}{1-x} + \frac{x}{(1-x)^2} - \frac{1}{1-x} = \frac{x}{(1-x)^2}$$
(27.76)

はx > 0では正である.よって,x > 0ならばf(x) > 0である.QED.

**20-6**. 体積 *V* の容器の中に *N*/3 個の相互作用しないフェルミ粒子と 2*N*/3 個の相互作用しないボーズ粒子がはいっている. 全内部エネルギーは *E* である. この混合気体の全圧を求め

よ. [ヒント: Dalton の分圧の法則は成り立つ. 答を正当化する論理をはっきり書くこと.] 答.

 $P_F$  および  $P_B$  をそれぞれの分圧とし,  $E_F$  および  $E_B$  をそれぞれの成分の内部エネルギーとする. このとき相互作用はないというのだから

$$P_F V = \frac{2}{3} E_F, \ P_B V = \frac{2}{3} E_B$$

であり、したがって内部エネルギーの示量性と Dalton の分圧の法則から

$$(P_F + P_B)V = \frac{2}{3}(E_F + E_B) \Rightarrow PV = \frac{2}{3}E$$

である. よって単純に P = 2E/3V.

## 第28講 理想量子系の低温でのふるまい

### まとめ

- \* 理想量子系の低温での基本的性格を議論.
- \* 自由 Fermi 系の低温での *E*, *S*, *µ* の推測.

#### キーワード

Fermi エネルギー, Bose-Einstein 凝縮, 凝縮体

### これだけは

- \*  $\epsilon_F$ のだいたいの値を知っておくこと.
- \* フェルミオン系で*T* = 0 でのいろんな量が計算できること.
- \*  $E \Leftrightarrow \mu$  については T = 0 の場合からのずれは  $T^2$  のオーダから始まる. どうしてそうなの か説明できること.
- \* 低温フェルミ系ではなぜ $C_V \propto T$ なのか理解すること.
- \* Fermi-Dirac 分布のエネルギーによる導関数の形とだいたいのスケール (, 幅) を知ってお くこと.
- \* なぜ Bose-Einstein 凝縮が起こるのか説明できること.

まず今日の話の前にこないだの最後の爆弾の話. 容積 V の金属製の容器が N 個のフェル ミオンを含んでいる. 全エネルギーはたとえば一粒子あたり数 eV であるとする. フェルミオ ンのボゾンへの変換を引き金にしてこの系は爆弾になるか?<sup>320</sup>

いかなる自由粒子系についても PV = 2E/3 なのでこの変換で圧力は変わらない. Fermi 系も Bose 系も温度が同じなら、先に見たように、 $P_{FD} > P_{BE}$  でなくてはならない、というこ とは、圧力が変わらないというのだから、E が T の増加関数なので、 $T_{FD} < T_{MB} < T_{BE}$  を意 味する.  $T_{MB}$  は  $PV = 2E/3 = Nk_BT_{MB}$  から容易に求まる. これは  $T_{MB}$  が  $10^4$  K より高温 であることを意味するが、ボゾン系はこれより温度が高い. したがって、圧力のせいで容器が 壊れることはないが高温のために金属容器は熔けてしまうから爆発が生じる.

代表的な金属で Fermi エネルギー (絶対 0 度での最高占有準位の一粒子エネルギー)の値 を見ておこう:下の表で n は電子の数密度,  $v_F$  は Fermi エネルギーをもった電子の速さ (こ れは光の速さの 1% くらいなので相対論的効果は無視できる);  $T_F$  は K に換算した Fermi エネ

<sup>&</sup>lt;sup>320</sup>これは何年か前のイリノイ大学の quol に出た問題である.

ルギーである.

	$n \text{ in m}^{-3}$	$v_F$ in m/s	$\epsilon_F$ in eV	$T_F$
Li	$4.6 \times 10^{16}$	$1.3  imes 10^6$	4.7	$5.5  imes 10^4$
Na	2.5	1.1	3.1	3.7
Cu	8.50	1.56	7.0	8.2
Ag	5.76	1.38	5.5	6.4
Au	5.90	1.39	5.5	6.4

相互作用しないフェルミオン系の T = 0 での性質をまず調べよう. 状態方程式は PV = 2E/3 からわかるので T = 0 の内部エネルギーを見よう. 一粒子状態は T = 0 での化学ポテンシャル  $\mu(0)$  の所まで完全に詰まっているので,  $\gamma = 2\pi(2m/h^2)^{3/2}$  と書くことにすると

$$N = \int_0^{\mu(0)} d\epsilon \, D_t(\epsilon) = \gamma V \int_0^{\mu(0)} \epsilon^{1/2} d\epsilon = \frac{2}{3} \gamma V \mu(0)^{3/2}.$$
 (28.1)

詳細は必要ないが*n*を数密度として

$$\mu(0) \propto n^{2/3}$$
 (28.2)

となることは憶えておいて損しないだろう.

T = 0 での内部エネルギーは

$$E(0) = \int_0^{\mu(0)} d\epsilon \, D_t(\epsilon)\epsilon = \gamma V \int_0^{\mu(0)} \epsilon^{3/2} d\epsilon = \frac{2}{5} \gamma V \mu(0)^{5/2} = \frac{3}{5} N \mu(0)$$
(28.3)

のように求まる. 右端の式は数係数を除けば次元解析で分かる. この式は

$$PV = \frac{2}{5}N\mu(0)$$
 (28.4)

を意味する.この圧力はしばしば非常に大きい.

低温における電子による金属の比熱を直感的に考えてみよう. Fermi-Dirac 分布はほとん ど階段関数だと思っていい. '崖崩れ' の幅から励起可能な粒子の数が温度 T で ~  $Nk_BT$  で あることが推定できる. 一般に比熱はそのときどきに励起可能な自由度の数に比例するから, 低温では  $C_V \propto T$  であることが分かる (図 28.1 参照). よって, 十分低温では金属の比熱はこ れが主要になる (Debye 理論の所で見たように, 格子の振動から来る比熱  $\propto T^3$  はTよりずっ と小さい).

以上の結果を式を使って証明するには、Fermi-Dirac 分布の崖崩れの寄与を見積もる必要がある. Nの表現を見よう:

$$N = \int_0^\infty D(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1}.$$
(28.5)



図 28.1:  $C_V$  は温度 T で励起できる自由度の数に比例している.フォトンやフォノンについてはエネルギーが  $\sim k_B T$  までの一粒子状態を占めているすべての粒子が励起可能であるから 3 次元では比熱は  $T^3$  (超相対論的 ボゾンについてもこれは成り立つ).フェルミオンについては占有された一粒子状態の中で一番高いエネルギー の幅  $\sim k_B T$  を占めている粒子のみが励起可能であるので  $C_V \propto T$  となる.この考え方はいかなる空間次元で も使うことができる.



図 28.2: Fermi 分布のエネルギーによる導関数. その幅はおよそ  $5k_BT$  であり, 高さは  $\beta/4$  くらいだ.

Fermi-Dirac 分布を  $f(\epsilon) = 1/(e^{\beta(\epsilon-\mu)} + 1)$  と書くことにしよう.  $-f'(\epsilon)$  は  $\epsilon = \mu$  のあたりに 鋭いピークを持つ (図 28.2) ので, この事実を活用したい. そこで部分積分を使って

$$\int_{0}^{\infty} \left[ \int_{0}^{\epsilon} D(\epsilon') d\epsilon' \right]' f(\epsilon) d\epsilon = \int_{0}^{\epsilon} D(\epsilon') d\epsilon' f(\epsilon) \Big|_{\epsilon=0}^{\infty} - \int_{0}^{\infty} d\epsilon \left[ \int_{0}^{\epsilon} D(\epsilon') d\epsilon' \right] f'(\epsilon)$$
$$= -\int_{0}^{\infty} d\epsilon \left[ \int_{0}^{\epsilon} D(\epsilon') d\epsilon' \right] f'(\epsilon)$$
(28.6)

と書き換える. f'は  $\mu$  のまわりに集中しているから上の積分中の []の値は  $\epsilon = \mu$  のあたり で知りさえすればいいだろう. そこでこれを  $\mu$  のまわりに Taylor 展開する:

$$-\int_0^\infty \left[\int_0^\mu D(\epsilon')d\epsilon' + D(\mu)(\epsilon - \mu) + \frac{1}{2}D'(\mu)(\epsilon - \mu)^2 + \cdots\right]f'(\epsilon)d\epsilon$$
$$=\int_0^\mu D(\epsilon')d\epsilon' - \frac{1}{2}D'(\mu)\int_0^\infty (\epsilon - \mu)^2 f'(\epsilon)d\epsilon + \cdots.$$
(28.7)

ここで詳しい計算はしないが, T = 0 からのずれは  $T^2$  のオーダからはじまることがわかる. 実際, 二番目の積分の次元は  $(\epsilon - \mu)^2$  の次元と同じなので積分の結果は  $(k_B T)^2$  に比例するは ずだ. E を計算するには上の計算で D を  $\epsilon D$  で置きかえるが, 上で考えた展開の方法はまっ たく同様で補正項が  $T^2$  のオーダから始まることもすぐ分かる. そこである正の定数  $\alpha$  (E は 温度の増加関数でなくてはならないから) を使って

$$E(T) = E(0) + \frac{1}{2}\alpha T^2 + \cdots$$
 (28.8)

と書くことができる. よって, Tが十分小さければ $C_V = \alpha T$ である.

これからフェルミオン系のエントロピーの低温での振る舞いが分かる:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} = \alpha \tag{28.9}$$

なのでV, N一定の条件下で $S(T) = S(0) + \alpha T$ だが、第三法則から通常S(0) = 0とおくので低温でのエントロピーは

$$S(T) = C_V \tag{28.10}$$

である.

最後に化学ポテンシャル $\mu$ の温度依存性を見よう.上でやった計算から $\mu(T) = \mu(0) - O[T^2]$ になるだろうと思っている諸君も多いだろう.相互作用しない系では一般に $\mu = G/N = (E - ST + PV)/N = (5E/3 - ST)/N$ である.そこでこの推測を確かめることができる:

$$N\mu = \frac{5}{3} \left( E(0) + \frac{1}{2}\alpha T^2 \right) - \alpha T^2 = \frac{5}{3}E(0) - \frac{1}{6}\alpha T^2.$$
(28.11)

空間次元が1だったらどうなるだろう?化学ポテンシャルは低温でTの増加関数になる.

次に相互作用しない Bose 系を考えよう. 基底状態のエネルギーをエネルギー原点に取る. そうすると化学ポテンシャルは正ではあり得ない. 粒子総数は

$$N = \sum_{i} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1}.$$
(28.12)

もしも T が十分小さいなら (µ も 0 に近くなるので) 第一項つまり基底状態の和への寄与はた いへん大きくなる (図 28.3 参照) ので,フェルミオンの場合のように (28.12) の和を状態密度 を使って積分で表現することがいつもいい近似であるとは限らない (フェルミオンの時は1 粒子状態の占有数は1より大きくならないからこの心配をしなくていい).

(28.12) を積分で近似するときの困難の起こる様子を 3 次元の場合に見てみよう. この場合、一粒子状態密度は  $D_t(\varepsilon) = \gamma V \varepsilon^{1/2}$  の形をしている. ここで  $\gamma$  は正の定数である. (28.12) の積分近似の結果を  $N_1$  と書こう:

$$N_1(T,\mu) \equiv \gamma V \int_0^\infty d\epsilon \, \frac{\varepsilon^{1/2}}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}.$$
(28.13)

 $N_1$ は  $T \ge \mu$  の関数である.それは T の増加関数でまた  $\mu$  の増加関数である.T をとめたとき,もしも  $\mu$  (これは負でなくてはいけない)を  $N = N_1$  が成り立つように選ぶことができるなら、考えている系をこの  $\mu$  をつかって大正準分配関数で考えることができる.

ここで温度を下げていこう.  $N_1$  は減少していくので  $N_1 = N$  を満足するためには  $\mu$  を大き くしていかなくてはいけない. しかしそれをどこまでも大きくするわけにはいかない;  $\mu = 0$  が上限である. この限界に達する前に  $N = N_1(T, \mu)$  が成り立つような  $\mu$  (< 0) があるだろう か?

 $N_1(T,\mu)$ は $\mu$ の増加関数なので

$$\gamma V \int_0^\infty d\epsilon \, \frac{\varepsilon^{1/2}}{\mathrm{e}^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1} \le \gamma V (k_B T)^{3/2} \int_0^\infty dz \frac{z^{1/2}}{\mathrm{e}^z - 1} \tag{28.14}$$

であり、しかも今の場合右辺の積分は有限である. つまり、ある正の定数 A をとって

$$N_1(T,\mu) \le AVT^{3/2}$$
 (28.15)

と書くことができる. ここで等号は  $\mu = 0$  のときに成立する. T を小さくしていけば  $N_1$  はい くらでも 0 に近くできる. ところが, 系は温度と無関係に N 個のボゾンを含むのだから

$$N = N_1(T_c, 0) (28.16)$$

が成り立つような温度  $T_c$  があり,  $T < T_c$  では

$$N > N_1(T, 0)$$
 (28.17)

になってしまう. この温度  $T_c$  を Bose-Einstein 凝縮温度という; これより低温では一粒子状態の分布の連続近似がうまく行かない.  $T_c$  は (28.16) で決まり (28.15) により

$$T_c \propto n^{2/3} \tag{28.18}$$

であることに注意.

 $T_c$ 以下でも系の総粒子数はNのままなので,残りの $N_0 = N - N_1$ の粒子もある一粒子状態を占めなくてはいけない. 唯一の可能性は基底状態である.

つまり,  $T < T_c$ では一粒子基底状態に巨視的な数  $N_0$  ( $= N - N_1$ ) だけの粒子が落ち込む (図



図 28.3:  $T_c$ を Bose-Einstein 凝縮温度とする. もし  $T < T_c$  ならば基底状態が  $N_0 = O[N]$  だけの粒子で占め られる. そこで積分による近似 (28.12) は大きく正解から外れる.

28.3 参照). この現象を Bose-Einstein 凝縮と呼ぶ. 基底状態を除き, いかなる他の一粒子状態も巨視的な数の粒子で占められることはいかなる場合にもないことに注意. ここで '巨視的'とは  $N_0/N$  が (熱力学的極限  $N \to \infty$  でも) 正の数であるということである.

上で見たように, $T_c$ は(28.16)で決まるがそれより低温側では

$$N > N_1 = C(k_B T)^{3/2} \int_0^\infty dz \frac{z^{1/2}}{e^z - 1},$$
(28.19)

つまり,  $T \leq T_c$  においては (図 28.4)

$$N_1 = N \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \tag{28.20}$$

となり、したがって凝縮体に含まれる粒子数は $T \leq T_c$ で

$$N_0 = N \left[ 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \right] \tag{28.21}$$

となる. Bose-Einstein 分布を基底状態に適用して  $N_0 = 1/(e^{-\beta\mu} - 1)$  から Einstein 凝縮が起こった時の化学ポテンシャルを評価できる.  $\mu$  は極めてゼロに近いはずなので

$$\frac{1}{N_0} = e^{-\beta\mu} - 1 \implies \frac{1}{N_0} = -\beta\mu \implies \mu = \frac{k_B T}{N_0}.$$
(28.22)

本当に非常に小さいことがわかる. 粒子をさらに押し込むのになんのエネルギーもいらないのだから圧縮率が極端に小さいと推測される. 実際内部エネルギーが体積に比例するので *PV ∝ E* から *P* が体積によらないことがわかる. つまり圧縮率は発散している.

以上は3次元の箱の中の話だったが1次元や2次元の箱の中ではBose-Einstein 凝縮は起こらない.  $N_1$ が上に有界でないからである. たとえば二次元の場合は

$$N_1 = \int_0^\infty D_2(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} d\epsilon$$
(28.23)



図 28.4: 凝縮体に含まれない粒子の割合  $N_1/N$  は Bose-Einstein 凝縮温度  $T_c$  で特異点を持つ. 下の図は化学 ポテンシャルを示している.

である. ここで  $D_2(\epsilon)$  は二次元空間での一粒子状態密度である. 復習をかねてこれを手早く 求めよう:

$$\int_{0}^{\epsilon} d\epsilon D_{2}(\epsilon) = \frac{V}{h^{2}} \int_{\boldsymbol{p}^{2}/2m \leq \epsilon} d\boldsymbol{p} = \frac{2\pi V}{h^{2}} \int_{0}^{\sqrt{2m\epsilon}} p dp \qquad (28.24)$$

だから cをある正の定数として

$$D_2(\epsilon) = \frac{2\pi V}{h^2} \sqrt{2m\epsilon} \frac{d\sqrt{2m\epsilon}}{d\epsilon} = cV.$$
(28.25)

よって

$$N_1 \propto V \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} d\epsilon.$$
(28.26)

この  $N_1$  は  $\mu$  の 増加 関数 でなくてはならず  $\mu$  は ゼロより 大きくは なれないから

$$\int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} d\epsilon \le \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon.$$
(28.27)

右辺の積分は $\epsilon = 0$ 近くの寄与のために発散する;  $\epsilon \sim 0$ では $1/(e^{\beta\epsilon} - 1) \simeq 1/\beta\epsilon$ だから対数的に発散する. よっていかなる  $N \ge T$ についても  $N = N_1$ が成り立つような  $\mu < 0$ を見つけることができる. つまり, Bose-Einstein 凝縮は起こらない.

一次元の場合は君にやってもらおう.

しかし,低次元でも粒子をトラップするポテンシャルがあるときには Bose-Einstein 凝縮が生じる場合がある.その例は講義末の問題にある.

以上見たように状態についての和を積分に置きかえるとまずいことが起こりえた.しかし, *E*や*PV*については和を積分に置きかえて計算して前に得た結果は正しい.というのはこれ らの量に基底状態は寄与しないからである.<sup>321</sup>

 $<sup>^{321}</sup>注意深い計算をすると E や P への基底状態の寄与は <math>\log N$ のオーダなので無視していい; これが無視できないときは大正準分布の方法がそもそも使えない.

344

いま述べたように内部エネルギーに Bose-Einstein 凝縮体は寄与しないから積分表現は信頼できる.  $T_c$  以下の温度では  $\mu = 0$  なので

$$E = \int_0^\infty d\varepsilon D(\varepsilon) \frac{\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon} - 1}.$$
 (28.28)

3次元空間では $D(\epsilon) = cV\epsilon^{1/2}$ なので $T < T_c$ については

$$E = cV \int_0^\infty d\varepsilon \,\epsilon^{1/2} \frac{\varepsilon}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon} - 1} = cV\beta^{-5/2} \int_0^\infty d(\beta\varepsilon) \frac{(\beta\epsilon)^{3/2}}{\mathrm{e}^{\beta\varepsilon} - 1} \propto VT^{5/2}.$$
 (28.29)

(これをもっと簡単に求めるには $\epsilon$ のべきを数えればいい.ここで $d\epsilon$ ,  $\epsilon^{1/2} \ge \epsilon$ があるから,  $\epsilon^{5/2}$ が '積分の次元' である.積分結果に表れるエネルギーの次元を持った唯一の量は $k_BT$ なので積分は $T^{5/2}$ に比例しなくてはならない.) これから低温比熱は

$$C_V \propto \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \tag{28.30}$$

となる. これは第三法則が要求するように T とともにゼロに近づく.

*C<sub>V</sub>* は温度 *T* で励起可能な自由度の数に比例していることに注意.

## 少し感覚をやしなおう

理想量子系は人工的な系だと考えるかも知れないが、しかし、たとえば金属中の電子を相互 作用しない真空中のフェルミオンだとする近似はかなり本質を衝いている.そこで相互作用 しない量子系について直観をやしなうためにいくつかの基本的な例題を解いていくことにし よう.以下の議論は一歩一歩きちんと追っていくことを勧める.

例題の前に、忘れてはならないことをまとめておこう:

(i) 系の体積を変えたとき一粒子エネルギーレベルがどう変わるか:一般に,もし体積が小さ くなるならばレベル間隔が開く;体積が大きくなるならレベル間隔は狭くなる(図 28.5).



図 28.5: 系を圧縮すると (一粒子エネルギー) レベル間隔が広くなる.

(ii) エントロピーを一定に保つと (つまり断熱可逆的に系を変化させると), 粒子達はエネル ギーレベルに乗ったままそれと一緒に動く (と考えていい).

(iii) PV = 2E/3 はどんな理想粒子系にも成り立つ.<sup>322</sup> 熱力学的関係  $E = TS - PV + \mu N \epsilon^{\frac{322}{322}}$  三次元世界で運動エネルギーが  $mv^2/2$  であるかぎり.

忘れないように.<sup>323</sup> 特に  $T_c$  以下のボゾン系では  $\mu = 0$ .

〈〈 等温圧縮 〉〉

温度を一定に保って体積を半分にしてみよう: *V* → *V*/2. 等温ということははじめの平衡状態と終わりの平衡状態が同じ温度だということでその間で温度が定義できなくてもかまわない. *T* が十分低いとき,系の内部エネルギーと圧力はどう変わるか?<sup>324</sup>

フェルミオンの場合: まず計算する前に何が起こりそうか初等量子力学つまり図 28.5 を使って考えてみよう.  $T \simeq 0$  だからほとんどこの図が成り立つとしていい. 明らかに内部エネルギーは増加しなくてはならない. 圧力は  $P \propto E/V$  だからもちろん P も倍以上に増加する.

定量的にはほとんど T = 0 の場合を使っていいのですでに計算した結果を使っていいが, ここでは何も憶えてないことにしてやり直そう.次元解析的に  $E \propto N\mu(0)$  は容易に推測で きるから  $\mu(0)$  が分かればいい.これは

$$N = \int_0^{\mu(0)} D(\epsilon) d\epsilon \tag{28.31}$$

で決まる. べきを数えよう:  $D \propto V \epsilon^{1/2}$  と積分から来る  $\epsilon$  を考えると

$$N \propto V \mu(0)^{3/2}$$
 (28.32)

である. n = N/Vを数密度とするとき  $\mu(0) \propto n^{2/3}$  は (くりかえしだが) 憶えておいていい. N は一定なので,  $\mu(0) \propto V^{-2/3}$ , したがって  $E \propto V^{-2/3}$  でもある. よって体積を等温的に半分にすると  $E \rightarrow 2^{2/3}E$ . 圧力は PV = 2E/3 から  $P \rightarrow 2^{5/3}P$  となることが分かる.

さて, T > 0 ならこれがどう変わるか? この場合 Fermi エネルギーより下にあるエネル ギーレベルが完全には埋められていないので空孔がある. そこでエネルギーレベルは図 28.5 にあるように全体として押し上げられるが励起されている粒子のいくつかは空孔に落ち込む ことができる. つまり, E の増加は T = 0 の場合ほどではないと推測することができる. こ れは十分高温の古典気体では E が変わらないことと矛盾しない.

エントロピーはどうなるだろう? 十分低温では Fermi-Dirac 分布の崖は幅が T くらいだか ら '崖をまたいで' で励起できる粒子の数は T かける半径  $\sqrt{2m\mu(0)}$  の球の表面積かける V に 比例する (V は  $D_t(\epsilon)$  の中に出て来るから). つまり, 励起できる粒子の数  $\propto T\mu(0)V \propto TV^{1/3}$ . よって,  $C_V \propto TV^{1/3}$ .

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \propto V^{1/3} \tag{28.33}$$

 $<sup>^{323}</sup>$ 少し立ち入った注意.エネルギーの原点は勝手に取れたのではなかったか?確かに.しかし, $E = TS - PV + \mu N$ のような式を使うときは一度決めた原点は動かしてはならない.通常の一粒子基底状態がゼロエネルギーという約束に従うのが無難.そうでないときも原点の値が第4法則を満たさなくてはならない.

<sup>&</sup>lt;sup>324</sup>温度が '十分低い' とは, 通常, フェルミオンの系では系がほとんど縮退している (つまり Fermi-Dirac 分布の崖が十分急である) ことであり, ボゾンの系では *T<sub>c</sub>* 以下を意味する.

なので第三法則も参照して $S(T) = C_V$ . もちろん前にやったことのくり返しである.<sup>325</sup> よって,  $S \rightarrow 2^{-1/3}S$ .

ボゾンの場合:  $T > T_c$  だとこの問題は難しいが,  $T < T_c$  だと  $\mu = 0$  のおかげでいろんな量の 温度依存性をあらわに計算できるので難しくない. しかし, 計算をはじめる前に結果を予想 しよう. 図 28.5 のレベルの動きを見よう. 凝縮体からの励起 (蒸発) は系が小さくなると難し くなることが分かる. さらにすでに励起されている粒子はエネルギーレベルとともに押し上 げられるよりも (温度が一定なので) 基底状態に転がり落ちる傾向があるだろう. よって  $N_0$ は圧縮で増加する. 結果とし E は減るだろう.

この予測を確認しよう.  $\mu = 0$  なので何でも計算できてしまう:

$$E = \int_0^\infty D_t(\epsilon) \epsilon^{1/2} \frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon$$
(28.34)

だが計算せずに  $E \propto V$  はすぐわかる. よって E は半分になる:  $E \rightarrow E/2$ . PV = 2E/3 なの で P は V に依らない.

つまり、凝縮体は圧力バッファーなのである. 圧縮すると  $N_0$  が増えるだろうと考えたが どれだけ増えるか? 上でもやったようにただべきを数えればいい:

$$N_1 = \int_0^\infty D_t(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} d\epsilon \propto V T^{3/2}.$$
(28.35)

 $N_1$ が単純に半分になるので $N_0$ は増える.

エントロピーはどうなるか?  $\mu = 0$  なので

$$ST = E + PV = \frac{5}{3}E.$$
 (28.36)

よって*S*も半分になる.

《 断熱自由膨張 》

熱的に孤立した系を考え突然に  $V \rightarrow 2V$  としよう. 粒子の性格によらず系は仕事をしないし 熱的にも孤立しているので E は一定である.<sup>326</sup> 系の T と P はどうなるか. P について聞か れたときはまず PV = 2E/3を思い起こそう. E は一定なので P は粒子の種類によらず半分 になる.

温度についてはフェルミオンで何が起こるか図 28.6 で考えよう. エネルギーは減らないの だから T は増加すべきである. これを定量的にするのは簡単でない.<sup>327</sup>

古典理想気体では E は温度のみの関数なので温度は変わらない.

<sup>326</sup>しかし、これは不可逆過程なので過程そのものを追跡することで熱力学量の変化を求めることはできない. <sup>327</sup>偏微分

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{3}{2C_V} \left[ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T V + P \right]$$

の符号はきちんと分かる. ここで PV = 2E/3を使った. この符号は熱力学だけが決めるようなものではない.

 $<sup>^{325}</sup>E = TS - PV + \mu N$ をつかっても何も出ない.



図 28.6: フェルミオンの場合を考える. はじめ T = 0 であったと仮定しよう. そのときは膨張のあとでも T = 0 のままだとしたら E を一定に保つすべはない. つまり終わりの状態では T > 0, T は増加しなくてはな らない. この議論は初期の温度が正でも使えるはずだ.

ボゾンの場合は  $(T < T_c \text{ obs})$  温度は下がるのだろう. この場合図 28.6 によるような初等量子力学的考察ははっきりした答を教えてくれない. だが  $E \propto VT^{5/2}$  であることをすでに知っているので, T は確かに減少することが分かる. 定量的に温度を計算することも容易である.

 $\langle \langle m熱可逆膨張 \rangle \rangle$ 熱力学的にはSが一定なので $(S \ge N$ が一定)Gibbsの関係は

$$dE = -PdV. (28.37)$$

これにPV = 2E/3をつかって

$$dE/E = -(2/3)dV/V (28.38)$$

つまり, *EV*<sup>2/3</sup> が一定であることが分かる. これはいかなる相互作用のない系についても正しい. よってこれから *P* の変化も容易に分かる.

温度はどうだろう?フェルミオンの場合 T > 0の時は E(T)の式が要る. はじめ T = 0だったらどうだろう?エントロピーは変化できないのだから, 膨張のあとでも T = 0であると期待される. あるいは初等的量子力学を使って 'たいへんゆっくりした変化'は粒子がエネルギーレベルに乗ったままの変化なので図 28.6 に描写されていることが起こって T = 0 は不変である. これはわれわれが知っている  $E: E \propto N\mu(0)$  と矛盾しないだろうか?  $\mu(0) \propto n^{2/3} \propto V^{-2/3}$ であることを知っているから, 確かに  $EV^{2/3}$ は一定である. すべてめでたしめでたし.

 $T < T_c$ のボゾン系はどうなるだろう?エントロピーは変化しないので、粒子の分布は変わらないだろう.特に $N_0$ は変わらないだろう.もちろん初等量子力学的考察もこれを支持するが、これは正しいか? $E \propto VT^{5/2}$ でありまた $EV^{2/3}$ は一定でなくてはならないから、 $V^{5/3}T^{5/2}$ つまり $VT^{3/2}$ は一定でなくてはならない. $N_1 \propto VT^{3/2}$ であることを知っているので、確かに $N_1$ が一定に保たれていることが確認できた.

21-1. 体積 (面積)Vの二次元空間にある粒子の (並進運動についての) 一粒子状態密度  $D(\epsilon)$  をもとめよ. ただし分散関係は超相対論的  $\epsilon = c | \mathbf{p} |$  とする.

答.

答の代わりにごくごく一般的な式を出してみよう: d次元空間で分散関係が,  $\alpha$  を正の定数として,  $\epsilon = \alpha |\mathbf{p}|^{\gamma}$  と書ける場合である. やり方はいつも同じである. 古典的な相体積が計算できたら, d次元空間ではそれを  $h^d$  で割ると状態の数になる. エネルギーが  $\epsilon$  を越えない一粒子状態は運動量が  $|\mathbf{p}| \leq (\epsilon/\alpha)^{1/\gamma}$  を満たす状態である. そこでエネルギーが  $\epsilon$  を越えない一粒

$$\int_0^{\epsilon} d\epsilon \, D(\epsilon) = \frac{1}{h^d} \int_{\boldsymbol{q} \in V} d^d \boldsymbol{q} \int_{|\boldsymbol{p}| \le (\epsilon/\alpha)^{1/\gamma}} d^d \boldsymbol{p}$$

で与えられる.この右辺は位置座標による積分を実行し(Vがでるだけである)運動量空間の 極座標を使って

$$\int_0^{\epsilon} d\epsilon \, D(\epsilon) = \frac{1}{h^d} V \int_0^{(\epsilon/\alpha)^{1/\gamma}} S_{d-1} p^{d-1} dp$$

と書き直すことができる. ここで  $S_{d-1}$  は d-1次元単位球面の体積である.  $D(\epsilon)$  を得るには 上の等式を微分すればいい:<sup>328</sup>

$$D(\epsilon) = \frac{V}{h^d} S_{d-1}(\epsilon/\alpha)^{(d-1)/\gamma} \frac{d(\epsilon/\alpha)^{1/\gamma}}{d\epsilon} = \frac{V}{h^d} S_{d-1} \frac{\epsilon^{(d-1)/\gamma}}{\alpha^{d/\gamma}} \frac{d\epsilon^{1/\gamma}}{d\epsilon} = \frac{S_{d-1}V}{\gamma h^d} \frac{\epsilon^{d/\gamma-1}}{\alpha^{d/\gamma}}$$

 $d = 3, \gamma = 2$  (3 次元空間のふつうの粒子) なら  $S_2 = 4\pi$  かつ  $\alpha = 1/2m$  であってよく知って いる式が確かに出て来る:

$$D(\epsilon) = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2}.$$

今の問題では  $d = 2, \gamma = 1, S_1 = 2\pi$  そして  $\alpha = c$  なので

$$D(\epsilon) = 2\pi \frac{V}{h^2} \frac{\epsilon}{c^2}.$$

21-2. 二次元の調和ポテンシャルトラップ<sup>329</sup> $U = (1/2)\alpha x^2$ がある. x は原点からの距離で  $\alpha$  は正の定数である. このトラップの中でのエネルギー準位は  $n_1, n_2 \in \mathbb{N} = \{0, 1, 2, \cdots\}$  と して

$$\epsilon = \hbar\omega(1 + n_1 + n_2) \tag{28.39}$$

で与えられる.

(1) この系の一粒子状態密度  $D(\epsilon)$  を求めよう. ただし、一粒子基底状態のエネルギーをゼロ

 $<sup>^{328}</sup>f(x) = g(x)$ が x についての恒等式 (で微分可能) ならば f'(x) = g'(x)である.  $^{329}$ これはグラフェンの上に実現出来る.

にとるためにゼロ点エネルギーは差し引くことにしよう.  $D(\epsilon)$  はエネルギーが  $\epsilon \ge \epsilon + d\epsilon$  の間にある一粒子状態の数である. したがって形式的に書くと

$$\int_{0}^{\epsilon} d\epsilon' D(\epsilon') = \sum_{n_1 + n_2 \in [0, \epsilon/\hbar\omega]} 1$$
(28.40)

ということだ. 右辺に出てきている和は次の図にある三角形の面積である. 以上のことを使って D(\epsilon) を求めよ.



図 28.7:  $n_1, n_2 \ge \epsilon/\hbar\omega$  の関係. ただし  $\epsilon$  からゼロ点エネルギー ( $\hbar\omega$ ) は差し引いてある.

(2) この 2 次元トラップの中で Bose-Einstein 凝縮は起こるか? [ヒント:  $N_1$ を計算して  $\mu = 0$  でそれが有限かどうか見ればいい. 3 次元自由空間の場合を参考にすること.]

答.

(1) 問題中に説明してあるように右辺は三角形の面積だから

$$\int_0^{\epsilon} d\epsilon' D(\epsilon') = \frac{1}{2} \left(\frac{\epsilon}{\hbar\omega}\right)^2.$$

$$D(\epsilon) = \frac{\epsilon}{(\hbar\omega)^2} \propto \epsilon$$

が得られた.

(2) 注意:  $T_c$  より下で  $\mu = 0$  というのは基底状態のエネルギーをゼロにとったときの話である. 以上ですでにゼロ点エネルギーはエネルギー原点をずらして取り除いあるから  $\mu = 0$  で考えてよい.

 $\mu = 0$ としたときの励起している粒子の数 $N_1$ を計算しよう:

$$N_1 = \int_0^\infty d\epsilon \, D(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} \propto \int_0^\infty d\epsilon \, \frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = k_B T \int_0^\infty dz \, \frac{z}{e^z - 1}.$$

この積分は有限である:大きな z については被積分関数は指数的に小さいので発散があると すれば z のゼロ近くからの寄与によるはず.小さな z については被積分関数は定数に近づく ので積分が発散することはない.したがって, N<sub>1</sub> は T とともに小さくなってしまう.そこで  $N_0 = N - N_1$ がある温度から下では巨視的な量にならざるを得ない. つまり, Bose-Einstein 凝縮が起こる.

21-3. 2N 個の相互作用しないフェルミオンが体積 V の中に閉じこめられている. エネルギー を一定に保ったまま体積を半分にしたところ  $(V \rightarrow V/2)$  二個のフェルミオンが反応して一 個のボゾンができる反応が起こった. この反応が完了して N 個の相互作用しないボゾンがで きた (つまり, N 個のボゾンが体積 V/2, 内部エネルギー E を持つ). はじめのフェルミオンの 化学ポテンシャルは 0.7 eV でその温度は T = 0 だった. 反応が完了した後の温度は  $5 \times 10^3$ K より高温になるか? この答を推量するのは難しくないだろうから, 答を正当化する議論を 与えなくてはいけない. [ヒント: '爆弾の問題'.]

答.

T = 0の場合の公式により $E = (3/5)2N\mu(0)$ . T, NおよびVが同じなら古典理想気体と理想ボゾン気体の圧力の関係は $P_{MB} > P_{BE}$ であるが、今の場合はE, NおよびVが与えられているのでこれらが等しい場合を考えると $P_{MB} = P_{BE} = (2/3)E/V$ . 古典気体についてはもちろん $P_{MB}(V/2) = Nk_BT_{MB} = (2/3)E$ , その温度は

$$T_{MB} = \frac{2E}{3Nk_B} = \frac{2}{3} \frac{6N\mu}{5Nk_B} = \frac{4\mu}{5k_B}$$

これは  $0.56 \text{ eV}/k_B \simeq 6000 \text{ K} > 5 \times 10^3 \text{ K}$ . つまり対応した古典理想気体の温度は  $5 \times 10^3 \text{ K}$ より高い.

ボゾン系の温度を計算するのは易しくないが $5 \times 10^3$  K よりも高温であることはきちんと示せる.気体の圧力は*T* の増加関数である.もしも温度が等しいならば、つまり*T*, *N* および*V* が等しければ  $P_{MB} > P_{BE}$  であることを知っている.しかし、今の場合は古典気体と同じ温度なのだからボゾン系の温度は古典系の場合よりも高いはずである.よって、 $5 \times 10^3$  K よりも高温のはずだ.

21-4. 以下の問題のいくつかはすでに議論したかも知れないが,自分の言葉で答を正当化する議論を述べること.

粒子達は相互作用しないとする. つぎの問題をフェルミオン, ボゾン両方の場合に答えること(どちらの場合もスピンなどの内部自由度の寄与はないものとする). 自明な質問も混じっているかも知れないので用心.

(1) 内部エネルギーー定の条件下で体積を増加すると温度は上がるか?はじめの温度は十分低いと仮定する (特にボゾンでは *T<sub>c</sub>*よりずっと下).

(2) エントロピー一定の下で体積を増やすと温度は減少するだろうか?

(3) 温度一定の条件下で体積を増したら圧力は減るだろうか?

答.

- (1) 体積を増加すると一粒子状態のエネルギー準位間隔が広がる.
- (F)フェルミオンについては、十分低温ならエネルギーを一定にするには粒子達のいくつか

は Fermi エネルギーを超えて励起されなくてはいけない. ということは温度が上がるという ことである.より定量的に考えるにはつぎのような正攻法をとる.まず符号を知りたい量を 書く:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{\partial(T, E)}{\partial(V, E)} = \frac{\partial(T, E)}{\partial(V, T)} \frac{\partial(V, T)}{\partial(V, E)} = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T.$$
(28.41)

Gibbs の関係から

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \tag{28.42}$$

が導けるが、Maxewllの関係を使うと

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial(S,T)}{\partial(V,T)} = \frac{\partial(S,T)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,T)} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$
(28.43)

である. P = 2E/3Vを使うとこれから

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{2C_V}{3V} \tag{28.44}$$

が出るので,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = \frac{2}{3V}(TC_V - E). \tag{28.45}$$

相互作用してないフェルミオンについては低温ではEはTによらない大きな部分 $E_0$ を持っているからこの偏微分は負で, (28.41)は十分低温で正であるに違いない.

(B) 古典的には T は一定であることを知っているから, ボゾンについては温度は減少するの ではないか. いい推測だ. 一般に準位間隔が縮むので, 基底状態とそのすぐ上の励起状態の間 のエネルギーギャップも小さくなる. これは凝縮体の安定性を減らす (そこから粒子が'蒸発' しやすくなる). よってエネルギーは増加する. そこで内部エネルギーを一定に保ちたければ 系を冷やすしかない. つまり T は期待したとおり減少する. この場合励起状態は全体として 下がってくるからフェルミオンの場合と同じで温度を上げなくてはならないと思いたくなる が温度が十分低いのだから圧倒的に多くの粒子が凝縮体にありこっちの話で全体が決まって しまうのだ. もっと定量的に議論するのはボゾンの場合は  $\mu = 0$  なのでやさしい.

$$E = TS - PV = TS - \frac{2}{3}E \quad \Rightarrow \quad E = \frac{3}{5}TS \tag{28.46}$$

であることがすぐ分かる. Vを増やすと凝縮体が減るからSが大きくなる. それでもエネル ギーを一定に保ちたければTを減らすしかない. 今の場合はもうちょっとあらわに計算できる.  $T_c$ 以下なのでEを計算できる:

$$E = \int d\epsilon D_t(\epsilon) \frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} \propto V T^{5/2}.$$
(28.47)

よって, *T* は  $V^{-5/2}$  のように減少する. 自由ボゾンでも使える (28.45) を使ってもいい. ある 正の定数  $\theta$  を使って  $C_V \propto T^{\theta}$  と書けるので (もちろん今の場合  $\theta = 3/2$  であることは知って いるがその値は不要),

$$TC_V - E = \frac{\theta}{1+\theta}TC_V > 0, \qquad (28.48)$$

つまりフェルミオンの場合と反対になる.

(2) エントロピーは一定なので粒子がエネルギー準位に座り続けて準位とともに上下する場合を考えていい.準位間隔が狭まるので温度がはじめと同じならば励起が容易になる.エントロピーを一定にしたいならば占有数分布の形を保たなくてはならない.特に(B)では凝縮体の量を保たなくてはならないし,(F)では崖を保たなくてはならない.よってどっちの場合でも温度を下げなくてはならない.定量的には

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,P)} \frac{\partial(V,P)}{\partial(V,S)} = -\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,S)}$$
(28.49)

$$= -\frac{\partial(V,T)}{\partial(V,S)}\frac{\partial(V,P)}{\partial(V,T)} = -\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{2T}{3V} < 0.$$
(28.50)

ここでもちろん P = 2E/3Vを使った.

(3)  $(\partial P/\partial V)_T < 0$  は熱力学的安定性にほかならない.

21-5 一次元理想フェルミオン系を考える.

(1) 系の体積(長さ)を B として一粒子状態の密度を求めよ.

(2) *PV*/*E* を求めよ.

(3) 温度が十分低いときに  $E = E_0 + \alpha T^2/2$  であることを仮定して十分低温でのエントロピーを計算せよ.

(4) 化学ポテンシャル $\mu$ を $T^2$ のオーダまで求めよ.  $\alpha$ は使っていい.

答.

(1) いつもの手を使おう:

$$\int_{0}^{\epsilon} d\epsilon D_{t}(\epsilon) = \frac{V}{h} \int_{-\sqrt{2m\epsilon}}^{\sqrt{2m\epsilon}} dp = \frac{V}{h} 2\sqrt{2m\epsilon} = \frac{2\sqrt{2m}V}{h} \epsilon^{1/2}.$$
 (28.51)

こうして

$$D_t(\epsilon) = \frac{\sqrt{2mV}}{h} \epsilon^{-1/2}.$$
(28.52)

(2) この結果から(あるいは(28.51)と(28.52)を較べて)

$$\int_{0}^{\epsilon} d\epsilon \, D_t(\epsilon) = 2\epsilon D_t(\epsilon) \tag{28.53}$$

がわかるので

$$PV = \mp k_B T \int_0^{\epsilon} d\epsilon (2\epsilon D_t(\epsilon))' \log(1 \mp e^{-\beta(\epsilon-\mu)}) = 2 \int_0^{\epsilon} d\epsilon D_t(\epsilon) \frac{\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} \mp 1} = 2E \qquad (28.54)$$

## となる.

(3) Eの式から  $C_V = \alpha T$  がわかるので

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} = \alpha. \tag{28.55}$$

つまり, S(0) = 0 (第三法則) なので  $S = C_V = \alpha T$ . (4)

$$N\mu = E - TS + PV = 3E - \alpha T^2 = 3E_0 + \frac{1}{2}\alpha T^2 = N\mu_0 + \frac{1}{2}\alpha T^2$$
(28.56)

だからµは温度の増加関数である.これは3次元空間と反対である.

上の計算を2次元空間でくり返すとT<sup>2</sup>のオーダの近似では化学ポテンシャルは温度によらないことが分かる.

注意:上の議論で $E = TS - PV + \mu N$ という熱力学の基本的関係を使った.われわれの系 はN 一定なのだから正直にはN 一定の正準分布を使って考えるべきであり基本的な Gibbs の関係式はdE = TdS - PdVである.よって、E = TS - PVであり、PV = 2E/3、から E = 2TS/5ではないのか.右辺は $T \rightarrow 0$ の極限で消えてしまう.しかし、フェルミオン系に ついては $E = E_0 + O[T^2]$ であるどころか $E_0$ たいていの場合巨大である、と言ったのではな かったのか.一体どうなってるんだ?

大正準分布を使ってものを考えるときには、その理論枠に従わなくてはいけない. エネル ギー原点は一粒子基底状態である (系全体の基底状態のエネルギーではない). これが $E_0$ だけの 違いを引き起こす.  $E = E_0 + O[T^2]$ を使うときには大正準分布と整合した  $E = TS - PV + \mu N$ を使わなくてはならないし、PV = 2E/3という関係は大正準分布で導かれたのだから (E の 原点の取り方を無視して) これを正準分布と整合的な式と単純に組み合わせてはいけないの である. 要は、Gibbs 関係から得られる  $E = TS - PV + \mu N$  というような E があらわに出て くるような式を使うときはエネルギー原点をはじめにどこにとったのか憶えてないと足を踏 み外すので注意.

21-6. 量子理想気体を考えよう (フェルミオンとボゾンで話が違うときは別々に考えること). [ヒント: この問題ではできるだけ熱力学と PV = 2E/3を使うようにしよう]

(1) 温度一定の下で体積を増やした. エントロピーは増加するか? きちんと結果を論証する こと. 熱力学だけではこの問に答えることはできないことに注意.

(2) 圧力を保ったまま温度を下げたい. 体積をどうすればいいか?

答.

(1)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial(S,T)}{\partial(V,T)} = \frac{\partial(S,T)}{\partial(V,-P)} \frac{\partial(V,-P)}{\partial(V,T)} = -\left(\frac{\partial(-P)}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{2}{3V} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V > 0.$$

この場合粒子の統計によって話は変わらない. 最後のところで状態方程式を使っていること に注意.

(2) 熱力学的な安定条件から

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial (V,P)}{\partial (T,P)} = \frac{\partial (V,T)}{\partial (T,P)} \frac{\partial (V,P)}{\partial (V,T)} = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V > 0,$$

あるいはもっと簡単に

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial (2E/3P)}{\partial T}\right)_P = \frac{2}{3P} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{2C_P}{3V} > 0.$$

よって体積を減らさなくてはいけない.

21-7.3次元空間にある相互作用しないボゾンの系を $T_c$ より下で考えよう.その内部エネルギーEは $T^{5/2}$ に比例する.

(1) これを統計力学を使って導け.

(2) この関係を熱力学と PV = 2E/3 を使って導け. [ヒント. 単純に Stefan-Boltzmann の法則でやったことをなぞればいい.]

答.

(1)

$$E = \int_0^\infty d\epsilon \, D(\epsilon) \frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} \propto \int_0^\infty d\epsilon \, \epsilon^{1/2} \frac{\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \beta^{-5/2} \int_0^\infty d(\beta\epsilon) \, (\beta\epsilon)^{1/2} \frac{\beta\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \beta^{-5/2} \int_0^\infty d(\beta\epsilon) \, (\beta\epsilon)^{1/2} \frac{\beta\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \beta^{-5/2} \int_0^\infty d(\beta\epsilon) \, (\beta\epsilon)^{1/2} \frac{\beta\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \beta^{-5/2} \int_0^\infty d(\beta\epsilon) \, (\beta\epsilon)^{1/2} \frac{\beta\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \beta^{-5/2} \int_0^\infty d(\beta\epsilon) \, (\beta\epsilon)^{1/2} \frac{\beta\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \beta^{-5/2} \int_0^\infty d(\beta\epsilon) \, (\beta\epsilon)^{1/2} \frac{\beta\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \beta^{-5/2} \int_0^\infty d(\beta\epsilon) \, (\beta\epsilon)^{1/2} \frac{\beta\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \beta^{-5/2} \int_0^\infty d(\beta\epsilon) \, (\beta\epsilon)^{1/2} \frac{\beta\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \beta^{-5/2} \int_0^\infty d(\beta\epsilon) \, (\beta\epsilon)^{1/2} \frac{\beta\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \beta^{-5/2} \int_0^\infty d(\beta\epsilon) \, (\beta\epsilon)^{1/2} \frac{\beta\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \beta^{-5/2} \int_0^\infty d(\beta\epsilon) \, (\beta\epsilon)^{1/2} \frac{\beta\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \beta^{-5/2} \int_0^\infty d(\beta\epsilon) \, (\beta\epsilon)^{1/2} \frac{\beta\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \beta^{-5/2} \int_0^\infty d(\beta\epsilon) \, (\beta\epsilon)^{1/2} \frac{\beta\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \beta^{-5/2} \int_0^\infty d(\beta\epsilon) \, (\beta\epsilon)^{1/2} \frac{\beta\epsilon}{e^{\beta\epsilon} - 1} = \beta^{-5/2} \int_0^\infty d(\beta\epsilon)^{1/2} \frac{\beta\epsilon}{e^{$$

よって,  $E \propto T^{5/2}$ .

 $(2) \mu = 0$ なのでE = TS - PVを使う. これから

$$S = \frac{5E}{3T}.$$

これを一定体積条件のもとで E で微分すると

$$-\frac{2}{3T} = -\frac{5}{3T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V E$$

つまり

$$\frac{dE}{E} = \frac{5}{2}\frac{dT}{T}$$

がえられる. こうして,  $E \propto T^{5/2}$ .

21-8. 分散関係が超相対論的, すなわち  $\epsilon = c |\mathbf{p}|$  であるようなボゾンを考える.

(1) 3次元空間では Bose-Einstein 凝縮が生じる. この凝縮がはじめて生じる温度  $T_c$  は数密度 にどのように依存するか? ( $T_c \propto n^{\theta}$  と書くときの  $\theta$  を求めよ.)

(2) この場合二次元空間で Bose-Einstein 凝縮は起こるか?もちろん答を正当化する議論を与 えなくてはいけない.

答.

(1) 非凝縮体の粒子数 N<sub>1</sub> は 3 次元空間では

$$N_1 = \int d\epsilon \, D_t(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1}.$$
(28.57)

354

ー粒子状態密度 D<sub>t</sub> がいるがこれは何度も出てきた. だめ押しにくり返しておこう:

$$\int_{0}^{\epsilon} D_{t}(\epsilon) d\epsilon = \frac{V}{h^{3}} \int_{|\boldsymbol{p}| < \epsilon/c} d^{3}\boldsymbol{p} = \frac{V}{h^{3}} \frac{4\pi}{3} \frac{\epsilon^{3}}{c^{3}}$$
(28.58)

という計算から, つまり

$$D_t(\epsilon) = \frac{4\pi V}{h^3 c^3} \epsilon^2. \tag{28.59}$$

よって

$$N_1 = \int d\epsilon D_t(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} \propto VT^3$$
(28.60)

つまり臨界温度では $n \propto T_c^3$ , ということは $\theta = 1/3$ である. (2) 非凝縮体の粒子数  $N_1$ を2次元空間で計算したいが状態密度  $D_t$ がいる. いつもの計算を 手早くやって

$$\int_0^{\epsilon} D_t(\epsilon) d\epsilon = \frac{V}{h^2} \int_{|\boldsymbol{p}| < \epsilon/c} d^2 \boldsymbol{p} = \frac{V}{h^2} \pi \frac{\epsilon^2}{c^2}.$$
(28.61)

つまり

$$D_t(\epsilon) = \frac{2\pi V}{h^2 c^2} \epsilon \tag{28.62}$$

であることが分かる. 非凝縮体の粒子数 N1 は

$$N_1 = \int d\epsilon \, D_t(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} \le \int d\epsilon \, D_t(\epsilon) \frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1}.$$
(28.63)

問題はこれが有界か否かということである.  $D_t \propto \epsilon$ であり, また小さな  $\epsilon$ では

$$\frac{1}{e^{\beta\epsilon} - 1} \sim \frac{k_B T}{\epsilon} \tag{28.64}$$

なので積分は小さな  $\epsilon$  からの寄与で発散することはない. 被積分関数は大きな  $\epsilon$  では指数関数的に小さくなるので  $N_1$  は有界で  $VT^2$  に比例する.よって Bose-Einstein 凝縮が十分低温では生じなくてはならない.

# 第29講 フォトン、フォノンおよび内部自由度

## まとめ

356

\* フォトン気体の熱統計力学が説明される.

\*  $\mu = 0$ の粒子との数学的アナロジーは便利だが、フォトンやフォノンが文字通  $\mu = 0$ の粒子だと考えてはいけない.

キーワード

フォトン気体, Planck の放射公式, 紫外カタストロフィー, Stefan-Boltzmann の法則, 内部自 由度, 振動および回転の分配関数

## これだけは

\* Planck の公式を導けなくてはいけない.

\* Planck の公式の重要な特徴をはっきり認識すること.

\*分子に一般的に見られる内部自由度を枚挙しそのおおよそのエネルギースケールが言える こと (Kで).

フォトンやフォノンは調和振動子の集合として記述できる系<sup>330</sup>の量子化から得られる. 第 *i*モード<sup>331</sup>の角振動数が $\omega_i$ ならばそのエネルギレベルは $(n+1/2)\hbar\omega_i$ で与えられる. 角振動数 { $\omega_i$ } のモードを持った系の正準分配関数は, 各モードは独立なので

$$Z(\beta) = \prod_{i} \left( \sum_{n_i} e^{-\beta(n_i + 1/2)\hbar\omega_i} \right)$$
(29.1)

と書ける.ここで積はすべてのモードにわたって取る.括弧の中の和は一つ一つの調和振動 子の正準分配関数になるが,既にそれは計算したことがある.この正準分配関数は

$$Z(\beta) = \left[\prod_{i} \left(e^{-\beta\hbar\omega_i/2}\right)\right] \prod_{i} \left(\sum_{n_i} e^{-\beta n_i\hbar\omega_i}\right) = \left[\prod_{i} \left(e^{-\beta\hbar\omega_i/2}\right)\right] \Xi(\beta, 0)$$
(29.2)

と書くことができる.ここで

$$\Xi(\beta,0) = \prod_{i} \left( \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n \hbar \omega_{i}} \right)$$
(29.3)

<sup>&</sup>lt;sup>330</sup>ハミルトニアンが正準座標(量子力学の場合には対応した作用素の)の二次形式で書ける系. <sup>331</sup>ハミルトニアンがある正準座標の二次形式で書けるならばハミルトニアンが対角化されるような正準座標 を採ることができる.言い換えると系は相互作用しない調和振動子の集まりに変換できる.この独立な調和振 動子の運動が振動のモードである.同一の角振動数を持ったモードがいくつかあるときはモードは一義的に決 まらないが統計力学をするにはその数しか要らないから問題は起こらない.

とおいた.これは一粒子エネルギーレベルが $\epsilon_i = \hbar \omega_i$ であるような系に $\mu = 0$ でボゾンを埋め込むときの大正準分配関数である.

ある固定した系を考えるときは全ゼロ点エネルギー  $\sum_i \hbar\omega_i/2$  は定数なのでエネルギーの 原点をずらしてこれを無視していい.<sup>332</sup> そこで調和振動モードからなる系の正準分配関数を  $\Xi_{BE}(\beta,0)$  と書いていい.これは、(ゼロ点エネルギーを無視して) エネルギーが  $\hbar\omega_i n_i$  である 調和振動子の振動状態を、エネルギーが  $\hbar\omega_i$ の一粒子状態 (レベル) を  $n_i$  個のボゾンが占めて いる状態と解釈して計算した大正準分配関数である.この粒子が電磁場の場合はフォトンで あり格子振動の場合がフォノンである.これからいろいろな熱力学量の T 依存性を容易に計 算することができる.

注意:フォノンやフォトンの化学ポテンシャルが本当に  $\mu = 0$  であると思ってはいけない.<sup>333</sup> フォトンやフォノンの系の自然な熱力学ポテンシャルは Helmholtz の自由エネルギー A であ り独立変数は体積と温度である.フォトンなどの平均数  $\langle n_i \rangle$  は T と V を決めれば確定する. つまり,これに加えてフォトンの数を変化させることのできる (フォトンの化学ポテンシャル)  $\mu$  のようなさらなる 'ハンドル'があるわけではない. dA = -SdT - PdV から A = -PV で あることが分かるがこれは  $\log Z(\beta) = \log \Xi(\beta, 0)$  と辻褄が合う (ゼロ点エネルギーの寄与を 無視するかぎり). これから分かるようにフォノンやフォトンをあたかも化学ポテンシャルが ゼロのボゾンであるかのように取り扱うことは数学的トリックとしてきわめて有効である.

しかし,上にも述べてあるようにフォノンやフォトンに化学ポテンシャルを定義すること はできないのでこのトリックはあくまでトリックであることを忘れてはいけない.<sup>334</sup>

 $\mu = 0$ ボゾンアナロジーから直ちに角振動数 $\omega$ の調和振動の量子の平均数は

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\mathrm{e}^{+\beta\hbar\omega} - 1} \tag{29.4}$$

で与えられることがわかる. たとえば格子系の振動による内部エネルギーは Debye モデルを 考えたときのようにすれば求まるがここでは大正準形式のアナロジーを使おう. そのために は状態密度 (つまりフォノンスペクトル, モードのの角振動数の分布)  $f(\omega)$  が必要である. こ れを使うと

$$E = \sum_{\text{modes}} \langle n(\omega) \rangle \hbar \omega = \int d\omega f(\omega) \frac{\hbar \omega}{\mathrm{e}^{+\beta\hbar\omega} - 1}.$$
 (29.5)

<sup>&</sup>lt;sup>332</sup>注意:ただし,系が変形したりあるいは化学反応が生じるような場合はゼロ点エネルギーが変化するので, ゼロ点エネルギーをちゃんと書いた表式に戻らなくてはいけない.電磁場の場合ゼロ点エネルギーの変化が力 として観測されうる.これが Casimir 効果である.

<sup>&</sup>lt;sup>333</sup>フォトンの Bose-Einstein 凝縮という話がある (J. Klaers, J. Schmitt, F. Vewinger and M. Weitz, "Bose-Einstein condensation of photons in an optical microcavity," Nature **468**, 548 (2011)). この場合は人工的に あたかもフォノン数が保存量になるような環境を作って実験するのである.

<sup>&</sup>lt;sup>334</sup>直感的に言って化学ポテンシャルは君が 'つまみ上げる' ことのできる粒子についてのみまともに定義できる. もう少し精密に言うと, ある種の保存される荷数 (電荷とかバリオン数とか)を持たない粒子については化 学ポテンシャルはきちんと定義できない.

Debye モデルでは Debye が決めた近似的な f((22.40) o D) を使うことになるが、今求めた 内部エネルギーは、前と違って、ゼロ点エネルギーの寄与を無視した内部エネルギーである.

式 (29.5) は電磁場つまりフォトンについてもそのまま成り立つ.  $f(\omega)$  を求めるための標準的方法は電磁波のしたがう波動方程式を調べることだろうが, ここではいつもの近道を通る. フォトンの分散関係は  $\epsilon = c|\mathbf{p}| = \hbar\omega$  なので

$$\int_{0}^{\omega} f(\omega')d\omega' = \frac{V}{h^3} \int_{|\boldsymbol{p}| \le \hbar\omega/c} d^3 \boldsymbol{p}.$$
(29.6)

ここには偏光の状態による因子2(偏光面を指定するには二次元ベクトルが要る)はまだ取り 入れていない.これを微分して

$$f(\omega) = \frac{4\pi V}{h^3} \left(\frac{\hbar\omega}{c}\right)^2 \frac{\hbar}{c} = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 c^3}$$
(29.7)

であることが分かる.フォトンには偏光の自由度があるので実際の状態密度はこの二倍である.<sup>335</sup>

Vの中の電磁場の角振動数が [ $\omega$ , $\omega$  +  $d\omega$ )の範囲にあるフォトンの内部エネルギーへの寄 与  $dE_{\omega}$  およびその総数  $dN_{\omega}$  は

$$dE_{\omega} = 2f(\omega)\frac{\hbar\omega}{\mathrm{e}^{+\beta\hbar\omega} - 1}d\omega, \qquad (29.8)$$

$$dN_{\omega} = 2f(\omega)\frac{1}{\mathrm{e}^{\beta\hbar\omega} - 1}d\omega$$
(29.9)

のように与えられる.因子 2 はフォトンの偏りの方向から来た (つまり, この式の f は (29.7) である).

これから,角振動数が $[\omega, \omega + d\omega)$ にある単位体積あたりの電磁場のエネルギーを $u(T, \omega)d\omega$ と書くと

$$u(T,\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$
(29.10)

になる. これが Planck の放射公式である.

この公式のいくつかの特徴は注目に値する (図 29.1):

(i) Planck の公式は温度が高くなるとスペクトルが青い方にずれることを説明する; スペクトルのピーク振動数は温度に比例する. これは古典論では説明できなかった.

(ii) 全エネルギー密度 u(T) = E/V は有限である. u(T) は次の積分で求まる:

$$u(T) = \int_0^\infty d\omega \, u(T,\omega). \tag{29.11}$$

<sup>&</sup>lt;sup>335</sup>フォトンのスピンは1であるがそれはいつでも光速で走っているのでスピンの横成分だけが変わりえて内 部状態の数は3でなく2になる.



図 29.1: 電磁場を古典論で扱うと Rayleigh-Jeans の公式 (29.12) (緑) が得られる; これはエネルギー等分配の 法則によるものでたくさんの高エネルギーフォトンの寄与のために全エネルギー密度は発散してしまう. Wien は実験的に (29.13) (赤)を提案した. Planck は彼の公式 (黒)を, はじめは, 以上二つの式の内挿式として提案 したのだった.

Planck の公式 (29.10) ではこれはいつも有限である (あとでこれを見よう). (iii) 古典極限  $\hbar \rightarrow 0$  では

$$u(T,\omega) = \frac{k_B T \omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (=2f(\omega)k_B T)$$
(29.12)

となるがこれはエネルギー等分配の法則を使ってもとまる結果である. これを ω について積 分すると発散する. つまり, u(T) は有限ではない. この発散は明らかに高周波数の寄与によ るので紫外カタストロフィーといわれる. 古典物理は破綻したのである.

(iv) 高振動数の極限  $\hbar \omega \gg k_B T$  では Planck の公式 (29.10) は

$$u(T,\omega) \simeq \frac{k_B T}{\pi^2 c^3} \omega^2 \mathrm{e}^{-\beta\hbar\omega},\tag{29.13}$$

つまり、Wienの経験則になる.

放射場(電磁場)の統計力学の仕上げをしよう.

$$u(T) = \int_0^\infty \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d\omega = \beta^{-4} \int_0^\infty \frac{(\beta\omega)^2}{\pi^2 c^3} \frac{\hbar\beta\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} d(\beta\omega)$$
(29.14)

なので

$$u(T) \propto T^4 \tag{29.15}$$

である. これを Stefan-Boltzmann の法則という.336

比例関係 (29.15) は Boltzmann によって (以下に見るように) 古典電磁気学と熱力学を使っ て求められた. 比例係数は ħ を含むことから分かるように量子論以前に計算するすべはない (Stefan はこの関係を実験的に確認し比例係数を測定した).

 $<sup>^{336}</sup>$ 比例定数は $k_B^4 \pi^2 / 15\hbar^3 c^3$ と計算できる. これはここに書いてある計算をちゃんとやれば求まる.

360

数学的アナロジーとしてフォトンは $\mu = 0$ のボゾンとして扱えるので,<sup>337</sup>状態方程式は直ちに

$$\frac{PV}{k_BT} = \log \Xi = -\int d\epsilon \, D(\epsilon) \log(1 - e^{-\beta\epsilon})$$
(29.16)

とえられる. 3次元超相対論的粒子については  $D(\epsilon) \propto \epsilon^2$  なので

$$\int_{0}^{\epsilon} d\epsilon D(\epsilon) = \frac{1}{3} \epsilon D(\epsilon).$$
(29.17)

よって (PV = 2E/3 を普通の粒子について第 27 講で導いたがまったく同じ論法)

$$PV = \frac{1}{3}E\tag{29.18}$$

である.

PV = 2E/3が純粋に力学的結果であるように (29.18) も純粋に電磁気学の結果として出 すことができるのでこの式は量子力学以前に知られていた. Boltzmann は (29.18) から出発 して熱力学を使って Stefan-Boltzmann の法則を導いた:

一般に

$$E = TS - PV = TS - \frac{1}{3}E$$
 (29.19)

より

$$ST = \frac{4}{3}E$$
 or  $S = \frac{4}{3}\frac{E}{T}$  (29.20)

がわかる. Sを体積一定の条件下でEで微分すると,  $(\partial S/\partial E)_V = 1/T$ なので

$$\frac{1}{T} = -\frac{4}{3T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V E + \frac{4}{3T}$$
(29.21)

が得られる. これは

$$\frac{1}{3T} = \frac{4}{3T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_V E \tag{29.22}$$

のように書き換えられるので V 一定下で結局

$$\frac{dE}{E} = 4\frac{dT}{T} \tag{29.23}$$

が成り立つ. これは Stefan-Boltzmann の法則  $E \propto T^4$  を意味する.

格子フォノンについては無制限に高い振動数の振動は存在しない(格子間隔が有限なので 高周波カットオフがある)点が電磁場と違うが低温ではそもそも高い振動数の音波は励起さ れないから、この違いはないに等しい.よってモードの数(電磁場には縦波はないが音波には

 $<sup>^{337}\</sup>mu = 0$ なら $A = -PV = -k_BT \log Z$ であることを先に注意した.
ある)の違いを除くとフォトンとフォノンに違いはない. Debye の  $T^3$  則は Stefan-Boltzmann の法則と本質的に同一の法則であることが分かるだろう.

粒子系がきわめて希薄なら (µ ≪ 0 なら) 古典理想気体としてそれを扱っていいことを既 に学んだが、その場合でも各粒子内部の自由度の運動も古典的に扱えるようになるわけでは ない. 古典気体の比熱に関して既にこのことには気づいている.

まず分子の内部で起こりうる運動(内部自由度の運動)を枚挙しよう:

i) 各原子は原子核を持っているが、その基底状態がゼロでないスピンを持っている可能性が ある. 核スピンは核外電子の角運動量と相互作用し超微細構造のもとになりうる. これによ る基底状態の分裂はきわめて小さく気体が問題になる温度範囲ではすべてのレベルは平等に 占有されていると考えていい. そこで(通常)分配関数に核の基底状態の縮退度 g が掛かるこ とになるだけである.<sup>338</sup>

ii) 電子の自由度は通常 (イオン化ポテンシャル程度の) 大きな励起エネルギー ~ 数 eV を要 するので軌道電子の基底状態が縮退してないかぎり無視してよい.<sup>339</sup>

iii) 分子が一つより多くの原子を含む場合分子全体としての回転運動がある.回転運動の量子 (すぐあとで出る  $\Theta_R$ ) は通常 10 K 程度である.<sup>340</sup>

iv) さらにそのような分子は振動しうる. 振動の量子 (すぐあとで出る  $\Theta_V$ ) は 1000 K の程度 であり室温で振動はほとんど励起されることがない.<sup>341</sup>

普通の気体では室温を含む広い温度範囲にわたって振動運動は無視でき回転運動は古典的 に扱っていいことに注意 (図 29.2). そこでエネルギー等分配の法則が並進と回転運動には成 立し, (すでに第 19 講で見たように) 常温付近での気体の比熱が説明できる.

以下の個々の説明は初等量子力学の練習にはなるかもしれないが統計熱力学としては面白 みはない.(異核)二原子分子の内部自由度を少しきちんと見ておこう.内部運動のハミルト ニアンは

$$H = \frac{1}{2I}L^2 + \hbar\omega\left(\hat{n} + \frac{1}{2}\right) \tag{29.24}$$

と書くことができる. ここで *I* は重心のまわりの慣性モーメント, *L* は全角運動量そして  $\hat{n}$  は 振動のフォノンの数である. そこで内部運動に関する分配関数は  $z_i = z_r z_v$  と書ける: 回転の 寄与は  $\Theta_R = \hbar^2/2k_B I$  とおくと, *L*<sup>2</sup> の固有値は *J* を非負整数として  $J(J+1)\hbar^2$ , その縮重度

<sup>&</sup>lt;sup>338</sup>等核二原子分子では量子統計を通して核スピンと分子の回転が干渉するから面倒なことになる(これは初 等量子力学のいい練習問題だがここでは論じない)がそれ以外では核スピンの効果はここに書いてあるように 分配関数が定数倍されるだけである。

<sup>&</sup>lt;sup>339</sup>基底状態が縮退しているとエネルギーのスケールが数百 K の微細構造を持つことになりまともに統計をと らなくてはいけない. 基底状態にある酸素分子の状態は<sup>3</sup>P<sub>2</sub> (三重縮退) でスピン軌道相互作用でこれが 200 K 程度の間隔のレベルに分裂するのでこのエネルギー差をまともに考えなくてはいけない.

 $<sup>^{340}</sup>$ しかし, H<sub>2</sub> のように小さいと回転の量子は大きい:  $\Theta_R = 85.4$  K. ほかの分子ではこれはそう大きくない: N<sub>2</sub>: 2.9 K; HCl: 15.1 K.

 $<sup>^{341}\</sup>Theta_V$  **|t**: N<sub>2</sub> 3340 K; O<sub>2</sub>: 2260 K; H<sub>2</sub>: 6100 K.



図 29.2: 二原子分子の定積比熱. 回転比熱のために途中にピークがあるが直感的には説明できない.

は2*J*+1なので

$$z_r = Tre^{-\beta L^2/2I} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-(\Theta_R/T)J(J+1)}$$
(29.25)

であり、振動の寄与は $\Theta_V = \hbar \omega / k_B$ とおいて

$$z_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(\Theta_V/T)(n+1/2)}$$
(29.26)

となる.

温度が十分に低いならば

$$z_r \simeq 1 + 3e^{-2\Theta_R/T} \tag{29.27}$$

と書ける. 定積比熱への回転の寄与は

$$C_{rot} \simeq 3Nk_B \left(\frac{\Theta_R}{T}\right)^2 e^{-2\Theta_R/T}.$$
 (29.28)

逆に十分高温  $T \gg \Theta_R$  ならば分配関数に表れる和を積分で近似していいので (大きな J が 寄与するので  $J \simeq J + 1$  としていい):

$$z_r \simeq 2 \int_0^\infty dJ J e^{-J^2(\Theta_R/T)} = \frac{T}{\Theta_R}.$$
(29.29)

これから高温での回転比熱 k<sub>B</sub> がえられるがもちろんエネルギー等分配の法則を使う方が気がきいている.

振動の分配関数は前にも計算したように

$$z_v = 1/2\sinh(\beta\hbar\omega/2) \tag{29.30}$$

となる.小さなTについては

$$z_v \simeq (1 + e^{-\beta\hbar\omega})e^{\beta\hbar\omega/2} \tag{29.31}$$

で十分である. その結果

$$C_{vib} \sim k_B N \left(\frac{\Theta_R}{T}\right)^2 e^{-\Theta_V/T}$$
 (29.32)

362

となる.  $\Theta_R \ll \Theta_V$  なので既に注意したように回転だけが寄与する温度範囲が広く存在する.

# 第30講 相と相変化

### まとめ

- \*本講に必要な統計熱力学をまず復習する.
- \* 相の定性的な変化が相転移であり、それは熱力学ポテンシャルのある種の特異点に対応する.
- \* (あたえられた T と P のもとでの) 相共存の条件は化学ポテンシャルについての等式で与 えられる. これから Gibbs の相律が導かれる.
- \* 統計力学的に相変化をきちんと理解するには熱力学的極限が必須である.

キーワード

相, 相転移, 相図, 共存線, 三重点, Kelvin 温度スケール, Gibbs の相律, 一次相変化, 二次相変化, Ising モデル, 熱力学的極限.

これだけは

\* 普通の一成分系の PT 面上での相図がスケッチできなくてはいけない.

\* 普通の流体について *G*(*T*, *P*) はどう振る舞うかスケッチできなくてはいけない.

ここまで相互作用のある系は(平衡統計力学の対象としては)考えてこなかった. 粒子間に 相互作用があると,われわれが水で経験する氷や蒸気などで例示されるような,いろんな違っ た'相'が可能になる. まずはじめに相や相の間の変化を熱力学で記述することを考え,次い で統計力学がそれらを説明できるかどうか考えることにしよう.

相 (phase) とは何だろうか? いろいろ異なった条件下 (たとえば異なった (*T*,*P*)) で系が定 性的に異なった様子を示すことはあるだろう.大雑把に言って,こういうことが起こったと きわれわれは系は異なった相にある,という.<sup>342</sup> 液体の水や氷や蒸気は水の異なった相であ る.ある物質を理解するということはそのさまざまな相とその特徴を知ることから始まるだ ろう.そこで熱力学空間の各点で (あるいは少なくともある熱力学パラメタ,たとえば*T*,*P* などで張られた空間の各点で) その物質がどんな相にあるか,まず地図のようなものを作りた い.この「地図」にあたるものを相図 (phase diagram) とよぶ (たとえば,図 30.1 参照).世界 について地理的なことを知ろうとするならばまず国境がどこをどう走っているかを知り,ま た各領域はどういう特徴を持っているか知るべきだ.国境がどうなっているか知ることが相 変化を理解することにあたり,領域について知ることが相の特徴を理解することに相当する.

364

<sup>342</sup>また平衡系が巨視的に一様なら系は単一の相にあるという.

上で述べた '定性的違い' は温冷, 硬軟, 色合いなどの定量的な違いのことではなく, ある性質の有無, たとえばある対称性があるかないかのことである. たとえば, 固相, 液相, および気相は下の表のような定性的な違いで特徴付けられる:

	長距離相関	コヒーレンス
固相	Y	Y
夜相	Ν	Υ
気相	Ν	Ν

ここで '長距離の' 相関とは一つの粒子の位置を知るとそれから遠く離れた別の粒子の位置 を大きくない誤差で言い当てることができるということだ. 規則的に分子が並んでいる結晶 ならこういうことができるだろうが, 流体では数分子以上離れればこれは不可能である. こ ういう性質はあるかないかである. これが流体相と固相を判然と区別する定性的性質である. 気相と液相を区別するのは容易でない. 一つの可能性が上の表に書いてある. 気体は容易に 圧縮できるのに液体はそうでないことをわれわれは知っている. 液体は固体なみに圧縮に抵 抗する. これは分子達がその芯で斥力的に相互作用しているからに違いない. 'コヒーレンス' という言葉は大多数の粒子が同時に少なくとも四つの他の分子と斥力的に相互作用してポテ ンシャルエネルギー的に圧縮に抵抗するということを表現している.

相の境界を越えるとある定性的な性質が表れたり消えたりするのだから,何か熱力学的に 特異なこと(たとえばあるポテンシャルの微分可能性や連続性の変化)がそこでは期待され る. そのような特異な変化を相変化あるいは相転移と呼ぶ.



図 30.1: 普通の流体の代表的な相図. S: 固相; L: 液相; G: 気相; t: 三重点; cp: 臨界点. 曲線は相境界を表し そこで相転移が生じる. L と G の境界は cp で終わっているから, 流体相は大域的に定義できても, 液相とか気 相を大域的に定義することはできない.

しかし,精密に'相'を定義するのはそう簡単でない.相境界の近くでは異なった相を明確 に区別できるだろうが,'ある相が占めている領域'は気相と液相の場合を考えて分かるよう にはっきりするとは限らない.そこでここでは'相'という用語を精密に使うときは'局所的 に'次のようにのみ使う:考えている相図のある部分で「相変化を通ってしか互いに移り変わ れない相は異なった相である.」 この講義では、Maxwell, Clausius, Boltzmann ほかの建設者の仕事を振り出しにかなり遠 くまでやってきたから、先に進む前に、相変化を理解するのに必要な統計熱力学を例とともに まとめてふり返っておこう.

ある系が与えられたときその任意の平衡状態はその系の熱力学座標(内部エネルギー Eとたとえば体積Vや磁化Mのような仕事座標)で張られた熱力学空間の一点で(一義的に)表現される.熱力学座標は熱力学を建設するときにきわめて重要な変数であった.それを記述するのに熱力学が要らないからである.いくつかの相が共存する場合でも系の平衡状態は一点に対応するという意味でも熱力学空間は最も基本的な熱力学状態の表現法である.

このことを見て取るために普通の流体の相図を熱力学空間に描こう(図 30.2).



図 30.2: 熱力学空間に書き込まれた相図.小さな丸は臨界点を示し,黒い丸と黒い三角形は三重点を表している. 灰色の部分は二相共存状態である.あまり正確な図でもないが,言いたいことは,普通よく見る相図(左上)にある共存線や三重点が熱力学空間では(たとえば気液共存と言っても気相と液相のいろいろちがった量の比が可能なことに対応して)面に展開されることである.

Gibbs の関係は書けなくてはいけない:

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{B}{T}dM + \cdots.$$
(30.1)

対応した Gibbs-Duhem の関係は

$$Ed\frac{1}{T} + Vd\frac{P}{T} - Md\frac{B}{T} + \dots = 0.$$
(30.2)

統計熱力学の基本原理は熱力学空間のある点のエントロピーとその状態と整合的なミクロ 状態の数をむすびつける Boltzmann の原理

$$S = k_B \log w(E, X) \tag{30.3}$$

である.しかし、相変化をたとえば $T \ge P - \overline{c}$ の条件下で調べたいので、エントロピーSを Legendre 変換して一般化された自由エネルギー $\tilde{G}$ に対応した量 (Massieu 関数と呼ばれる) を考える:

$$S \to S - \frac{1}{T}E - \frac{P}{T}V + \frac{B}{T}M = -\frac{\tilde{G}}{T}$$
(30.4)

一般化された正準分布の理論は次のようになる:

$$\tilde{G} = -k_B T \log \tilde{Z} \ \hbar \pi U \ \tilde{Z} = \sum_{E,V,M} w(E,V,M) e^{-\beta(E+PV-BM)}.$$
(30.5)

 $T, P, \dots$  一定下の平衡条件は $\tilde{G}$ 最小条件である.しかし, 平衡状態の安定条件はいつでも  $\delta^2 E \ge 0$  (あるいは $\delta^2 S \le 0$ ) と書ける. E の Hesse 行列の対角要素がすべて正ということが le Chatelier の原理

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > 0 \tag{30.6}$$

である. ここで y は x 以外の示強変数を意味している. ここで E が二階微分可能であること を仮定しているがこれはいつも成り立つわけではない. たとえば,相変化が生じるときこれ はたいへん疑わしい. E が一階 (連続) 微分可能であることは保証されているが,二階微係数 はあるとは限らない. 重要なことは E が凸関数だということである. (30.6)の本当の意味は, もしも x が増加するならば, X もそうだということである (滑らかに変わらずカクンと変わっ てもこれが成り立つ).

相 I と相 II の間で相変化が起きるものとしよう.相 I の温度を上げると相 II になるならば (つまり II が I よりも高温相である),  $S_{\rm I} < S_{\rm II}$  でなくてはならない. なぜならば T を大きく することはその共役変数を大きくすることでもあるからである. あるいは, 相 II が相 I より も高圧相であるとすると,  $-V_{\rm II} > -V_{\rm I}$ , つまり  $V_{\rm I} > V_{\rm II}$  である (P の共役変数は V ではなく  $\tau - V$  である).

摇動応答関係

$$\chi = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y = \beta \langle \delta X^2 \rangle \tag{30.7}$$

も出てきた(第24講). もしも秩序化した相の秩序がきわめて安定ならその相を無秩序相に変えるには大きなゆらぎが要るだろう. ということはこの相変化の際には感受率がきわめて大きくなりうると言うことだ. 実際にそういうことが臨界点で起こる; たとえが磁化率が発散したり圧縮率が発散したりするのである.

まず相と相変化について熱力学で分かることをまとめておこう.ある相から別の相への 相変化があるとき,これら二つの相は共存するかもしれないししないかもしない.ここでは (氷と水の間のように)相共存が起こるものとして平衡状態として共存が起こる条件を調べよ う.<sup>343</sup>

系は熱力学座標 (E, X) で記述でき相 I と相 II は E > Xをやりとりできる条件下で共存し <sup>343</sup>二つの相が共存するかどうかそのものを熱力学の原理から云々することはできない.しかし,通常は,熱力 学が共存可能と言ったときには共存が実際にも生じる. ているとしよう (孤立した箱の中で). 二相が共存すればもちろんその間に界面を通して物質のやりとりもある.  $S = S_{\text{I}} + S_{\text{II}}$ を最大にしなくてはいけないのでずっと昔に議論したように T, x/T および  $\mu/T$  が二相で一致しなくてはいけない. これを復習しておこう. Gibbs の 関係から

$$\delta S = \frac{1}{T} \delta E - \frac{x}{T} \delta X - \frac{\mu}{T} \delta N.$$
(30.8)

ここで $\delta$ は変分あるいは仮想的変化を表す、とふつう言うけれども現実には熱ゆらぎが自発的に実現する変化である.  $\delta E_{I} + \delta E_{II} = 0$ ,  $\delta X_{I} + \delta X_{II} = 0$  および  $\delta N_{I} + \delta N_{II} = 0$  なので平衡条件は:

$$\delta S = \frac{1}{T_{\mathrm{I}}} \delta E_{\mathrm{I}} - \frac{x_{\mathrm{I}}}{T_{\mathrm{I}}} \delta X_{\mathrm{I}} - \frac{\mu_{\mathrm{I}}}{T_{\mathrm{I}}} \delta N_{\mathrm{I}} + \frac{1}{T_{\mathrm{II}}} \delta E_{\mathrm{II}} - \frac{x_{\mathrm{II}}}{T_{\mathrm{II}}} \delta X_{\mathrm{II}} - \frac{\mu_{\mathrm{II}}}{T_{\mathrm{II}}} \delta N_{\mathrm{II}}$$
(30.9)

$$= \left(\frac{1}{T_{\rm I}} - \frac{1}{T_{\rm II}}\right) \delta E_{\rm I} - \left(\frac{x_{\rm I}}{T_{\rm I}} - \frac{x_{\rm II}}{T_{\rm II}}\right) \delta X_{\rm I} - \left(\frac{\mu_{\rm I}}{T_{\rm I}} - \frac{\mu_{\rm II}}{T_{\rm II}}\right) \delta N_{\rm I} = 0.$$
(30.10)

よって一般に  $T_{I} = T_{II}, x_{I} = x_{II} \ge \mu_{I} = \mu_{II}$ が要求される. よくある例では X = V および N なので T, P および  $\mu$  が両相で一致しなくてはならない:

$$T_{\rm I} = T_{\rm II}, \ P_{\rm I} = P_{\rm II}, \ \mu_{\rm I} = \mu_{\rm II}.$$
 (30.11)

(30.11) **のおしまいの**式

$$\mu_{\rm I}(T, P) = \mu_{\rm II}(T, P) \tag{30.12}$$

が T-P 相図の中の相共存線 (図 30.1 参照) を決定する.344

系の自由エネルギーGは

$$G = N_{\rm I}\mu_{\rm I} + N_{\rm II}\mu_{\rm II}. \tag{30.13}$$

共存線にそっては G の値を変えずに二つの相の量比を変えることができる. このため既に述べたように熱力学空間では共存線は相の共存を表す共存領域になる.

TとPを固定したときいくつの相が共存できるだろうか.X個の相が共存するならば共存 条件は

$$\mu_{\rm I}(T,P) = \mu_{\rm II}(T,P) = \dots = \mu_{\rm X}(T,P) \tag{30.14}$$

である.一般の場合異なった相のµが関数として独立でないとは考えにくいからTとPをこれから矛盾なく解くには高々二つの関係式しかあってはならない.つまり,純粋物質ならば高々三相しか共存できない.

純粋物質で異なった三つの相が共存するならばそのようなことの起こる  $T \ge P$  は T-P相図の上では孤立点である. そのような点を三重点 という. 水の場合そのような点は唯 ーでありその温度を T = 273.16 K と定義する; 1954 年以来これが Kelvin 目盛りの定義  $\overline{^{344}(30.12)}$  は  $T \ge P - \overline{c}$ 条件下で Gibbs の自由エネルギーを最小化する条件でも出て来る. 熱力学的極限で は (系が充分大きければ) 孤立条件も  $T, P - \overline{c}$ 条件もおなじことだ (アンサンブルの等価性である; 第 12 講). である. そして t = T - 273.15 が Celsius 温度の定義である. そこで水の三重点の温度 を与えてくれる装置が売られている. つぎのビデオでそのデモの様子を見ることができる: http://www.youtube.com/watch?v=EkFmrWsSzgA.

ある純粋物質に異なった二相があるとしてそれらが共存するとき共存線はどう決まるか. もちろん  $\mu_{I}(T, P) = \mu_{II}(T, P)$  できまる. 既にこれから Clapeyron-Clausius の関係:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\rm CC} = \frac{\Delta_{\rm I \to II} H}{T \Delta_{\rm I \to II} V} \tag{30.15}$$

を導いた (第 26 講). ここで  $\Delta_{I \rightarrow II} X \operatorname{tl} X^{II} - X^{I}$  のことである.

話を少し一般にして系には c 種類の独立な化学成分があるとしよう (つまり, c 成分の量を 独立に変えることができるとしよう). たとえば、純水の中の  $H_3O^+$  は (水分子の量を成分の 一つに数えたら),前に既に注意したように、独立成分とは数えられない.

- (1) **すべての相**に*T* と*P* は共通,
- (2) c個の化学成分の化学ポテンシャルはすべての相で同一,

の二つである.

ーつの相でその化学的組成を決めるには c 成分の比を決めればいいので, T, P および各相 p における c-1 個のモル分率  $x_p^1, x_p^2, \dots, x_p^{c-1}$  つまり  $2+\phi(c-1)$  の変数を決めなくてはならな い. c 化学成分の化学ポテンシャルがそれぞれ各相で等しくなくてはいけないので  $(\phi-1) \times c$  だけの関係式:

$$\mu_{\mathrm{I}}^{1}(T, P, x_{\mathrm{I}}^{1}, x_{\mathrm{I}}^{2}, \cdots x_{\mathrm{I}}^{c-1}) = \mu_{\mathrm{II}}^{1}(T, P, x_{\mathrm{II}}^{1}, x_{\mathrm{II}}^{2}, \cdots x_{\mathrm{II}}^{c-1}) = \cdots = \mu_{\phi}^{1}(T, P, x_{\phi}^{1}, x_{\phi}^{2}, \cdots x_{\phi}^{c-1}),$$

$$\dots$$

$$\mu_{\mathrm{I}}^{j}(T, P, x_{\mathrm{I}}^{1}, x_{\mathrm{I}}^{2}, \cdots x_{\mathrm{I}}^{c-1}) = \mu_{\mathrm{II}}^{j}(T, P, x_{\mathrm{II}}^{1}, x_{\mathrm{II}}^{2}, \cdots x_{\mathrm{II}}^{c-1}) = \cdots = \mu_{\phi}^{j}(T, P, x_{\phi}^{1}, x_{\phi}^{2}, \cdots x_{\phi}^{c-1}),$$

$$\dots$$

$$\mu_{\mathrm{I}}^{c}(T, P, x_{\mathrm{I}}^{1}, x_{\mathrm{I}}^{2}, \cdots x_{\mathrm{I}}^{c-1}) = \mu_{\mathrm{II}}^{c}(T, P, x_{\mathrm{II}}^{1}, x_{\mathrm{II}}^{2}, \cdots x_{\mathrm{II}}^{c-1}) = \cdots = \mu_{\phi}^{c}(T, P, x_{\phi}^{1}, x_{\phi}^{2}, \cdots x_{\phi}^{c-1})$$

$$(30.16)$$

が満たされなくてならない.  $f = 2 + \phi(c-1) - c(\phi-1) = c + 2 - \phi$ が未知数の数と関係式 の数の差だから、この結果、一般的に言って、 $f \ge 0$ なら共存が可能であり、fは共存状態の自 由度の数、すなわち T, P および成分の c - 1 個のモル分率で張られる空間の中で共存状態が 何次元空間を占めるかを教えてくれる; f = 1 なら共存線、f = 2 なら共存面という具合であ る. この f は熱力学的自由度とよばれる. こここに出てきた式

$$f = c + 2 - \phi \tag{30.17}$$

T と P 一定の条件下で相変化が起こるとき Gibbs の自由エネルギーはどんな風に変化す るだろうか? 普通の流体の場合これはスケッチできないといけない. Gibbs の関係式は:

$$dG = -SdT + VdP \tag{30.18}$$

である. *P* 一定の条件下では, *G* は下のスケッチのようになる:



図 30.3: 純粋物質の場合の Gibbs 自由エネルギーの典型的振る舞い. 一次相転移の起こるところで自由エネルギーは微分可能性を失う.

Pが臨界圧力の時は気液相転移はGの微分が不連続から連続に変わる.しかし、比熱は特異な振る舞いをする.すなわち、気液相転移は二次相転移になる.これについてはもっと後で話す.

温度一定条件下で Pの関数として Gをスケッチすることを勧める.

相転移は普通二種類に大別される:一次相転移とその他の連続相転移あるいは二次相転移 である.一次相転移においては少なくとも一つの熱力学的密度(= 体積あたりの示量変数)が 不連続的に変化するのに対して,二次相転移においては熱力学密度に跳びはない.気液相転 移は普通一次相転移であるが臨界圧力のもとでは二次相転移になる.

相転移は多くの興味深い場合に、より秩序だった相とそうでない相との間で生じる; つま り低エントロピー相と高エネルギー(高エンタルピー)相の間で生じるといってもいい. たと えば、融解は低エントロピー低エネルギーの固相と高エントロピー高エネルギーの液相の間 で生じる. タンパク質の折りたたみは高いエネルギーのランダムコイル状態とエントロピー の小さな折りたたまれた状態の間で起こる.<sup>346</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>345</sup>これは generic な結果であり化学ポテンシャルの関数形に変なことがないことを仮定しているので、たとえば、相互作用ポテンシャルが与えられたとき相律が成り立つかどうかは統計力学的には事実上「やってみないとわからない」.

<sup>&</sup>lt;sup>346</sup>しかし,タンパク質のいわゆる自然な状態が平衡状態であるという予断はすべきでない.多くの大きなタンパク質は生物学的に正常な状態で準安定状態であると考える方がいい.タンパク質が平衡にあるかどうかどうやって実験的に見えればいいのか考えてみよ.

ー次相変化は、秩序相の安定性が「カタストロフィックに」失われると生じる.いいかえる と、少しの秩序の低下がさらなる秩序の低下を助長する時一次相転移が生じる.そのため安 定性が低下してしかも平衡状態にあるような秩序状態が観察できない.これと対照的に、二 次相転移の場合は秩序相の秩序の低下がさらなる低下を助長することがないので、安定性が 低下した秩序状態が平衡状態として観察できる.安定性が小さくなった平衡状態は直感的に はバネが弱くなった振動子のように考えていい.ゆらぎは二次相転移点の近くではたいへん 大きくなる;ゆらぎが大きくなっても秩序相は持ちこたえる.ある種の秩序の存在とその消 失が相変化の徴だから、二次相転移は理論的にたいへん興味深い.そこでこの講義では二次 相転移をまず話す.

典型的な二次相転移は磁性体の常磁性と強磁性相の間の転移である.

磁性体は空間的に局所的に相互作用しているスピン (ミクロな磁気モーメント)の格子と してモデル化していい.二つの隣りあったスピンの間には互いに平衡になろうとする相互作 用 (強磁性的相互作用)が働いている.高温では熱ゆらぎのためにこの相互作用はスピンを大 域的にそろえることができないが,温度を低くしていくとスピンの向きが大域的にそろう.特 別な温度  $T_c$ があってこれより低温側で秩序相 (= 強磁性相)が可能になる.この温度で秩序-無秩序転移が生じるという.

Ising モデルがこの相変化の最も簡単ななモデルである. 各格子点に+1 (上向き) か -1 (下向き) の状態をとる一つの (古典的) スピン  $\sigma$  が座っていてその最近傍のスピン達と次のような相互作用エネルギーを持つとする: スピン *i* とスピン *j* がとなり同士であるとき

$$-J\sigma_i\sigma_j. \tag{30.19}$$

Jは結合定数といわれ,強磁性的なわれわれのモデルでは正である(スピンが平行だと.エネ ルギーが下がる).すべてのスピン-スピン相互作用のエネルギーは重ね合わせができるとし て系の全エネルギーは次のハミルトニアン(Ising ハミルトニアン)で書けるとする

$$\mathcal{H} = -\sum_{\langle i,j \rangle} J\sigma_i \sigma_j - \sum_i h\sigma_i.$$
(30.20)

ここで ( ) は最近傍ペアを表し, h は外部磁場である.

この系の(一般化された正準)分配関数は

$$Z = \sum_{\{\sigma_i = \pm 1\}} e^{-\beta \mathcal{H}}$$
(30.21)

である.ここで和は格子上で可能なすべてのスピンの配置についてとる.347

<sup>&</sup>lt;sup>347</sup>今の場合  $F = -k_B T \log Z$  は何だろう? それは本当の意味では Helmholtz の自由エネルギーではない. それで本文中では Z は (正確に) 一般化された正準分配関数と呼ばれているのである. dF は dF = -SdT + hdM でないことに注意 (体積は一定と仮定している). こうなる根本的理由は (30.20) が実は系のハミルトニアンで はなく系のハミルトニアンとスピンが外部磁場中で持つポテンシャルエネルギーを合わせたものだからである. このポテンシャルエネルギーはスピンと磁場を作る系の関係の中にたくわえられるエネルギーなので (30.20) の期待値は内部エネルギーになってくれないのである. 詳しくは第 13 講の問題で考えたとおりだ.

ここまで現象論的に相転移の存在を受け入れて、それをどう記述しとり扱うか議論してきた.統計力学の立場からは、最も重要な問題はどうして相転移のような定性的変化がそもそも起こるのか、という問題である。もっと基本的問題は:統計力学に相転移は取り扱えるのか?1930年代の初めくらいまでは疑いがあった.現在、21世紀においては統計力学がいろんな相転移を正しく記述することに疑いはない.しかし、いまでも普通の分子を集めて低温にするとある温度以下で結晶化するということを統計力学は証明することができていない.分配関数は結晶を含んでいるのだろうか?そう信じたいが誰もそれを示した人はいない.

もし系の大きさが有限だったら、(30.21)の和は正項の有限和である. この和に現れる各項 は *T と h* について正則であるから,和も正則である(つまりなめらか). さらに,*Z* は正なので その対数がおかしなことになることもない. 得られた熱力学ポテンシャルも*T* と *h* について 正則である(だから何回でも微分できる);有限格子系の自由エネルギーは特異点をもちえな いから相変化はありえない.

実験的に研究できる実際の系も有限個の原子しか含んでいないが、この数は莫大である. そこで、統計力学的立場からの相転移の問題はこうなる:大きな系の極限では $A = -k_B T \log Z$ は特異点を持つだろうか?体積をVとするとき表面積が $V^{2/3}$ のオーダよりも大きくならないようにしながら、 $V \to \infty$ とすることを熱力学的極限をとるという.厳密に言えば、相変化はこの極限でのみ生じうる.<sup>348</sup>

定性的変化が起こるためには正則性が失われなくてはいけないことに注意.

<sup>348</sup>この極限は存在するか? 1950 年代まではこれは基本的な問題であった. 相変化が実際に在るかないかという問題にくらべればずっとやさしい問題である.

**23-1**. 3次元の Ising 磁性体を考えよう. h = 0 ならば  $T = T_c$  で二次の秩序-無秩序転移が生じる (つまり,  $h_c = 0$  なのである).

- (1) この系の熱力学空間は何か(つまり,この系の熱力学座標は何か)?
- (2) この相変化を熱力学的空間で表現せよ.

答.

- (1)  $E \ge M$  が熱力学座標でなくてはならない. h は示強量であり流体での P に相当する.
- (2) (E, M)の中に相図を書かなくてはいけない. ふつうの相図は (h, T) 空間に描かれている.



図 30.4:  $T_c$  以下では h = 0 でも  $M \neq 0$  でありうる. ここでゼロでない h を印加すると上向き相か下向き相の どちらかが平衡状態であり続ける. そこで縞が描かれた領域が h = 0 にあたる; これは d > 2 で可能だが d = 2では実現しない (つまり平衡系はここに入れない). この '共存' 領域の外では, 温度 T がより高いならば磁場を 懸けなくてはいけない. もちろんあまりに大きな |M| は如何に磁場を大きくしても実現出来はしないからこの 熱力学空間は上下の方向は限られている.

Fig. 30.4 には大雑把なスケッチがある.正確な相図を描くことは容易でない.

23-2. 四塩化炭素 (CCl<sub>4</sub>) の融点は圧力につぎのように依存することが知られている:

$$T_m = 250.56 + 4.005 \times 10^{-2}P - 2.15 \times 10^{-6}P^2.$$
(30.22)

ただし, *T* は K, *P* は気圧で測るものとする. *P* = 1000 気圧における融解によりモルあたり  $\Delta V = 3.06 \text{ m}\ell$ だけ体積が増加する. 1000 気圧における融解の潜熱を計算せよ. ただし, 1 気 圧 = 101,325 P である.

## 答.

Clapeyron-Clausius の関係を使って

$$\left(\frac{\partial T_m}{\partial P}\right)_{\rm CC} = \frac{T_m \Delta V}{\Delta H},$$

つまり

$$\Delta H = T_m \Delta V \left( \left( \frac{\partial T_m}{\partial P} \right)_{\rm CC} \right)^{-1}$$

K/atm で測ると

$$\left(\frac{\partial T_m}{\partial P}\right)_{\rm CC} = 4.005 \times 10^{-2} - 4.30 \times 10^{-6} P = 0.0358$$

となるので  $(T_m = 288.5 \text{ K})$ 

 $\Delta H = 288.5 \times (3.06 \times 10^{-6} / 0.0358) \text{ m}^3 \cdot \text{atm} = 0.02466 \text{ m}^3 \cdot \text{atm} = 2498 \text{ J}$ 

つまり 597 cal/mol と計算できた.

374

# 第31講 空間次元と相互作用範囲の重要性

#### まとめ

\* 統計力学は熱力学的極限で相変化を導くことができる(ようである).

\* 空間の次元は秩序化と秩序-無秩序転移に関与する重要な因子である. Peierls の議論は空間次元の重要さを教えてくれる.

\* 相互作用が長距離だと一次元空間でも相変化は起こり得る. van der Waals 気体がその典型例である.

\* 磁性体,流体および2成分混合液体に生じる二次相転移は統一的に理解できる.

#### キーワード

Peierls の議論, Kac ポテンシャル, van der Waals 気体, Maxwell の規則, Tonks 気体

#### これだけは

- \* なぜ空間次元が大事か直感的に理解すること.
- \* Peierls の議論を理解すること.
- \* Tonk 気体の状態方程式が導けること.

統計力学が熱力学極限で相変化を説明できるかどうかは基本的問題である. Peierls は2次元 Ising モデルで相変化が生じることを証明してこの問題に肯定的に答えた. 彼の議論は相変化に空間次元の大きさが重要であることを教えてくれる.

さきに磁性体の Ising モデルを紹介した. そのハミルトニアンは

$$H = -J\sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i \sigma_j - h\sum_i \sigma_i \tag{31.1}$$

であった. このモデルは格子の上だけに粒子がある気体のモデル(格子気体)と理解すること もできる. 下向きスピンの在る格子点は気体分子で占められ上向きスピンの在る格子点は空 であるという対応をつければいいのだ. このとき磁場 h は磁性体モデルではスピンの向きを 変えるが,格子気体の解釈では粒子数を変える化学ポテンシャルに対応がつく. あるいは上 向きスピンが A 分子下向きスピンが別の B 分子に対応するとすれば二成分混合液体のモデ ルと理解することもできる. いろんな系を統一的に見られる可能性があることをいつも念頭 においておこう.

系にある秩序を特徴付けるには、秩序相でだけゼロでなくなる秩序変数(オーダパラメタ

)を導入しておくと都合がいい:磁性体の場合はスピンあたりの磁化  $m = \langle \sigma \rangle = M/N = (1/N) \sum \sigma_i$ がその例である.そこで、Ising モデルについての根本的問題は、熱力学的極限で M/N がゼロでない値に収束することがあり得るか、ということになる.

相変化をきちんとみるには熱力学的極限が要ることを前に説明したが,系が大きければ相 転移が見られるというものでもない.空間の次元も大事な要素である.

まず1次元 Ising モデルを考えよう. 全エネルギーは

$$H = -J \sum_{-\infty < i < +\infty} \sigma_i \sigma_{i+1}.$$
(31.2)

外場は考えないことにする.次の二つのスピン配置(図 31.1)のエネルギーを較べてみよう (+ は上向きスピンを, - は下向きスピンを表す):

図 31.1:上:完全に秩序だっている 1-Ising モデル;下:幅 L のスピンが反転した島のある状態.+は上向き スピン,-は下向きスピン.

図の下段のスピン配置は上段よりも、二ヶ所の反平行スピン関係のために $2J \times 2$ だけエネル ギーが高い.しかし、このエネルギー差は島の幅 *L* と無関係である.ということはT > 0ならば上向きスピンの大洋の中に下向きスピンの巨視的な大きさの大陸ができる有限のチャンスがあるということだ.もちろん大きな大陸の中には巨視的な湖ができて....,というわけで温度が正であるかぎり一次元 Ising モデルには秩序相なるものはできそうにない.

相互作用が局所的ならば一次元系には秩序相というものはT > 0では一般にできない.<sup>349</sup>

では二次元ならどうだろう?h = 0の2次元 Ising モデルを考えよう.上向きスピンの大洋があるとする (図 31.2). 半径 *L* の丸い下向きスピンの島を作るのに必要なエネルギーは  $4\pi JL$  である.<sup>350</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>349</sup>エネルギーだけ考えていていいのか、というのはいい質問である.今の場合エントロピーは島をどこに作るかということに関係している.エントロピーの大きさは(場所を決める情報は格子点を一つ選ぶ情報だから)  $k_B \log(系の体積)$ と評価できる.これは L が系の差しわたし (L,格子間隔で測った長さだから実は無次元量)の 程度の話を考えているのだから空間の次元に関わらず  $\log L$  の程度である.もちろんエントロピーは秩序化を 邪魔するのだから結論は変わらないが、L は巨視的だから一次元ではエントロピーの効果は実はエネルギーの 効果よりはるかに大きい.

以下の 2 次元以上の空間では、今度は、 $L \gg \log L$ のおかげで位置に関するエントロピーは考えなくていい. <sup>350</sup>ここでエネルギーを考えているがほんとうは自由エネルギーを考えるべきである. 界面についてエントロ ピーもあるだろう (たとえば界面がでこぼことゆらぐ) がその大きさは界面の '広さ'に比例しているだろう. そ こで界面エネルギーから界面エントロピーを差し引いたのこり、すなわち界面自由エネルギーが実はここで考 えている '界面エネルギー'の正体である.



図 31.2: Peierls の議論. 下向きスピンの半径 L の丸い島を作るには L に比例したエネルギーコストがかかる.

このエネルギーは L に比例しているから、大きな島を作るには大きなエネルギーが必要だ. つまり、大域的な秩序があるとするとそれを壊すには巨視的なエネルギーが必要ということ であり、温度が十分低いならば秩序相は安定に存在しうるのだ.よって、2 次元 Ising モデル には秩序-無秩序転移がある.この手の議論を Landau の議論と呼ぶようである.<sup>351</sup> もっと精 密な議論が Peierls の議論である (これについては問題をつける).

 $L \times L$ の正方形の格子を用意し一番外側のヘリに並んでいるスピンを全部上向きに固定する (図 31.3). 系を大きくする極限  $L \to \infty$  をとったとき格子のまん中にあるスピンが上を向く確率  $P(\sigma_0 = +1)$  が 1/2 に収束するならば、これは系に秩序がないということだ. Peierls は 温度が十分低ければ  $P(\sigma_0 = +1) > 1/2$  になることを証明した. つまり、どんなに遠くに境界があろうともそこの影響が眼の前まで及ぶのだ.途中でランダムになってしまってはこういうことはありえない.



図 31.3: 境界のすべてのスピンを上向きに固定する. 丸で示されているところにあるスピンは  $L \to \infty$  の極限でどう振る舞うか?

#### 外側の境界の効果を

http://www.pha.jhu.edu/~javalab/ising/ising.html <sup>352</sup>

を使って実際に見ることができる. Ising モデルの普通のシミュレーションでは周期的境界条件を置く. まず系を高温に準備して次いで系の温度をある温度 T に設定する. 充分待てば系

<sup>&</sup>lt;sup>351</sup>相転移の存在に関わる重要な因子がもう一つある.それはスピン次元である.スピン次元は各スピンの自由度のことである. Ising スピンではスピンは上下一次元の方向に沿ってしか変わらないのでそのスピン次元は1 である. Ising スピンではその磁気モーメントは3次元のいかなる方向でも向きうるから実際の磁性体ではスピン次元は3 である.ただし,結晶のある方向にスピンが揃う場合 (これを結晶の容易軸 easy axis という)は Ising スピンがよい近似となりスピン次元が低下する.二次元空間でもスピン次元が1より大きいと相の秩序化はT > 0であるかぎり不可能であることが知られている.

<sup>&</sup>lt;sup>352</sup>J Wasserman による

はこの温度の平衡状態に到達するのだが、そのとき着目しているスピンがどちらを向くかは 平衡温度にかかわらずまったくランダムである.次に、境界条件を'Up'にして上でやった'温 度クエンチ実験'を繰り返してみよう.もしも温度が充分低ければ、Peierls が示したように、 到ることろ圧倒的に上向きスピンで占められる.

相互作用が局所的な系では相の秩序化には空間の次元が大切なことが分かった.当然相転移の存在に空間次元は深く関わっている.<sup>353</sup>

では、相互作用の範囲が有限でなくその強さが早く減衰しないときはどうなるのだろう? Landauの議論はまだ使うことができる. もしも、各スピンが他のすべてのスピンと平等に相 互作用しているならば一次元世界でさえ秩序相が可能だろう. もしもスピン間の相互作用が 1/r<sup>2</sup>の程度にしか減衰しないときは一次元系でも有限温度で相転移が生じることが知られて いる. 少なくとも直感的にこのことはLandauの論法を使って理解することができる (やって みよう).

もしも相互作用の届く範囲があまりに広いと系は熱力学的に正常には振る舞わなくなりうる(特に第4法則が成り立たなくなる).しかし,そのような時でも相互作用の強さを系が大きくなるのに見合ってうまく(小さくなるように)選んでいくことにすれば熱力学は正常のままに保つことが可能だ.このようなモデルの代表例が van der Waals 気体である.

Van der Waals<sup>354</sup>は次の状態方程式 (van der Wallsの状態方程式)を提案した:

$$P = \frac{Nk_BT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}.$$
 (31.3)

ここで*a*, *b* は正の物質定数であり, *P*, *N*, *T*, *V* はいつもと同じ. 彼の基本的アイデアは:

(1) 分子の斥力による排除体積は実際に分子が動き回れる空間の体積をVからV-Nbへと狭めるだろう (bは分子ひとつあたりの排除体積); 理想気体の状態方程式は $P_{HC}(V-Nb) = Nk_BT$ に変更されるだろう. ここで下付添字 HCは 'hard core' を意味する. すなわち剛体的なコアを持った気体の状態方程式はこのようなものになるだろう.

(2) 分子間に引力があると、壁にぶつかろうとする分子が後ろから仲間の分子に引っ張られることになるから、 $P_{HC}$ は  $P = P_{HC} - a(N/V)^2$ に減るだろう.ここで減る量は分子間相互作用によるので密度の平方に比例するとされている.

この状態方程式をエントロピーの式をもとに導いてみよう. 単原子古典理想気体のエント ロピーの式は

$$S = S_0 + Nk_B \log \frac{V}{N} + \frac{3N}{2} k_B \log \frac{E}{N}$$
(31.4)

<sup>&</sup>lt;sup>353</sup>ここで,相互作用が '局所的' とは相互作用がある有限範囲にしか及ばないか,あるいはその強さが遠くなる に従って十分早く減衰すること (たとえば 1/r<sup>d+1</sup> より早く減衰すること) を意味している.

 $<sup>^{354}</sup>$  《van der Waals の伝記 》 彼の科学的伝記については以下を見よ:

http://www.msa.nl/AMSTEL/www/Vakken/Natuur/htm/nobel/physics-1910-1-bio.htm.

だった. この式の *E* は運動エネルギー *K* だったことに注意しておこう. (1) は  $V \rightarrow V - Nb$  を意味する,

(2) は一分子への引力の効果は、正のある定数 a と数密度 n = N/V を使って書くと、-an だ けそのポテンシャルエネルギーを変化させるので、系全体としてポテンシャルエネルギーは -Nan となるだろう. そこで K = E + Nan.

こうして van der Waals 気体のエントロピーは van der Waals 自身のアイデアを忠実にな ぞると

$$S = S_0 + Nk_B \log \frac{(V - Nb)}{N} + \frac{3N}{2} k_B \log \frac{(E + aN^2/V)}{N}$$
(31.5)

となり、これから

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{3}{2} \frac{Nk_B}{E + aN^2/V}$$
(31.6)

と

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{Nk_B}{V - Nb} + \frac{3}{2}\frac{Nk_B}{E + aN^2/V}\left(-\frac{aN^2}{V^2}\right)$$
(31.7)

が得られる.この二式を合わせると van der Waals equation の状態方程式がえられる:

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{Nk_B}{V - Nb} - \frac{aN^2}{TV^2}.$$
(31.8)

van der Waalsの状態方程式の最も注目すべき点—Maxwellが特に興味を持った点—は気液両相をひとつの状態方程式で統一的に記述する点である.

(31.8)の一般的挙動を調べておこう.第一項は $\propto 1/(V - Nb)$ だからV = Nbで発散する. これは理想気体の状態方程式をV-軸に沿ってNbだけずらしたものである.第二項は温度Tが小さくなると重要になり $\propto 1/V^2$ である. $1/V^2$ は,VがあまりNbに近くないかぎり,Vを小さくしていくとき,1/(V - Nb)よりも急速に大きくなっていく.この結果(31.8)は低温でVの関数として単調でなくなる.つまり,図31.4にみるように,PV-曲線は波を打つ.しかし,熱力学的には, $(\partial P/\partial V)_T > 0$ ではありえない(Le Chatelierの原理!).この'まちがった振る舞い'は引力的相互作用のなせるわざであるに違いない. Van der Waals はこのあたりで気液相変化が生じると考えた.そこで彼は気相を表す分枝と液相を表す分枝(ともに単調減少の分枝)を,適当に工夫した気液相平衡条件でつなぐことを考えた.

Maxwell は熱力学的にももっともな気液相平衡条件を与えた (Maxwell の規則, 図 31.4参 照). 以下に見るように、この状態方程式+Maxwell の規則は統計力学を使って導くことがで きるので、 van der Waals モデルは相変化を示すきちんと解けるモデルの例なのである.

Maxwell の規則は Gibbs の自由エネルギー G の計算がその動機である: (一定温度下で) dG = VdPをもとに図 31.5 にあるように計算する.<sup>355</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>355</sup>系が熱力学的に不安定なところで熱力学を使うのは正当化しがたいからここに説明してある議論はあまり 感心したものではない. しかし,比熱が定数の van der Waals 気体では結論を熱力学的に正しく正当化するこ とができる.



図 31.4: 太い曲線はそれより下では一相状態が熱力学的に安定でない共存曲線を表し、点線はそれより下で一 相状態が熱力学的に不安定になるスピノーダル曲線を表す; 共存曲線とスピノーダル曲線の間では一相状態が 準安定になる(小さな外乱に対しては一相状態は安定だが本当の安定な平衡状態ではない). 高温の一様な状態 を不安定状態へと急冷するとそれはたちまち気相と液相に分離しはじめる. もしその急冷が準安定状態へのも のであるときは核生成のあとで(気泡か液滴の生成のあとで)相分離が始まる. 温度が与えられたときの気液共 存圧力は Maxwellの規則で決まる: 二つの影をつけた部分の面積が等しくなるような水平線が共存圧を決める.



図 31.5: Maxwell の規則は共存を示す図 31.4 の水平線の両側で Gibbs の自由エネルギーが一致するという要求から導かれる. ここに描いた図は必要な積分 ∫ VdP を符号付きの面積として説明している. 緑の領域の面積 (気相の自由エネルギー) と赤い領域の面積 (液相の自由エネルギー) が一致するような太い点線の垂直線が共存条件にあたる.

van der Waals の状態方程式は直感的に導かれたものだが、それを統計力学的に導くことのできる微視的モデル (あるいはハミルトニアン) は在るのだろうか? van der Waals が言いたかったことは状態方程式は剛体球気体の状態方程式  $P = P_{HC}$  に引力の平均的効果を付け足した

$$P = P_{HC} - \frac{1}{2}\epsilon n^2 \tag{31.9}$$

の形になるということであろう.356 しかし、そのままではこの式は非単調な(つまり熱力学

<sup>&</sup>lt;sup>356</sup>剛体球の集まりにはいかなる温度でも気液相転移はない.

的にありえない) PV 曲線を与えるので微視的なモデルはありえない.<sup>357</sup> しかし、この式を Maxwellの規則で補強した状態方程式は熱力学的にまともだから微視的モデルがあっても悪 くない. 実際、以下に定義する Kac ポテンシャルで相互作用する系がまさにそのような系な のである. Kac ポテンシャルは次の形をしている:

$$\phi(r) = \phi_{HC}(r/\sigma) + \gamma^3 \phi_0(\gamma r/\sigma). \tag{31.10}$$

ここで  $\sigma$  は剛体球の直径で  $\phi_{HC}(x)$  は剛体球ポテンシャルである: x = 1 より遠くで 0 そして  $x \leq 1$  ならば  $\infty$ , そして  $\phi_0$  は引力的なしっぽである.<sup>358</sup> パラメタ  $\gamma$  はスケール因子であり  $\gamma \rightarrow 0$  の極限を考える (つまり, 引力部分は無限に弱いが相互作用域が無限に広い).

 $P_{HC}$ を近似なしに求めることは1次元以外では不可能である.1次元ではすぐあとで実際 にやるように  $P_{HC}$  が計算できるので、1次元 Kac モデルは近似なしに計算できて実際に相変 化があるモデルである.



以下では一次元の P<sub>HC</sub> を近似なしに求める.まず力学的な方法を説明する.かなり前に

図 31.6: 一次元剛体球の運動 (左) は 剛体の大きさの効果を除去すると素通りする質点の運動 (右) と完全に 一致する.

このコースでも見たように、Bernoulli は純力学的に理想気体の状態方程式を導いた.彼の議論を使うために剛体球気体と理想気体に関係をつけるというのがここでの方針である. 直径 (あるいは長さ)がσの粒子達の軌跡を観察しよう(図 31.6). 衝突は速度の交換に過ぎない(弾

<sup>358</sup>(31.10)の第二項は

$$4\pi\int_0^\infty \gamma^3\phi_0(\gamma r/\sigma)r^2dr$$

が $\gamma \rightarrow 0$ の極限で収束するように決めてある.

<sup>&</sup>lt;sup>357</sup>大雑把に言って、相互作用があまりに長距離では有効でなく、また有限の体積の中にいくらでもたくさんの 粒子が入ることを許すようなものでなく、そして相互作用エネルギーが下に有界ならば系の振る舞いは熱力学 的にまともである(安定な平衡があり第4法則が満たされる).

性衝突). そこで粒子の質量中心の軌跡を追跡すると図 31.6 の左のようになる. ここで粒子の大きさを無視するとこれらの軌跡はこの図の右のようになる. 粒子が素通りする軌跡と区別は付かない,まさに理想気体である. よって体積 V 中の一次元剛体 '球'の運動は体積  $V - N\sigma$ 中の大きさのない質点の素通り運動とまったく同じである. Bernouilli の論法をこれにつかうことで状態方式は

$$P(V - N\sigma) = Nk_BT \tag{31.11}$$

と求まる.

次に、標準的な統計力学的議論で一次元剛体球系の状態方程式をもう一度導こう.1次元 の箱の長さを L とし、そこに長さ  $\sigma$  の分子が N 個入っているとする (図 31.7). 空間を間隔  $\delta$ の格子に分割する (2).  $M = L/\delta$ ,  $m = \sigma/\delta$  とおく (ともに整数であるとする). この離散化は もとの問題を、m 格子点のつながりとしての棒 N 個を M 点よりなる格子に重ならないよう に置く問題に帰着する (3). この問題は M - Nm 個の空いた格子点 を N + 1 (= 棒の間隔 + 2 つの両端) 個の区別できる容器に分配する問題である. これは M - Nm + N 点から N 点を 取り出す問題と等価である (4). こうして粒子の配置の総数は



図 31.7: 一次元剛体球気体の状態の数をどうやって数えるか. まず (2) のように, 系は大きさ $\delta$  の 'ブロッブ' の系と解釈される. もちろん全体として M このブロッブがある. そこで (3) のように引き続いた赤いブロッブ の場所を指定すればいいが, そうするためには左端の赤のブロッブに注意するだけでいい. そこで (4) を調べれ ばいいのである. こうしてプロップの総数は M - N(m - 1) になった.

$$\binom{M-Nm+N}{N} = \binom{M-Nm+N}{M-Nm}$$
(31.12)

で与えられる.

正準分配関数への運動量の寄与は圧力と関係ないから空間配置によるエントロピーさえ考 えればいい. これは

$$S_{conf} = k_B \log \begin{pmatrix} M - Nm + N \\ M - Nm \end{pmatrix}$$
(31.13)

である. dS = (1/T)dE + (P/T)dV だから

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_{conf}}{\partial L} = \frac{1}{k_B \delta} \frac{\partial S_{conf}}{\partial M} = \frac{1}{\delta} \log\left(\frac{M - Nm + N}{M - Nm}\right) = \frac{1}{\delta} \log\left(1 + \frac{N\delta}{L - N\sigma}\right).$$
(31.14)

ここで $\delta \rightarrow 0$ の極限をとって1次元剛体球気体の状態方程式 (Tonks の状態方程式)

$$\frac{P}{Nk_BT} = \frac{1}{V-b} \tag{31.15}$$

が得られた.ここで  $L \in V$  (volume) と書き換え  $b = N\sigma$  を全排除体積とした.よって、一次元 Kac モデルは次の状態方程式を与える:<sup>359</sup>

$$P = \left[\frac{Nk_BT}{V-b} - \frac{1}{2}\epsilon \left(\frac{N}{V}\right)^2\right]_{Maxwell}.$$
(31.16)

一次元なのに相変化があるのはひとえに長距離相互作用のためである.

以上見たように,統計力学は相変化を取り扱うことができる.そこで,与えられた物質の 相図と相変化を調べる一般的な研究の方法を見渡すことにしよう.

ある物質を理解するためにその相図をまず作りたい.図 30.1 で見たように、たとえば*T*,*P* その他の示強変数で張られた空間のどこにどんな相があるのか描かれた地図が相図である. 世界を知るにはどんな国がどこにどう広がってあるかまず知ろうとするだろう.つまり相図 で言えば、どんな性質を持った相がどこを占めているかをまず知りたい.それは相のだいた いの特徴と相変化がどこで起こるか知ることに相当する.相変化がどこで起こるかを知るの はきわめて難しい(それはたとえば水の常圧沸点が 100°C であることを統計力学で出す問題 だが手に負える問題ではない<sup>360</sup>).しかし、相変化が起こるときに何が起こりそうかという問 題、さらに相変化に遠い状態はだいたいどんな性質を持っているかということならある程度 理解することができる.ただし、二次相転移が生じるときには、すでに少し話したように、ゆ らぎがたいへん大きくなるのでゆらぎを無視した理論は役に立たない.相の境界から遠けれ ばそういうことは考えなくていいのが普通なので大雑把な方法が役に立つ.

こうして、相図の研究は二本の柱からなる:大きなゆらぎなども取り扱えるくりこみ群理 論とゆらぎを無視できるときに簡便な平均場理論の二つである.このコースのおしまいまで に平均場理論はかなりまともにやるが、くりこみ理論についてはその考え方となぜそれが重 要か説明はするが実際に計算できるまでの技術的な解説をする時間はない.

今日の残りの時間では、すでにすこし触れた Ising モデルと流体系などの対応をもう少し 詳しく見、次いで空間の次元と Ising モデルで起こる相変化の性格の変化を概観しよう.前に 説明したように、上向きスピンを空隙、下向きスピンを分子と解釈すると、Ising モデルは格子

<sup>&</sup>lt;sup>359</sup>ただし、なぜ Maxwell の規則も出て来るのかはここでは説明していない.

<sup>&</sup>lt;sup>360</sup>このような問題は個々の物質の特異な詳細が重要で一般的な理解が可能ではない fetish な問題とみるべき で、世界がまずどうなっているかおおよそのことを知る方が先だという考え方からすると二次的な 'つまらない' 問題である.

気体になる.あるいは、上向きスピンをA分子、下向きスピンをB分子と解釈すれば二成分 混合液体のモデルになる.そうすると流体の相図も二成分液体の相図も磁性体の相図とある 共通点を持つはずである(図 31.8).



図 31.8: 磁性体, 一成分流体および二成分混合液体の相図の間の対応. *T*: 温度, *T<sub>c</sub>*: 臨界温度, *h*: 磁場, *P*: 圧力,  $\mu$ : 一方の成分の化学ポテンシャル, *m*: スピンあたりの磁化,  $\rho$ : 数密度, *c*: 一方の化学物質の濃度. 磁性体は Ising スピンで記述できるとし, 'up' は上向きスピンが多数である相, 'down' は下向きスピンが多数を占める相である. つまり, 秩序相に 2 種類ある. L は液相, G は気相を意味する. I および II はたとえばそれぞれ A 分子および B 分子が余計にある相を意味する. 次の対応関係が自然だろう: 外場については  $h \leftrightarrow P \leftrightarrow \mu$ ; オーダパラメタについては  $m \leftrightarrow (\rho_L - \rho_G) \leftrightarrow (c_{\rm I} - c_{\rm II})$ .

そこで磁性体を右代表として考えることができる.

すでに、空間の次元が相変化の有無に大きく影響することは知っている.まず直感的に言っ て、相の秩序化が可能なのは秩序が熱ゆらぎに打ち勝つためだ.そのために微視的各要素(ス ピンとか分子)はスクラムを組む.それぞれが出せる腕の数は多い方がいいに違いない.腕の 数は空間次元に比例する.これが次元が高い方が系が秩序化しやすい直感的理由である.こ のとき、腕の数があまり多くないと熱ゆらぎは充分には押さえ込まれないだろうから、次元 が低いと熱ゆらぎの効果が重要になる.特に秩序-無秩序転移が起こりそうな所ではスクラム の効果は小さいのでゆらぎの効果は絶大になりうる.スクラムを組むのをあっさりと諦める のが一次相転移、とことん諦めないのが二次相転移である.

以上は大雑把な説明だが、実際はどうなっているか知るために *d*-次元空間で Ising モデル に何が起こるか、知られていることをまとめておこう.<sup>361</sup>

1-Ising モデル:<sup>362</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>361</sup>田崎晴明, 原隆「相転移と臨界現象の数理」(共立出版,2015) 参照.

<sup>&</sup>lt;sup>362</sup>これまでも使ってきた記法ではあるが,一般に ٥-次元のあるオブジェクトを '٥-オブジェクト' と書く.

(磁場のある場合の)系の (一般化された Gibbs) 自由エネルギーを (あとで学ぶ転送行列の方法で) 近似なしに計算できる. T > 0 で相変化がありえないことはすでに見た (Landau 型の 議論が使える).<sup>363</sup>

### 2-Ising モデル:

(1) Onsager の解が磁場がないときの系の自由エネルギーを近似なしに与える.  $T_c > 0$  で相 変化が生じる. もちろん相変化が正の温度で生じることは Peierls の議論で大昔から知られて いる.

(2)  $T_c$  以下では上向きスピン状態と下向きスピン状態の二つの状態があるが、これら二相が 共存することはない.<sup>364</sup> (図 31.9 参照、これも低次元でのゆらぎの効果が絶大であることの現 れである).



図 31.9: たとえ境界の半分を上向きスピンに固定し残り半分を下向きに固定しても上向きおよび下向き相の 相境界を安定化することができない. 界面は Brown 運動をする粒子の軌跡 (Brownian bridge) になり,系の一 辺の大きさが L ならばゆらぎの幅は  $\sqrt{L}$  のオーダになる. そこで熱力学的極限では,まん中あたりを観測して いる有限体積しか一度に見渡せない観測者にとっては,ほとんどの場合視野一杯が上向きか下向き相で覆われ ていて,界面が眼の前にある時間の割合は無視小になるのである.

(3) T<sub>c</sub> 近くでは種々の自明でない臨界発散が見られる.<sup>365</sup>

3-Ising モデル:

(1) 自由エネルギーの近似なしの計算はできないが,  $T_c > 0$  であることは Peierls に倣えば容易に分かる.<sup>366</sup>

(2) 充分温度が低ければ二相共存が可能であることが知られている.367

(3) 臨界発散は二次元と同様自明でない.

3次元より高い次元の空間の Ising モデル:

自由エネルギーの計算はできないが、相変化が正の温度で生じることは Peierls の議論で明らかである. さらに臨界ゆらぎは  $d \ge 4$  で自明であると信じられている.  $d = 5, 6, \cdots$  ではこれは証明されている.<sup>368</sup>

<sup>364</sup>M. Aizenman および樋口による独立な結果.

 $<sup>^{363}</sup>T = 0$ が相転移点(臨界点)であることは容易に示すことができる.

<sup>&</sup>lt;sup>365</sup>ここで '自明でない' とは, ゆらぎがあまりに大きいので異常の程度を平均場理論では理解できないという 意味である.

<sup>&</sup>lt;sup>366</sup>ただし,臨界点そのものでは自由エネルギーが計算できる.

<sup>&</sup>lt;sup>367</sup>R. L. Dobrushin による

<sup>&</sup>lt;sup>368</sup>M. Aizenman による. 4-Ising model はまだ難しい.

こうしてみたようにしつこく熱ゆらぎに抵抗する秩序がやっと消える臨界温度近くにおいて、低次元空間 (d < 4) ではゆらぎがきわめて重要である.しかし、d > 4 ならゆらぎの効果 はそう深刻でなくだいたいにおいて無視していいようである.次に見るように、相変化の研究においてこの観察はかなりの意味をもってくる.

24-1. 相変化についてのつぎの主張は正しいか? もし正しいならその理由を簡潔に述べること. そうでないときはその理由を述べるか反例を挙げよ. この講義ノートから適切な説明が 引用できるときはわざわざ自分の言葉を使わなくていい. [ヒント: 実際, 答はすでにこの講 義ノートのどこかに書いてある.]

(1) 相変化が起こるためにはある熱力学的密度に不連続がないといけない.

(2) 固相が融解するときエントロピーはいつでも増大する.

(3) 相互作用範囲が有限ならば一次元系には絶対に相変化は生じない.

(4) 相 I から相 II への一次相変化が生じるならば、この二相は共存できる.

### 答.

(1) 誤り. これは一次相変化に要求されているだけである.

(2) 誤り. すでに反例を知っている: <sup>3</sup>He である. <sup>3</sup>He の場合は結晶化によって原子が局在化し粒子交換によるスピン-スピン相互作用が減少し液体中では可能であったスピン配列の秩序化が阻害されるのである.

(3) 正しい. これは Peierls の議論かあるいはつぎの講義に出て来る Perron-Frobenius の定理 を使う.

(4) 誤り.2次元 Ising モデルが反例である.

24-2. 一定圧力のもとで温度を上げると相Iが相IIに一次相変化を起こして変化する. 相I が相IIに変化する時には潜熱を吸収することを示せ.

答.

この問題は基本的には le Chatelier の原理で何が起こりそうか推測できるが, 相転移点では S は微分可能ではないからそのままこの原理を使うわけにはいかない. だがその原理のもとに なっているのは E が S やそのほかの示量変数の関数として凸関数だということだ. これは  $\Delta S \Delta T > 0$  を意味する (図 31.10). したがって温度が増加する変化はエントロピーを増加さ せるのである:  $\Delta S > 0$ .



図 31.10: 傾きは T である. E のまっすぐな部分が相1と相2の共存を表している. E は凸でないといけない ので, 勾配は減少することがない. よって低温相はエントロピーの小さな相だということがわかる.

388

24-3. van der Waalsの状態方程式は

$$P = \frac{Nk_BT}{V - Nb} - a\frac{N^2}{V^2}$$
(31.17)

である.

(1) 臨界温度  $T_c$ , 臨界体積  $V_c$  および臨界圧  $P_c$  を a, b および  $k_B$  を使って書け. [ $T_c$  は PV-曲線 が変曲点を持つ.]

(2) Van der Waals は換算変数を導入した:換算圧力  $p = P/P_c$ ,換算温度  $t = T/T_c$ ,および換算体積  $v = V/V_c$ . こうすると p は  $t \ge v$ の普遍的な関数になる.この形を決めよ (換算状態 方程式 reduced equation of state と呼ばれる).

答.

(1)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{Nk_B T_c}{(V_c - Nb)^2} + 2a\frac{N^2}{V_c^3} = 0, \qquad (31.18)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 2\frac{Nk_B T_c}{(V_c - Nb)^3} - 6a\frac{N^2}{V_c^4} = 0$$
(31.19)

の二つを連立して変曲点が生じる条件を決めることができる。これらの関係は

$$\frac{k_B T_c}{(V_c - Nb)^2} = 2a \frac{N}{V_c^3}, \quad \frac{k_B T_c}{(V_c - Nb)^3} = 3a \frac{N}{V_c^4}$$
(31.20)

であるので、これらの比をとって

$$V_c - Nb = 2V_c/3 \Rightarrow V_c = 3Nb \tag{31.21}$$

が得られる.よって,

$$k_B T_c = \frac{2aN(2Nb)^2}{(3Nb)^3} = \frac{8a}{27b}.$$
(31.22)

こうして

$$P_c = \frac{N}{(3Nb - Nb)} \frac{8a}{27b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2}.$$
(31.23)

(2) van der Waalsの状態方程式を p, t および v を使って書き直せばいい. 単に代入して

$$p\frac{a}{27b^2} = \frac{N8at/27b}{3vNb - Nb} - a\frac{N^2}{(3Nbv)^2}.$$
(31.24)

つまり,

$$p = \frac{27b^2}{a} \frac{N8at/27b}{3vNb - Nb} - \frac{27b^2}{(3bv)^2} = \frac{8t}{3v - 1} - \frac{3}{v^2}.$$
 (31.25)

## 第32講 なぜ臨界現象は難しいか; 平均場理論

#### まとめ

- \* 温度 Tを変えるとどう秩序が失われるか.
- \* なぜ二次相転移は難しいか.
- \* 相図を理解するにはくりこみ群理論と平均場理論の二本立てが都合がいい.
- \* 臨界点近くの大きなゆらぎはいろいろな性質の普遍性をもたらす.
- \* Rushbrooke の不等式を導く (熱力学の復習として).
- \* 条件付き期待値を使って平均場理論を定式化する.

キーワード

相関距離,中心極限定理,くりこみ群,(真のおよびつまらない)普遍性,平均場理論,分岐.

これだけは

\* 温度を変えて二次相転移点に近づくとき何が起こるか説明できないといけない.

\* 平均場の整合方程式を出せなくてはいけない. いろんな方法があるが条件付き期待値を出 発にする方法が最も優れているので考え方を憶えておくように.

- \* tanh x の振る舞いを憶えておくように.
- \* どうやって平均場の方程式をグラフを使って解くか.
- \* 平均場理論の限界を弁えておくように.
- \* なぜ臨界ゆらぎが普遍性を意味するか説明できるように.

まず前回の復習から始めよう.相変化とは何か?熱力学的パラメタ(たとえば温度とか圧力)を変化させたとき,ある熱力学ポテンシャルに数学的特異点(たとえば微分不可能性)があらわれるならば,相変化があるという.

特異点があらわれるには、厳密には、熱力学極限が要るから系は大きくなくてはいけない. 熱力学極限では示量変数はすべて無限だから熱力学密度(粒子あたりの示量量)が必要になる.相変化が生じるときには数学的特異性が表れる熱力学密度がある.

統計力学が相変化を記述できることを見、また Peierls による 2-Ising モデルの相変化の存 在証明を知った; 臨界点で磁化密度がゼロから増加しはじめる. また Kac モデル ( $\simeq$  van der Waals 流体) でたとえ一次元でも相互作用が長距離なら相変化が起こる例を見た. やや特殊 ではあるが, 相互作用のないボゾンで生じる Bose-Einstein 凝縮も近似なしで説明できる相変 化の例である.

相変化はしばしば示強的な量(たとえば温度とか圧力)を変化させて調べられる.二つの相が共存するときは示強変数は一致する.そこで好都合な熱力学ポテンシャルは、内部エネル

ギーを (粒子数以外の) 示量変数について Legendre 変換してえられる一般化された Gibbs の 自由エネルギーだ. Gibbs の自由エネルギーは相転移が起こるときその自然な変数 (相に共通 な示強変数である) に関して微分可能でなくなりうる.<sup>369</sup> 微分可能性が失われるとき一次相 転移が生じるという. もしも自由エネルギーにあらわれる特異性がより穏やかなときは二次 相転移が起こるという.<sup>370</sup>

温度を上げていったときに相の秩序がどんな風になくなっていくか少し詳しく見よう.前 の講義でも少し触れたように,秩序の低下が分子間の協力を阻害する方向に働くと秩序の低 下がパラメタの変化に対して急激に生じることになり一次相変化が生じやすくなる.<sup>371</sup>たと えば,細長い分子がある程度そろって並んでいる(ネマティック)液晶相で方向のそろい方が 悪くなると分子間の距離が平均として増大し分子がそろわない方向へと系を助長する.こう して液晶-等方液体の転移は一次相変化になる.

少々の熱ゆらぎで秩序が壊れない場合二次相転移がおこるのだと先に話したが、Ising モデ ルを例にとって何が起こるかながめることにしよう. 高温側から相転移点(臨界点)に近づこう. 温度が下がるにしたがって上向きスピンや下向きスピンでできた島の大きさが大きくなって いく(図 32.1 参照; これらの図は http://www.pha.jhu.edu/~javalab/ising/ising.html を使って作った).

島の典型的大きさ $\xi$ を相関距離と呼ぶ.<sup>372</sup>  $\xi$  はどんどん大きくなって  $T_c$  の近くで $\xi \sim |T - T_c|^{-\nu}$ のように振る舞うことが知られている. ここで $\nu$ は正の普遍定数である (あとに出て来る臨界指数の一例). 低温側から相転移点に近づいていくと, はじめのほとんどスピンが揃った状態のなかに反対向きのスピンが夜空に瞬く星のように現れはじめ, 次第にその塊が大きくなっていく. そのさしわたしが相関距離である. やがて島はくっついて大きな陸地へと成長していく.

大きさが ~  $\xi$  の島ができたり消えたりするから, 相転移点近くではゆらぎがきわめて大き くなる. これが臨界ゆらぎである. 大きなスケールでの変化は当然短時間では終わらないの で $T_c$ にどちら側から近づくにしても大きな時空ゆらぎが見られることになる. ゆらぎの時間 相関が大きいということは, 系のいろんな量の緩和時間が長くなるということであり, 臨界

<sup>&</sup>lt;sup>369</sup>Gは連続でなくてはいけない.なぜだろう?

<sup>&</sup>lt;sup>370</sup>無限次の相転移というものを考えるときもある.このときは自由エネルギーのいかなる高次の微分可能性 も失われないが正則でなくなる.二次元空間でスピン次元が2の場合(すなわち,2XY モデルで)実際これが生 じる.

<sup>&</sup>lt;sup>371</sup>もしも局所的に少し秩序が減ったとき、その効果がさらなる秩序の低下を引き起こし影響がより広い範囲に 波及するようならドミノ効果で一次相転移が生じることが期待される.この点に関係しているのが Lindemann 則である;相変化は、熱力学的には、秩序相と無秩序相の間で化学ポテンシャルが一致したときに生じるのだが (だから本当は一相だけで決まらないのだが)、秩序相の不安定化は平衡相変化の生じる温度に近い所で生じる. 分子の熱振動の振幅が結晶格子のある割合に達すると固体は不安定化し融解が起こると考えるとゆらぎの大き さと格子間隔の比で融点が予言できるだろう.これはある程度正しく、Lindemann 則と言われる. <sup>372</sup> とは  $\langle s(\mathbf{r})s(0) \rangle \sim e^{-|\mathbf{r}|/\xi}$  から決められる.

点近くでの時間変化はゆっくりになる.これを臨界減速 (critical slowing-down) とよぶ.たと えば系が平衡状態に落ちつくのに時間がかかる.ゆらぎが大きいのは多くのスピン達が一緒 に動くからで,少し時空間で離れたくらいではゆらぎの統計的独立性が成り立たなくなる.



increasing  $\xi$ 

図 32.1: スピン配置のゆらぎの温度依存性. 一番右端の図が臨界点である. 上段は高温側から臨界点に近づく 場合, 下段は低温のほとんど完全に秩序だった相から温度を上げていく場合である. 上の図では右に行くほど相 関距離が大きくなる.

正確に臨界温度での正方格子の上の Ising モデルのスピン配置のスナップショットが図 32.2 にある.<sup>373</sup>

臨界ゆらぎはスケール不変性という特別の性質を持っている:それをいかに遠くからながめ ても,たとえば1mの距離から見たのと同じように見える.<sup>374</sup> これはD. Ashtonによる次の 非常にすばらしい YouTubeの映画で実感できる:

http://www.youtube.com/watch?v=lQxD1PinDbs

http://www.youtube.com/watch?v=MxRddFrEnPc.

この二番目の映画についてはまたあとで触れる.

このような臨界ゆらぎが流体中で生じると、臨界タンパク光が見られる. Einstein はこれ を理解しようとしてゆらぎの理論を作ったのだった:

http://www.youtube.com/watch?v=cSli089x7UU

<sup>&</sup>lt;sup>373</sup>P. Diaconis と D. Freedman による "Iterated random functions," SIAM Review **41**, 45 (1999) に編集者 がつけた図である.

<sup>&</sup>lt;sup>374</sup>もちろん目の解像度は一定とし、また系は縁が見えないくらい大きいとする.



図 32.2: ちょうど T<sub>c</sub> での正方格子の上の 2-Ising モデルのスピン配置の例. 系は 4200 × 4200 で周期的境界 条件がおかれている. このパタンを遠くから見るとそれはこの図のある小部分と似て見える (自己相似性).

揺動応答関係というものを先に学んだから,ゆらぎが異常に大きければ感受率にも異常が 現れるだろうとは容易に予想がつく:一般に

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{y,\dots} = \beta \langle \delta X^2 \rangle \tag{32.1}$$

という関係であった.たとえば、等温磁化率χは磁化の分散に直結している:

$$\chi_T = \beta \langle \delta M^2 \rangle. \tag{32.2}$$

臨界点近くでスピンは多数がまとまってゆらぐから巨大な磁化のゆらぎができる. その結果 磁化率は臨界点で巨大になるはずだ (図 32.3).

(磁場がないとき h = 0) 経験的に (図 32.3 参照)  $\tau = (T - T_c)/T_c$  と置くと

$$\chi \sim |T - T_c|^{-\gamma} = |\tau|^{-\gamma} \ (h = 0) \tag{32.3}$$

のように発散することが知られている.

磁化 m そのものも滑らかに変化することは期待できない:375

$$m \sim (-\tau)^{\beta} \ (h = 0, \tau < 0).$$
 (32.4)

<sup>&</sup>lt;sup>375</sup>磁化率が発散することと磁化そのものがゼロでなくなることとの間に論理的関係はない. Ising モデルでは この二つが同時に生じることは証明されている. ここにずれあるいは食いちがいがありうるのは長距離秩序が 不可能な場合だけのようである.



図 32.3: 臨界点近くでの物理量の特異な振る舞いの例.

エネルギー(あるいはエントロピー)の巨大なゆらぎは比熱の発散を引き起こす:

$$C_B \sim |\tau|^{-\alpha} \ (h=0).$$
 (32.5)

以上出てきた  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  などの正の定数は臨界指数と呼ばれる.下の表に代表的な値がある.これらは普遍定数である.たとえば,流体でも二成分液体でも (容易軸を持つ Ising) 磁性体でもこれらの値は同じである.その数値は,物性定数のような偶然的な fetish な事実に左右される物性科学的量と異なって ( $\pi$ のように),われわれの住む世界の性格によって決まっている数値である.

指数	2次元	3次元	4次元以上
$\alpha$	$0 \ (\log)$	0.11	0 (跳び)
eta	1/8	0.325	1/2
$\gamma$	1.75	1.24	1
$\delta$	15	4.8	3
ν	1	0.63	1/2

Ising モデルの臨界指数

臨界指数の間にはいくつかの関係が成り立つことが経験的に知られている.たとえば、

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2. \tag{32.6}$$

熱力学を使うと

$$\alpha + 2\beta + \gamma \ge 2 \tag{32.7}$$

でなくてはいけないことが証明できる.この不等式の証明は今まで学んだ熱力学を復習する たいへんよい機会になる.

臨界点近くでも平衡状態が不安定化するわけではない. 平衡状態の熱力学安定性が要求 する不等式は成立し続ける. たとえば、<sup>376</sup>磁性体について (今の場合 Gibbs の関係は *dE* =

<sup>&</sup>lt;sup>376</sup>この不等式は熱力学の二階微分可能性を要求するので直接臨界点直上で示すわけにはいかないが,その任意近傍でここにある論法で示すことができる.

*TdS* + *BdM* である) 熱力学的安定条件は

$$\frac{\partial(S,M)}{\partial(T,B)} \ge 0 \tag{32.8}$$

を要求する.ヤコビアンを展開すればこれは次の不等式になる:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{B} \left(\frac{\partial M}{\partial B}\right)_{T} \ge \left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_{T} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{B} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{B}^{2}, \qquad (32.9)$$

ここで Maxwell の関係

$$\frac{\partial(S,T)}{\partial(B,M)} = 1 \tag{32.10}$$

を使って右辺を変形した. これから

$$\frac{1}{T}C_B\chi \ge \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_B^2.$$
(32.11)

これに、上に書いた臨界指数の定義の式を導入すると

$$|\tau|^{-\alpha} |\tau|^{-\gamma} \ge |\tau|^{2(\beta-1)}$$
 (32.12)

が得られる.ここで有限の数係数 (たとえば  $T^{-1}$ ) はすべて無視した.<sup>377</sup> (32.12) は $\tau \rightarrow 0$  でも

$$|\tau|^{-(\alpha+2\beta+\gamma-2)} > 1 \tag{32.13}$$

であることを要求するから、括弧の中の量は正でなくてはいけない:

$$\alpha + 2\beta + \gamma \ge 2. \tag{32.14}$$

これを Rushbrooke の不等式という.

ここで Ashton 氏の映画:

http://www.youtube.com/watch?v=MxRddFrEnPc

をもう一度見よう. 臨界点では確かに大きなゆらぎが卓越し, しかもそれはいかに遠くから ながめても同じように見える. これは微視的詳細というものが重要でないことを示唆する. いいかえると普遍性, 現象の重要な特性に微視的詳細が効かないこと, が期待できる. 実際, すでに述べたように, 臨界指数には普遍性がある. これは Ashton 氏の映画できわめて印象深 くみることができる: もう一度よく見よう.

http://www.youtube.com/watch?v=Kd4UvhUsBAU

普遍性の典型的好例は高分子溶液の浸透圧である.高分子の種類にも溶媒の種類にもよらず一つのパラメタを合わせるだけで定量的に濃度浸透圧関係が理解できる(図 32.4):



図 32.4: ここでは浸透圧縮率  $\partial \pi / \partial c$  と高分子の濃度 c に比例する変数 X の関係が与えれている. 比例定数 X/c は高分子溶液それぞれで異なる物性定数にあたり計算できない量である. これを実験で決めれば図に描い てある曲線はくりこみ群理論で計算できる. [拙著『非線形な世界』(東京大学出版会, 1999) 3 章参照). もとの 理論は太田隆夫氏による: T. Ohta and A. Nakanishi, J. Phys. A 16, 4155 (1983).

この例では X と高分子濃度 c の比例係数を理論的に計算することはできないが, このーパラ メタを除きあとに不定性はまったく残らないことに注目: 高分子や溶媒それに温度を変えて もこのパラメタさえ実験的に決めれば図 32.4 は常に定量的に正しい. つまり, 無限次元の高 分子溶液の世界が1パラメタの世界に写像されたことになる このような極端な次元の圧縮 が普遍性の徴である

君たちは普遍性の例ならもう知っていると言うかもしれない.たとえば、粒子が古典的だ ろうが量子的であろうが3次元世界で運動エネルギーが運動量の二乗に比例するかぎり相互 作用しない気体の状態方程式が

$$PV = \frac{2}{3}E\tag{32.15}$$

であることはくり返し強調した. これは確かに普遍的である. しかし, 相互作用はないのだか らその普遍性は系を作っている要素の普遍性によるところが大きい. この意味でこの種の普 遍性は驚くべきことでもなくいわば自明な普遍性である. さらに, 系に粒子間相互作用を少 し加えると PV 関係は敏感に変化する. 系の変更の仕方は無限にあるがそれに伴って状態方 程式もその関数形がさまざまに変わる. 一変数を調節すればすむような低次元に変化は押さ え込まれない.

このようなつまらない普遍性とは対照的に、臨界現象や高分子溶液で上に見た普遍性は明 らかに微視的要素の普遍性によるものではない. もちろん、系は臨界点近くにあったり、高 分子が十分長くなくてはいけないなどという制限はあるが、相互作用はいろいろさまざまで あっていい. (または物質を変えても)いわば高次元空間での(つまりたくさんの変更可能な パラメタが関与している)変更が可能であるにもかかわらず、結果は微動だにしなかったりあ るいは少しのパラメタを調整するだけで定量的一致が維持される. つまり、普遍性はきわめ て安定である. このような普遍性こそ真に普遍性の名に値するので理想気体に見られるよう

<sup>&</sup>lt;sup>377</sup>臨界温度はゼロでないと仮定している; 1-Ising モデルでは  $T_c = 0$  であるが, これは例外的な場合である.

なつまらない普遍性に対してこれらは真正の普遍性というべきだろう.

初等統計力学はつまらない普遍性の例ばかり出るので面白くないのだ.

巨視的系のいろいろな平衡状態を理解するための基本はまず何が起こるかの見取り図を作ることである.それは相図を概観することだ.すでに述べたように普通の地図を概観するときと同じで境界はどんなか、そして領域はだいたいどんな様子であるかを知りたい.熱力学空間での相図は完全であるが、ふつうはたとえば図 31.8 のように *PT*-面で考える.ここでは磁性体の相図をもう一度見よう:



図 32.5: 影のついた部分がゆらぎが卓越しているところである; そこから矢印の向きに離れて行けば相関距離 は小さくなり平均場理論が有用であることが期待される.

相の境界を理解したいとき臨界点(二次相転移点)に近いとゆらぎと強い相関による統計的な 非独立性にまともに向きあわなくてはいけなくなる.臨界点から離れると相変化は一次相転 移になる.どこで相変化が生じるかは両相の化学ポテンシャルの一致で決まる.各相の化学 ポテンシャルを変化させる物質の詳細や小さなゆらぎなどすべてが相変化がどこで生じるか に関係してくる.一般論など論外である.臨界点から遠くに行くにしたがって相関距離が小 さくなっていくのでミクロな諸要素は次第に統計的に独立になっていき,熱ゆらぎはもちろ んあるものの,大数の法則が容易に成立する.ここでAshtonの「ズームアウト」の映画をも う一度見よう: http://www.youtube.com/watch?v=MxRddFrEnPc.相変化が起こらないか ぎり状態に定性的変化はないのだから,相の定性的性質を知るには微視的要素が統計的に独 立ないわばズームアウトして観察できる状態と同じように見える状態を調べればいい.たと えば結晶を考えるなら十分低温で完全な結晶を考えればよいし蒸気を知りたいならできるだ け高温で希薄な理想気体に近いところで考えればいい(統計力学は物質科学ではないのでも のの個性にそう興味はない).

相のだいたいの性格を知りたいならばゆらぎを無視していいが,相変化の本質に迫りたい ならゆらぎをまともに扱う必要がある.こうして物質の状態を理解するには二つの戦略があ ることがわかる:ゆらぎを無視する戦略が平均場理論であり,強い相関のあるゆらぎをまと もに扱うのがくりこみ群理論である.このコースで後者には立ち入れないが以下でその数学
的核心を説明する.

臨界点 (二次相転移点) の近くではゆらぎが巨大になりその相関も強いことを知った. この ように強く相関している, 統計的に独立なものの集合の対極にあるような系はいかに取り扱 えばいいか?ゆらぎのメゾスケールでの分布を知るといろんなことが分かるだろう (臨界ゆ らぎのもとでは「スピンの島」はメゾスケールの大きさを持っている). Brown 運動の時でも メゾスケールのゆらぎが問題だった. そしてあのときは幸いにも各時刻のゆらぎはほとんど ホワイトノイズと見なせるくらい統計的相関がなかった. 今回はこうはいかない. ではどう やったらメゾスケールでのゆらぎの統計を知ることができるか? ここで現代確率論の3本目 の柱:<sup>378</sup>中心極限定理 (CLT) が出てくる.

大数の法則は、 $X_i$  が iid (独立同一分布に従う) なら、 $(1/N) \sum_{i=1}^N X_i$  の密度分布関数が一 点  $m = \langle X_1 \rangle$  に収束すると理解することが可能である.これを精密化するのが中心極限定理 である.部分和  $S_N = \sum X_i$ を N でなくもう少し小さな量、たとえば (本当はこれをうまく選 ばないといけないのだが)  $N^{3/4}$  で割ることにすれば  $S_N/N^{3/4}$  の密度分布関数は一点なんか に集中せずに適当に広がってうまい関数になるんではないか.iid 確率変数の場合は  $S_N$  のゆ らぎは  $\sqrt{N}$  の程度だった.<sup>379</sup> そこで、 $\sqrt{N}$  がちょうどいい因子かも知れない.

*X<sub>i</sub>* が iid ならば<sup>380</sup>この推測は正しい:

中心極限定理

 $X_i$ は有限の分散を持つ iid 確率変数で  $m = \langle X_1 \rangle, V = \langle (X_1 - m)^2 \rangle$  であるとする. この とき  $(S_N - Nm)/\sqrt{N}$  の密度分布関数は Gauss 分布 N(0, V) に収束する.

この定理はゆらぎに依存する量の期待値を計算させてくれる.<sup>381</sup>

残念ながら、われわれが今興味をもている系は強く相関している系であり統計的に独立な 変数の系の対極にある場合である。そこで普通の中心極限定理の非常な拡張理論が必要にな る. これがくりこみ群理論である。 $X_i$ を第iスピンとしよう。 $M = \sum X_i$ が磁化である。磁 化率を調べることは磁化のゆらぎを調べることと等価である。強い相関のために熱力学的極

<sup>&</sup>lt;sup>378</sup>大数の法則と大偏差原理がもう二本だった.

 $<sup>^{379}</sup>S_N = N\langle X \rangle + O[\sqrt{N}]$ であったことを思い起こそう.

 $<sup>^{380}</sup>$ もちろん分布の幅があまりに広いとだめ.たとえば分散が有限でないといけない.確率変数が統計的に独立でなくても  $\sqrt{N}$  でスケールする '普通の'中心極限定理は成り立ちうる.たとえば相関が指数的に減衰する Markov 過程の場合.しかし,臨界現象でわれわれが興味があるのは確率変数の相関がたいへん強く  $\sqrt{N}$  では うまく行かない場合である.

<sup>&</sup>lt;sup>381</sup>《中心極限定理と大偏差原理》ゆらぎを考えたときにもうすでにこれは出てきたじゃないかと君たちはいうかもしれない:ゆらぎが従う Gauss 分布は中心極限定理の成り立つ徴ではないか?実は、これは分散が有限の場合のみ成り立ついわば偶発的な結果なのである。ゆらぎの理論ではマクロな量が小さな系で巨大な系の値からどれだけずれるかを問題にするのであって、適当にスケールした変数の分布がうまく収束するか、などとたずねたわけではない.中心極限定理ではゆらぎをどのようにスケールするとうまい分布に収束するかをたずねているのである.

限で筋のいい分布関数を得るためには $M/N^y$ を考えるとき,y = 1/2はうまくいかない;yをうまく選ばないとこの分布は収束しない. この指数が本質的には臨界指数(の例)なのである.<sup>382,383</sup>

今日ここから先はゆらぎが重要でない場合に有用な平均場理論を解説する. もしもゆらぎが重要でなくまた相関が無視できるならばスピン  $\{s_0, s_1, \dots, s_n\}$ の関数  $f(s_0, s_1, \dots, s_n)$ の期待値を計算するとき異なったスピンは別々に取り扱っていいし、だいたい  $\langle s_i^k \rangle \sim \langle s_k \rangle^k$ だろう. そこで

$$\langle f(s_0, s_1, \cdots, s_n) \rangle \simeq f(\langle s_0 \rangle, \langle s_1 \rangle, \cdots, \langle s_n \rangle).$$
 (32.16)

としてよいということになる. これが平均場近似の基本的アイデアであるが, ここではもう 少しきちんと紹介しよう.

まず初等確率論の復習からはじめる. 集合の族  $\{B_i\}$  が全事象  $\Omega$  の分割ならば (つまり  $\cup_i B_i = \Omega$  でしかも  $i \neq j$  ならば  $B_i \cap B_j = \emptyset$ ; 図 32.6 参照)

$$E(E(A|B_i)) = \sum_{i} P(B_i)E(A|B_i) = E(A)$$
(32.17)

が成り立つ. つまり, 条件つき期待値の平均は条件なしの全体の期待値に等しい.



図 32.6: (32.17)の絵解き. A (影)を何か標本空間  $\Omega$  に分布している量とする. また,  $B_1, \dots, B_5$ を  $\Omega$  の分割とする. 各分割片の上での A の期待値が条件付き期待値  $E(A | B_i)$  である. 事象  $B_i$  の確率が  $P(B_i)$  であったなら,  $\Omega$  の上での A の期待値 (つまり本当の期待値) はそれぞれの条件付き期待値の条件の成り立つ確率についての平均, すなわち (32.17) で与えられる.

 $B_i$ として 'まん中の' スピン  $s_0$  と相互作用するすべてのスピン  $\{s_1, \dots, s_{2d}\}$  がある特定の 値 (配置) 'i' をとる状態全体の集まりであるとしよう (図 32.7). もしも  $s_1, \dots, s_{2d}$  をある特定 の配置に固定すると,  $s_0$  はこれらのスピン達とのみ相互作用するのでそれは外の世界から完

<sup>&</sup>lt;sup>382</sup>これから先が知りたい人は拙著の大学院向け講義ノートの Chapter 5か "Informal Notes on Renormalization and Phase Transitions"を参照. 初等的解説は「非線形な世界」(東京大学出版会 2009) 第3章.

<sup>&</sup>lt;sup>383</sup>厳密に言うと、臨界指数が一般的に定義できるのかどうかは知られていない。

全に隔離される.



図 32.7: 'まん中' のスピン  $s_0$  とそれと相互作用するすべてのスピン達  $s_1, \dots, s_{2d}$ . もしも  $s_1, \dots, s_{2d}$  の向き を固定してしまうと,  $s_0$  はこれらに囲まれているので外の世界との関係がまったく切れてしまう.

そこで $s_0 = \pm 1$ の分布を知るには与えられた環境のなかでのそのエネルギーを計算し対応した Boltzmann 因子を計算すればすむ:

$$E(s_0|s_1,\cdots,s_{2d}) = \frac{\sum_{s_0} s_0 e^{\beta J s_0(s_1+\cdots+s_{2d})+\beta h s_0}}{\sum_{s_0} e^{\beta J s_0(s_1+\cdots+s_{2d})+\beta h s_0}} = \tanh[\beta h + \beta J(s_1+\cdots+s_{2d})]. \quad (32.18)$$

 $E(s_0) = E(E(s_0|s_1, \cdots s_{2d}))$ なのだから

$$\langle s_0 \rangle = \langle \tanh\left[\beta h + \beta J(s_1 + \dots + s_{2d})\right] \rangle \tag{32.19}$$

が得られる.ここまでに近似はまったくない.たいていの場合この関係式は手に負えないの でここではじめて近似を入れる.

(32.19)の右辺を計算したい. 最もよく使われる (そして最も単純な考えに基づく) 近似法 が (32.16), つまり今の場合に即して書くと

$$\langle \tanh[\beta h + \beta J(s_1 + \dots + s_{2d})] \rangle \simeq \tanh[\beta h + \beta J\langle s_1 + \dots + s_{2d} \rangle]$$
 (32.20)

である. どのスピンの振る舞いも平均としては同じはずだから  $m = \langle s_0 \rangle$  と書くなら  $\langle s_i \rangle = m$  であり上の式は

$$m = \tanh[\beta(2dJm+h)] \tag{32.21}$$

になる. 2dJm + h は  $s_0$  に作用している有効磁場のように見えるのでこの近似法は平均場近 (mean field approximation ときには分子場近似 molecular field approximation) とよばれ る.

 $2d\beta Jm = x$  とおくと (32.21) を

$$x = 2d\beta J \tanh(x + \beta h) \tag{32.22}$$

のように書き換えることができる. 簡単のために h = 0 の場合を考えよう:

$$x = 2d\beta J \tanh x. \tag{32.23}$$

この方程式はグラフ的に解くことができる (図 32.8).



図 32.8: (32.23)の解はグラフを使って解くことができる. y =左辺が緑, y =右辺が赤. 交点が解である; 三 つある.

ーつしか解がない場合から三つ解がある場合への分岐<sup>384</sup>は  $2d\beta J = 1$  のときに生じる. つまり、この関係が臨界温度  $T_c$ を決めている. *m* はそこで  $|T - T_c|^{1/2}$  のように増加する (つまり、臨界指数  $\beta = 1/2$ ).

今見た分岐が (平均場近似の範囲で) 相変化に相当することを見るにはゼロでない解が本 当に平衡状態になっていることを確認しなくてはならない.  $m \neq 0$ である解が m = 0の場合 よりもより小さな自由エネルギーを持っていることを見なくてはならない. 最も簡便な方法 は分岐ダイアグラム図 32.9 を見て摂動に対する解の安定性を確認することだろう: 安定な平 衡状態なら摂動で解を少々変化させても元に戻るだろう.  $m \neq 0$ の安定性は一目瞭然だ.



図 32.9: (32.23)の解の安定性もグラフ的に理解できる.

そもそも平均場理論は臨界点から充分遠いところで役に立ちそうな理論として導入された のだった.そうすると相変化特に二次相変化について平均場近似が信頼できることを教えて くれると期待するのは買いかぶりというものだ.相変化があるということさえ信頼できるか どうか. *d* = 1 においてさえ上に説明した単純な平均場理論は*T* > 0 で二次相転移があると

<sup>&</sup>lt;sup>384</sup>解が定性的にその性質を変える現象を分岐 (bifurcation) と一般によぶ. いろんな種類があるが今の場合は ピーチフォーク分岐とよばれる; このことを理解すると各解の分岐の安定性も, すぐ後に説明してあるように, 簡単に見てとれる.

結論する. もちろんこれはまったくウソである. しかし, ゆらぎの相関が深刻でなければ平均 場理論は定性的には正しいだろう. また, 空間次元が大きければゆらぎはスピン間の相互作 用に激甚な効果はもたなくなるだろうからそこでは平均場理論は役に立つに違いない. 実際,  $d \ge 4$  (特にd > 4) ならば流体や磁性体で平均場理論の結果は定性的に正しいと信じられて いる. これが臨界ゆらぎが自明と概観のところで書いた意味だった.

しかし、平均場理論が相変化はないと言ったときはまじめにとるほうがいい。平均場理論 はゆらぎを無視するわけだから一般に系の秩序化傾向を過大評価するはずで、それにも関わ らず相変化がないというなら本当にない可能性が高い。これは Ising モデルでは一般的に証 明されている。同様の考え方から  $T_c \leq T_{c,mean}$  であると期待されるが、これも Ising 磁性体で は一般に証明されている。

# 第33講 平均場近似の改良,転送行列

まとめ

\* スピン変数に課されている (代数的) 制限をまともに扱うと平均場近似の多少の改良ができる.

\* 転送行列の方法を概観する.

キーワード

平均場, 転送行列, Perron-Frobenius の定理, Perron-Frobenius 固有値

これだけは

- \* 変数に代数的制約のある場合はそれをまじめに受け取るのが賢い.
- \* 平均場近似の整合方程式を立てられなくてはいけない.
- \* 簡単な一次元の系については転送行列が書けなくてはいけない.
- \* Perron-Frobenius の定理を憶えること.

平均場近似の話を続けよう. 一番簡単な場合, 一次元最近傍相互作用 Ising モデル, を詳 しく考える. そのハミルトニアンは

$$H = -J\sum_{i} s_i s_{i+1} \tag{33.1}$$

である. 平均場理論へ到る基本的な方程式

$$\langle s_0 \rangle = \langle \tanh[\beta J(s_{-1} + s_1)] \rangle \tag{33.2}$$

を導いた.

最も単純な平均場理論は次の形の近似を使った:  $\langle f(x) \rangle \simeq f(\langle x \rangle)$ . 平衡にある単一相では 系は並進対称と考えていいから  $\langle s_0 \rangle = \langle s_{\pm 1} \rangle = m$  としてよい. そこでいま述べた近似では (33.2) は

$$m = \tanh[2\beta Jm] \tag{33.3}$$

になるが、結局

$$x = 2\beta J \tanh x \tag{33.4}$$

を解くことになり、 $2\beta J = 1$ が臨界温度を決めた:  $T_c = 2J/k_B$ .

これが間違いであることは誰でも知っている. 直感的に言って, 系の秩序化はゆらぎによって邪魔される. そこでゆらぎを無視すると秩序相はより安定でありうる. これからわかるよ

うに、平均場近似では実際に存在しえない秩序相が予言されたり、実際に存在する場合でも 臨界点は実際より高く見積もられる.ここまでが前の話のまとめである.

しかし、平均場近似を多少改良する余地はまだある. Isng スピンでは  $s^2 = 1$  であることを知っている. このことを忘れないようにするとゆらぎをもう少しうまく処理できる. (33.2) を展開しよう. tanh x は奇数べきの項の和に展開されることに注意:

$$\tanh x = x - \frac{1}{3}x^3 + \frac{2}{15}x^5 + \cdots$$
(33.5)

今の場合,  $s_{-1} + s_1$ の奇数べきだけが現れる. たとえば,  $s^2 = 1$ をも考えにいれて

$$(s_{-1}+s_1)^3 = s_{-1}^3 + 3s_{-1}^2s_1 + 3s_{-1}s_1^2 + s_1^3 = s_{-1} + 3s_1 + 3s_{-1} + s_1 = 4(s_{-1}+s_1).$$
(33.6)

このような計算から  $s_{-1} + s_1$  のどんな奇数べきも  $s_{-1} + s_1$  に比例することがわかる. よって,  $s_i \not{m \pm 1}$  の値しかとらないなら

$$\tanh[\beta J(s_{-1} + s_1)] = A(s_{-1} + s_1). \tag{33.7}$$

*A*は±1をスピンに代入すれば求まる:

$$\tanh(2\beta J) = 2A. \tag{33.8}$$

よって, (33.2)は(h = 0の場合に)

$$\langle s_0 \rangle = \frac{\tanh 2\beta J}{2} \langle s_{-1} + s_1 \rangle \tag{33.9}$$

つまり,

$$m = m \tanh(2\beta J) \tag{33.10}$$

が成り立つ.これは近似なしの結果であることに注意. $|\tanh(2\beta J)| < 1$ なので, T = 0でない限り m = 0である.よって, T > 0で相変化はない.これは正解である.平均場もそう捨てたものでない? (これは話がうますぎる場合だと思うのが無難かも知れない.)

一般的にいって、平均場近似はゆらぎが重要でなければ使える:

(1) 空間の次元が高ければ、'スピン達'は一致団結して温度ゆらぎに抵抗できる;

(2) 一次相転移が大きな 'ジャンプ' を持つときはゆらぎが跳び越えなくてはならないギャッ プをぼかしてしまうことはないだろうから一次相転移はゆらぎを無視してある程度理解でき る (これはあとでやる).

このような場合平均場近似は(少なくとも定性的に)有用である.

二次相転移の話を終わる前に自由エネルギーを近似なしで計算する一つの方法を説明して おこう.1次元-Ising モデルは次のハミルトニアン<sup>385</sup>でそのエネルギーを計算できる:

$$H = -J \sum_{i=1}^{N-1} s_i s_{i+1} - h \sum_{i=1}^{N} s_i.$$
(33.11)

N+1個のスピン $s_1, \dots, s_N, s_{N+1}$ を含む長さN+1のスピン鎖の分配関数を書き下そう:

$$Z_{N+1} = \sum_{s_1, \dots, s_N, s_{N+1} \in \{-1, +1\}} e^{\beta [Js_{N+1}s_N + hs_{N+1}]} e^{\beta [Js_N s_{N-1} + hs_N]} \cdots e^{\beta [Js_2 s_1 + hs_2]} e^{\beta hs_1}.$$
 (33.12)

ここで  $Z_{N+1} \ge Z_N$  との関係をしらべよう (図 33.1 参照). そのために N+1 鎖のスピン配置 をその一番左端のスピン  $s_{n+1}$  の値 +1 あるいは -1 で分類する.



図 33.1:転送行列の方法.  $T_{ij}$  が転送行列の要素である. 'N 番目のスピンが決まっている' 分配関数:  $Z_N(+)$  および  $Z_N(-)$  を作ってこれに Boltzmann 因子  $T_{++}$  などを継ぎ足して N+1 番目のスピンが決まっている分 配関数  $Z_{N+1}(\pm)$  を構成する.

第N+1スピンが上向きの長さN+1のスピン鎖の分配関数 $Z_{N+1}(+)$ を

$$Z_{N+1}(+) = \sum_{\{s_n\}_{n=1}^N} e^{\beta[J(+1)s_N + h(+1)]} e^{\beta[Js_Ns_{N-1} + hs_N]} \cdots e^{\beta[Js_2s_1 + hs_2]} e^{\beta hs_1}$$
(33.13)

のように決める.同様に第N+1スピンが下分配関数向きの $Z_{N+1}(-)$ も定義できる.これら を使い、さらに長さNのスピン鎖についても同様の量 $Z_N(\pm 1)$ を定義すれば(図 33.1)

$$Z_{N+1}(\pm) = \sum_{s=\pm 1} e^{\pm\beta[Js+h]} Z_N(s), \qquad (33.14)$$

<sup>&</sup>lt;sup>385</sup>くり返すが, 厳密に言うと, J に比例した項が系の本来のハミルトニアン (平均すると内部エネルギーになる項) であり h に比例した項は系が磁場の中で持つポテンシャルエネルギーである.

第33講. 平均場近似の改良,転送行列

などと書ける.そこで

$$\boldsymbol{Z}_{N} = \begin{pmatrix} Z_{N}(+) \\ Z_{N}(-) \end{pmatrix}$$
(33.15)

というベクトルを定義すると行列

$$\mathbf{T} = Matr(e^{\beta[Jss'+hs]}) = \begin{pmatrix} e^{\beta J+\beta h} & e^{-\beta J+\beta h} \\ e^{-\beta J-\beta h} & e^{\beta J-\beta h} \end{pmatrix}.$$
(33.16)

を使って (33.14) などを

$$\boldsymbol{Z}_{N+1} = \boldsymbol{T}\boldsymbol{Z}_N \tag{33.17}$$

と再帰的な形にまとめることができる. 行列 T を転送行列とよぶ.<sup>386</sup> 長さ N の鎖の分配関 数そのものは

$$Z_N = (1,1)\boldsymbol{Z}_N \tag{33.18}$$

となることに注意. (33.17)の関係をくり返し使うと

$$\boldsymbol{Z}_{N} = \boldsymbol{T}^{N} \begin{pmatrix} e^{\beta h} \\ e^{-\beta h} \end{pmatrix}$$
(33.19)

が得られる.この場合、はじめのスピンは上でも下でも向ける.Nスピンからなる輪 ( $s_1 = s_{N+1}$ )のときは  $Z_N = Tr \mathbf{T}^N$ であることもわかるだろう.

(33.19) を実際に計算するには直交変換(より一般的にユニタリー変換)をつかって T を対 角化する:<sup>387</sup>

$$\boldsymbol{T} = U^{-1} \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0\\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix} U.$$
(33.20)

ただし、 $\lambda_1 \geq \lambda_2$ はTの固有値でありUはTを対角化する直交変換である. (33.20) を (33.19) に代入すると

$$\boldsymbol{Z}_{N} = U^{-1} \begin{pmatrix} \lambda_{1}^{N} & 0\\ 0 & \lambda_{2}^{N} \end{pmatrix} U \begin{pmatrix} e^{\beta h}\\ e^{-\beta h} \end{pmatrix}$$
(33.21)

が得られる.こうして適当な実数 a と b を係数にして

$$Z_N = a\lambda_1^N + b\lambda_2^N \tag{33.22}$$

<sup>&</sup>lt;sup>386</sup> 《転送行列の方法の始まり》 この方法は Kramers と Wannier: Phys. Rev. **60**, 252 (1941) によってはじめ られた. 格子点での状態が離散的でなければ積分方程式がえられるが, それは高橋秀俊によってほぼ同時にはじ められた (Proc. Phys-Math. Soc. Japan **24**, 60 (1942)). その方法を使って彼は一次元短距離力系にはT > 0で相変化がありえないことを示した. [1941 年に日本は真珠湾を攻撃した; 1942 年に Fermi らは核分裂連鎖反 応に成功した.]

<sup>&</sup>lt;sup>387</sup>可能ならば、対角化できる保証はないがここの用途には Jordan 標準形にできれば充分;一般に行列 A がユニタリー変換で対角化できるための必要十分条件はそれが正規であること A\*A = AA\* である、固有値がすべて異なれば行列は正規である、今の場合固有値がすべて異なるから対角化できる。

と書けることがわかる. もしも  $\lambda_1 > |\lambda_2|$  であると仮定すれば, *a* は正でなくてはならない.  $N \gg 1$  なので第一項が圧倒的に大きい. よって, スピンあたりの自由エネルギーは

$$f = -k_B T \log \lambda_1 \tag{33.23}$$

である.系の境界条件によって(33.22)の具体的形は変わるがスピンあたりの自由エネルギー (これだけが熱力学的極限の後では意味がある)は境界条件によらない転送行列の最大固有値 で決まってしまう.

何で相互作用範囲が有限の一次元系ではT > 0で相変化が生じないのか,転送行列の方法 で理解することを試みよう.もしも $Z \le 0$ になりうるなら自由エネルギーには特異点が現れ るが,Zは正項の和だからそういうことは起こらない.T > 0であるかぎり $\beta J$ は有限なので 転送行列のすべての成分はT(およびh)の関数として行儀がいい(正則である)<sup>388</sup>のでその固 有値はTなどの整関数の代数関数である.<sup>389</sup>そこで固有値が有限である限りその特異点は分 岐点しかない.<sup>390</sup>固有値の分岐点はそれが多重度(縮重度)を変えるところで起こるので,最 大固有値の多重度が問題になる.カギになるのは次の重要な定理である:

#### Perron-Frobenius の定理<sup>391</sup>

Aは成分がすべて非負の正方行列で、しかも  $A^n$ の成分がすべて正になるような正整数 n が あるようなものとする. Aは次の条件を満たす縮退していない正の固有値  $\lambda$ を持つ:

(i)  $\lambda_i$  を A の残りの固有値とするとき  $|\lambda_i| < \lambda_i^{392}$ 

(ii) λ に属する固有ベクトルの成分をすべて正に選ぶことができる.□

この特別な固有値を Perron-Frobenius 固有値という.

転送行列の成分はすべて正だからスピンあたりの自由エネルギーはその Perron-Frobenius 固有値の対数である. もしも一次元系で各格子点での状態の数が有限でしかも相互作用範囲 が有限なら転送行列は有限次元の正方行列なので T > 0 で相変化は起こりえない.

Onsager は転送行列の方法を使って正方格子上の 2-Ising モデルの分配関数を近似なしに 計算した.<sup>393</sup> Onsager の解が出てはじめて統計力学にも相転移を扱うことができることがわ

 $^{389}{x_i}$ の代数関数とは ${x_i}$ の多項式を係数とする多項式の根になりうる関数のこと.

<sup>&</sup>lt;sup>388</sup>整関数でさえある. 整関数 (integral function) とは特異点が無限遠点にしかない関数のこと.

<sup>&</sup>lt;sup>390</sup>たとえば  $x^2 - 2zx + 1 = 0$ を x についての多項式とみるとその根は z の代数関数である:  $x = z \pm \sqrt{z^2 - 1}$ . z = 1は x の分岐点である.  $dx/dz = 1 \pm z/\sqrt{z^2 - 1}$ なので分岐点でこれは発散することに注意.

<sup>&</sup>lt;sup>391</sup>簡潔な証明については P504 コースノート参照.

 $<sup>^{392}</sup>$ つまり,  $\lambda$  は A のスペクトル半径を与える.

<sup>&</sup>lt;sup>393</sup>《**Onsager**の伝記》 C. Longuet-Higgins and M. E. Fisher, "Lars Onsager: November 27, 1903-October 5, 1976," J. Stat. Phys., **78**, 605 (1995). これは誰でも楽しめる Onsager の伝記である. これによると Onsager は転送行列の方法を幅が 2, 3 および 4 の帯に適用し、これらの結果から一般の結果を推測したあと、それを幅 が 5 の帯で確認し最終的に一般的な結果に到達したのだという.

<sup>&</sup>quot;His statistical mechanics were popularly known as 'Advanced Norwegian I' and 'Advanced Norwegian II'." 彼は一度ならず教え方がまずいと解雇され, 彼の Nobel 賞の対象となった論文は彼の母校では博士論文と

かったという人がいるが、もちろんそういうことは Peierls の仕事に見たようにもっと前から わかっていたことである.近似なしの解はたいへん有用だが、ある問題が近似なしに解ける 理由は物理の本質から見ると些末であることがしばしばである.だから、一般論を構成する ときにきちんと解ける問題に頼るというのは筋がいいとは言えない.

して不十分とされた.

Onsager の統計力学へのもっと本質的な寄与は、このコースの前の方で少し触れた、彼の非平衡統計力学の 理論である. この点はしばしば無視される. たとえば S. G. Brush, *Statistical Physics and the Atomic Theory* of Matter, from Boyle and Newton to Landau and Onsager (Princeton UP, 1983) がいい例である.

## 付録 26A: Markov 連鎖

Perron-Frobenius の定理は確率過程 (Markov 連鎖) に関して重要である.例で考えよう.系に 三つの状態 ±1 および 0 が可能であるとする.時刻 N で状態が x である確率を  $p_N(x)$  ( $x = \pm 1$  or 0) と書くことにする.  $p_{a\leftarrow b}$  ( $a, b \in \{\pm 1, 0\}$ )を状態 b から a への遷移確率とする. つまり, もしも系が時刻 N に状態 b にあるとき次の時刻 N + 1 で状態が a になる (条件付き) 確率が  $p_{a\leftarrow b}$  である (図 33.2).



図 33.2: 3 状態 Markov 連鎖

状態確率ベクトル

$$\boldsymbol{p}_{n} = \begin{pmatrix} p_{N}(+) \\ p_{N}(0) \\ p_{N}(-) \end{pmatrix}$$
(33.24)

を定義すると系の状態の確率の時間発展は

$$\boldsymbol{p}_{N+1} = \Pi \boldsymbol{p}_N \tag{33.25}$$

と書くことができる. ここで

$$\Pi = \begin{pmatrix} p_{+\leftarrow+} & p_{+\leftarrow0} & p_{+\leftarrow-} \\ p_{0\leftarrow+} & p_{0\leftarrow-} & p_{0\leftarrow-} \\ p_{-\leftarrow+} & p_{-\leftarrow0} & p_{-\leftarrow-} \end{pmatrix}$$
(33.26)

は遷移確率行列 (transition matrix) である. 転送行列の方法と Markov 連鎖に類似性があることは明らかだろう. 実際,転送行列に現れる Boltzmann 因子は鎖にスピンをつぎつぎに付け足していく時の (規格化されていない) 遷移確率と解釈できる.  $\Pi$  の成分はすべて非負なのでもしも  $\Pi^n$  の成分がすべて正になるような正整数 n があるならば (これは初期時刻にどの状態にいたとしても n時間後にはいかなる状態に至ることも可能だということ), Perron-Frobeniusの定理は

$$\boldsymbol{p}_{\infty} = \Pi \boldsymbol{p}_{\infty} \tag{33.27}$$

を満たすような一義的な平衡状態  $p_\infty$  があることを教える.

26-1. ダイヤモンド格子の上の Ising モデルを考える. スピン間の相互作用は最近傍に限られるとする. 外場はないとする.

(1) d次元立方格子についてのつぎの基本的な方程式(平均場近似にいたる基本的な方程式と呼んだ方程式)

$$\langle s_0 \rangle = \langle \tanh \left[ \beta J(s_1 + \dots + s_{2d}) \right] \rangle \tag{33.28}$$

にあたる方程式をいま考えているダイヤモンド格子(外場なし)について書き下せ.

 $(2) \langle \tan(\cdots) \rangle = \tan(\langle \cdots \rangle)$ の近似を使った最も単純な平均場近似で臨界点はどうなるか?

(3) この系は  $3 次元系なので正の臨界温度 T_c$ を持つ.この真の臨界点について (2) で得た結果から何が言えるか?

答.

(1) この問題をどう取り扱うかは講義中に説明してあるとおり. ダイヤモンド格子には四つ の最近傍しかないので

$$\langle s_0 \rangle = \langle \tanh \left[ \beta J(s_1 + \dots + s_4) \right] \rangle \tag{33.29}$$

と書ける. ここで *s*<sub>1</sub>, ···, *s*<sub>4</sub> は C-C 結合で *s*<sub>0</sub> につながっている最近傍スピンである. (2) 最も単純な平均場近似だと

$$\langle s_0 \rangle = \tanh \left[ \beta J \langle s_1 + \dots + s_4 \rangle \right]$$
 (33.30)

だが, 並進対称性を仮定すると

$$m = \tanh 4\beta Jm \tag{33.31}$$

になる. これは  $x = 4\beta J \tanh x$  なのでこの近似では臨界温度は  $T_c = 4J/k_B$  である. (3) 熱ゆらぎは秩序を破壊しがちだから,ゆらぎを無視した理論は秩序化の効果を過大評価 して臨界温度を押し上げる. よって,真の臨界点は平均場で見積もった臨界点より高いはず がない. よって,  $T_c \leq 4J/k_B$ . (ダイヤモンド格子上の Ising モデルの臨界点は  $T_c = 2.7J/k_B$ と見積もられている.<sup>394</sup>)

26-2. 先の問題 26-1 でダイヤモンド格子についての平均場近似のもとになる基本方程式は

$$\langle s_0 \rangle = \langle \tanh[\beta J(s_1 + \dots + s_4)] \rangle$$
 (33.32)

であることを見た.  $s^2 = 1$ を尊重することで 26-1 よりもうまくやってみよう. (1) tanh をべき級数に展開して考え,  $s^2 = 1$ を考えに入れると

$$\tanh[\beta J(s_1 + \dots + s_k)] = A(s_1 + s_2 + s_3 + s_4) + B(s_1 s_2 s_3 + s_1 s_3 s_4 + s_2 s_3 s_4 + s_1 s_2 s_4) \quad (33.33)$$

と書けることを示せ. 要するに,  $(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)$ の奇数べきは  $(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)$ と  $(s_1s_2s_3 + s_1s_3s_4 + s_2s_3s_4 + s_1s_2s_4)$ の和で書ける.

<sup>&</sup>lt;sup>394</sup>J W Essam and M F Sykes, Physica 29, 378 (1963).

410

(2)  $A \ge B \ge s = \pm 1$ のときに (33.33) がつねに成立するように決めよ. もう少しはっきりさせると

$$A = \frac{1}{8} (\tanh 4\beta J + 2 \tanh 2\beta J) \tag{33.34}$$

を示せ.

(3) (33.33) を (33.32) に代入すると次の式が得られる:

$$\langle s_0 \rangle = A \langle s_1 + s_2 + s_3 + s_4 \rangle + B \langle s_1 s_2 s_3 + s_1 s_3 s_4 + s_2 s_3 s_4 + s_1 s_2 s_4 \rangle.$$
(33.35)

 $\langle s_0 \rangle = \langle s_1 \rangle = \cdots = m$ はスピンあたりの磁化で (33.35) は

$$m = 4Am + 4B\langle s_1 s_2 s_3 \rangle \tag{33.36}$$

となる. ここまでに近似は全く入っていないことに注意. しかし, 残念ながら (33.36) はまだ 手に負えない. そこで

$$\langle s_1 s_2 s_3 \rangle = m^3 \tag{33.37}$$

という近似を導入しよう. こうすると上の式は

$$m = 4Am + 4Bm^3 \tag{33.38}$$

になる.相変化を決める条件はどう書けるか?[ヒント. A がいかなる値のときに解の分岐が 生じるか?<sup>395</sup>]

答.

(1) tanhの展開のはじめの2,3項を考えればこうなることはわかる. 実戦的にはそれでいい. しかし、(33.33) を証明したいというなら  $4\beta J$ が十分小さいとして全オーダの展開を考える.<sup>396</sup> 一般に mが正の奇数なら  $(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)^m$ 展開した結果は $a, \dots, d$ を正の整数として(a + b + c + d = m)

 $s_1^a s_2^b s_3^c s_4^d$ 

の和からなる. *s*<sub>1</sub>,...,*s*<sub>4</sub>を取りかえることに関して完全に対称なのでつぎの形の項を考えれ ば十分である [tanh を正直に展開したりしないように]:

$$\begin{split} s_1^m &= s_1 \\ s_1^{m-1}s_2 &= s_2, \\ s_1^{m-2}s_2^2 &= s_1, \\ s_1^{m-2}s_2s_3 &= s_1s_2s_3. \\ s_1^{m-3}s_2^3 &= s_2, \\ s_1^{m-3}s_2^2s_3 &= s_3 \\ s_1^{m-3}s_2s_3s_4 &= s_2s_3s_4 \end{split}$$

<sup>&</sup>lt;sup>395</sup>(この場合) '分岐' とは (実) 根の数が変化することである.

 $<sup>^{396}</sup>$ すべての計算が終わったあと解析接続することで $4\beta J$ の大きな場合にも結果を使うことが正当化できる.

よってすべての項を足し合わせた結果は (33.33) でなくてはならない. (2) すべての *s* が +1 の場合:

$$\tanh(4\beta J) = 4A + 4B.$$

-つだけ -1 の場合:

$$\tanh(2\beta J) = 2A - 2B.$$

ほかの場合は新たな関係を生み出さない. こうして

$$A = (1/8)(\tanh 4\beta J + 2 \tanh 2\beta J), \ B = (1/8)(\tanh 4\beta J - 2 \tanh 2\beta J).$$

と解くことができる.

(3)  $m = 4Am + 4Bm^3$ を解かなくてはいけない. 一つの方法はすでに説明したグラフィック な方法である. それを実行すると  $4Am + 4Bm^3$ の勾配が m = 0 で 1 になるときに分岐が生 じるはずである. よって 4A = 1 つまり

$$\tanh 4\beta J + 2\tanh 2\beta J = 2 \tag{33.39}$$

がこの近似での  $T_c$  を与える. これを解かなくていいが,  $4\beta J = 1$  という最も単純な平均場の 結果よりこれがよい結果 (より低温の  $T_c$ ) を与えることに注意.

26-3. 一次元格子の各点に基底状態と励起エネルギー  $\epsilon$  (> 0) の励起状態をとりうる粒子が 座っている. 励起状態にあるときのみ粒子達は最近傍相互作用をする. この系のハミルトニ アンはつぎのように書いていいだろう:

$$\mathcal{H} = -J\sum_{i}\sigma_{i}\sigma_{i+1} + \epsilon\sum_{i}\sigma_{i}.$$
(33.40)

ただし,  $s_i = 0$  が基底状態,  $\sigma_i = 1$  が励起状態を表すとする. 一粒子あたりの自由エネルギー を求めよ (つまり, 転送行列を作って固有値を計算する).

答.

転送行列はつぎのように書ける:

$$T = \begin{array}{c|c} 0 & 1 \\ \hline 0 & 1 & 1 \\ 1 & e^{-\beta\epsilon} & e^{\beta J - \beta\epsilon} \end{array}$$

これから特性方程式は

$$(1-\lambda)(e^{\beta J-\beta\epsilon}-\lambda) - e^{-\beta\epsilon} = \lambda^2 - \lambda(1+e^{\beta(J-\epsilon)}) + e^{\beta(J-\epsilon)} - e^{-\beta\epsilon} = 0$$

であり、固有値は

$$\lambda = \frac{1}{2} \left( 1 + e^{\beta(J-\epsilon)} \pm \sqrt{(1 - e^{\beta(J-\epsilon)})^2 + 4e^{-\beta\epsilon}} \right).$$

この式の複号で+を選ぶとPerron-Frobenius 固有値が得られる. あとは自明.

26-4. 高々一粒子しか収容できない吸着中心からなる一次元の格子がある. この格子の状態 は粒子の吸着パタン  $\{\sigma_i\}$  で記述されるとする. ここで第 *i* 格子点 (吸着中心) に粒子が吸着 していれば  $\sigma_i = 1$ , さもなければ  $\sigma_i = 0$  である. 吸着した粒子は最近傍に別の粒子が吸着さ れると相互作用しパタンが与えられたときのエネルギーはつぎのハミルトニアンで書けると する:

$$\mathcal{H} = -\epsilon \sum_{i} \sigma_i \sigma_{i+1}. \tag{33.41}$$

この一次元格子が吸着しうる気体を含んだ大きな箱の中におかれる.この気体の化学ポテンシャルはμで一定である.どのくらいの格子の部分が吸着した気体粒子に覆われるか.平均 占有率θをつぎのステップに分けて求めたい.

(1) 長さ (格子点数) M の一次元格子の大正準分配関数  $\Xi_M$  を書き下せ (和の計算はしなくていい). 格子に載っている全粒子数は  $N = \sum_i \sigma_i$  と書けることに注意. 温度は T に保たれているとする.

(2) いま書き下した長さ Mの一次元格子の大正準分配関数は転送行列 Tを使って

$$\Xi_M = (1,1)\boldsymbol{T}^M \boldsymbol{a} \tag{33.42}$$

と書くことができる. ただし, a は 2 次元のあるベクトルである.

(3) つぎの極限を求めよ:

$$q = \lim_{M \to \infty} \frac{1}{M} \log \Xi_M. \tag{33.43}$$

(4) qから θ を求めよ.

答.

(1)

$$\Xi_{M} = \sum_{\sigma_{1}, \dots, \sigma_{M} \in \{0, 1\}} \exp[\beta \epsilon (\sigma_{M} \sigma_{M-1} + \sigma_{M-1} \sigma_{M-2} + \dots + \sigma_{2} \sigma_{1}) + \beta \mu N]$$

$$= \sum_{\sigma_{1}, \dots, \sigma_{M} \in \{0, 1\}} \exp[\beta \epsilon \sigma_{M} \sigma_{M-1} + \beta \mu \sigma_{M-1} + \beta \epsilon \sigma_{2} \sigma_{1} + \beta \mu \sigma_{2} + \beta \mu \sigma_{2}]$$

$$(33.44)$$

$$= \sum_{\sigma_1, \cdots, \sigma_M \in \{0,1\}} \exp[\beta \epsilon \sigma_M \sigma_{M-1} + \beta \mu \sigma_M + \cdots + \beta \epsilon \sigma_2 \sigma_1 + \beta \mu \sigma_2 + \beta \mu \sigma_1].$$
(33.45)

(2) (33.45) lt

$$\Xi_M = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_M \in \{0,1\}} e^{\beta \epsilon \sigma_M \sigma_{M-1} + \beta \mu \sigma_M} e^{\beta \epsilon \sigma_{M-1} \sigma_{M-2} + \beta \mu \sigma_{M-1}} \cdots e^{\beta \epsilon \sigma_2 \sigma_1 + \beta \mu \sigma_2} e^{\beta \mu \sigma_1}$$
(33.46)

#### のように書き換えられる. $e^{\beta\epsilon\sigma_M\sigma_{M-1}+\beta\mu\sigma_M}$ の可能な値は次の表のようになる:

第33講. 平均場近似の改良,転送行列

よって, (33.45) は転送行列を

$$\boldsymbol{T} = \begin{pmatrix} e^{\beta\epsilon + \beta\mu} & e^{\beta\mu} \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$
(33.48)

のように定義すると、次のように書き直せる:

$$\Xi_M = (1,1)\boldsymbol{T}^{M-1} \begin{pmatrix} e^{\beta\mu} \\ 1 \end{pmatrix}.$$
(33.49)

 $M \gg 1$ の場合に興味があるので $M \ge M \pm 1$ を区別する必要はない. (3) Tの特性方程式は

$$\begin{vmatrix} e^{\beta\epsilon+\beta\mu} - \lambda & e^{\beta\mu} \\ 1 & 1-\lambda \end{vmatrix} = (e^{\beta\epsilon+\beta\mu} - \lambda)(1-\lambda) - e^{\beta\mu} = \lambda^2 - (1+e^{\beta\epsilon+\beta\mu})\lambda + 4e^{\beta\epsilon+\beta\mu} - e^{\beta\mu} = 0$$
(33.50)

なので、Perron-Frobenius 固有値は

$$\lambda = \frac{1 + e^{\beta\epsilon + \beta\mu} + \sqrt{(1 + e^{\beta\epsilon + \beta\mu})^2 - 4e^{\beta\epsilon + \beta\mu} + 4e^{\beta\mu}}}{2}$$
$$= \frac{1 + e^{\beta\epsilon + \beta\mu} + \sqrt{(1 - e^{\beta\epsilon + \beta\mu})^2 + 4e^{\beta\mu}}}{2}$$
(33.51)

と与えられる.  $\mu \to -\infty$  の極限では, 期待されるとおり  $\lambda = 1$  となる. (4) 格子がどのくらい覆われているか知るためには N の期待値が要る:

$$N = \frac{\partial}{\partial \beta \mu} \log \Xi_M. \tag{33.52}$$

これから

$$\theta = \lim_{M \to \infty} \frac{N}{M} \tag{33.53}$$

なので<sup>397</sup>

$$\theta = \frac{\partial}{\partial\beta\mu}q = \frac{\partial}{\partial\beta\mu}\log\lambda \tag{33.54}$$

と計算できる. つまり,

$$\theta = \frac{e^{\beta \epsilon + \beta \mu} + (2e^{\beta \mu} + e^{2\beta(\epsilon + \mu)} - e^{\beta(\epsilon + \mu)}) / \sqrt{(1 - e^{\beta \epsilon + \beta \mu})^2 + 4e^{\beta \mu}}}{1 + e^{\beta \epsilon + \beta \mu} + \sqrt{(1 - e^{\beta \epsilon + \beta \mu})^2 + 4e^{\beta \mu}}}.$$
 (33.55)

 $\mu$ か  $\epsilon$ を大きくすると確かにこれは1に近づく.

<sup>&</sup>lt;sup>397</sup>ここで極限と微分の順序をとりかえていいのかと気にする人もいるかも知れない. 今の場合は  $\beta\mu$  は通常大きな負の数なので収束はきわめて早く全く問題ない.

# 第34講 対称性の破れ

### まとめ

\* 対称性は群論を使って記述することができる.

\* 自発的な対称性の破れとその重要な帰結を解説する.

#### キーワード

対象操作,群,(自発的)対称性の破れ,剛性,Nambu-Goldstone ボゾン

これだけは

\* なぜ自発的な対称性の破れに伴って剛性とNGボゾンが現れるのか直感的に説明できること.

\* 冒頭で群の話が出てくるがこういうことがあるのだとわかればいい.

ここまで相変化を考えてきた.それはたいていの場合秩序だった相とそれほど秩序だって いない相の間に起きる.秩序化するということは系の状態がより対称的でなくなることであ る:流体相では容器の壁の近くを除けば分子はどこにでも等確率に存在し相は並進回転対称 である.ところが結晶化すると結晶の端だけでなく内部でも分子はきちんと並んでいるので 平均しても並進対称性も回転対称も失われている.つまり3次元空間が持つ完全な対称性は 結晶には存在しない.

対称性が失われているとか低下しているということの意味をはっきりさせるために対称性 をどのように記述するかざっと説明しておこう.対称性は対象操作を通して理解される(図 34.1).

対称性の高い対象がより多くの対称操作 (それを不変に保つ幾何学的操作)を許容することは 明らかだろう. ある図形に許される対称操作の全体 G をその図形の対称群 (symmetry group) という.<sup>398</sup>

もしも平衡状態の対称群がその系のハミルトニアンの対称群の真部分群になるならば、系

414

<sup>&</sup>lt;sup>398</sup> 《 群 》  $a, b \in G$  とする.操作 b を先に施したあとで操作 a を施す操作を ab と書くことにする.今の場合は明らかに  $ab \in G$  であるから G は代数的に閉じている (http://demonstrations.wolfram.com/C3vGroupOperations/ ではこれを確かめさせてくれる). (i) 恒等変換 (なにもしないこと)  $e \in G$  であること, (ii) 任意の操作  $a \in G$  の 逆操作  $a^{-1}$  はやはり G に入っている.さらに, (iii) (ab)c = a(bc) である. もしも G がこの三つの条件を満たす ならば, G は群 (group) である (あるいは,群をなす) と言う.もしもその部分集合  $H \subset G$  がまたそれだけで閉じた群を作るとき H は G の部分群 (subgroup) であるという.対称性が低下するとは対称群がその真の部分群 に縮小することである.



図 34.1: 対称性の例. 図形 A を不変に保つ対象操作として 2 種類の回転操作と 3 種類の鏡映操作がある (A は 対称群  $C_{3v}$  を持つという). 対称性が低下するとは許される対称操作の種類が減ることである. 図形 B では回転 だけがそれを不変に保つからあきらかに A に較べて対称性が低下している (対称群  $C_3$  を持つという). C では 一つの鏡映しか対称操作はない ( $C_{\sigma}$ ). 対称性がまったくない (D の場合) ということは恒等写像 I だけがその 図形を不変に保ちうるということである.

の対称性は自発的に低下した(あるいは系の対称性は自滅した)という. *T<sub>c</sub>*より低温では確か に2次元 Ising モデルの対称性は自発的に破れている. この場合破れている対称性はスピン の上向きと下向きを入れかえる離散的な対称性である.<sup>399</sup>

上ですでに取り上げた結晶化も自発的対称性の破れの好例である.この場合系のハミルト ニアンは次のようなものだ:

$$H = \sum_{i} \frac{\boldsymbol{p}_{i}^{2}}{2m} + \sum_{i < j} \phi(\boldsymbol{r}_{i} - \boldsymbol{r}_{j}).$$
(34.1)

ここで  $\phi$  は普通二体相互作用ポテンシャルである. こうして系のハミルトニアンは完全な並 進対称性を持っている:  $r_i \rightarrow r_i + a$  というずらしを加えても H は不変である.<sup>400</sup> しかし, こ の系は, もしも相互作用ポテンシャルが Lenard-Jones ポテンシャルのようなものならば, 充 分低温では並進対称性を失って結晶化するとわれわれは信じている.<sup>401</sup> 結晶はもちろん並進 対称性を持たない. 結晶格子をそれ自体に重ねるような対称操作は 3 次元空間をそれ自体に 重ねる対称操作の特別なものなので, 結晶化は対称性の自発的破れの例である.

2次元 Ising モデルの場合とは対照的に、今の場合の対称群は連続群である. つまり、いかなる3次元ベクトル *a* やいかなる角度の回転も連続的に許されている. 自発的対称性が破れる場合本当に興味深い現象は破れる対称性がこのように連続的な場合である.

スピンが連続的な値をとりうる例として普通の磁性体のモデルである Heisenberg モデル

 $^{399}Z_2$ 群.

<sup>401</sup>すでに触れたようにこれを証明できてはいない.

<sup>&</sup>lt;sup>400</sup>系は有限なのだから壁をどうしてくれる,と諸君は言うかもしれない. 巨大な系を扱うので壁から充分遠い 有限部分を観測するかぎり境界はないに等しいのである. あるいはもっとすっきりしたければ周期的境界条件 を\_\_\_\_

を考えよう (図 34.2). 外場のないとき、このモデルは次のハミルトニアンで定義される:

$$H = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \boldsymbol{s}_i \cdot \boldsymbol{s}_j. \tag{34.2}$$

スピン $s_i$ をどれも一斉に同じだけ回転させて方向を変えてもそれらの内積は不変だからこの ハミルトニアンはスピン空間での回転について完全に対称である.<sup>402</sup> 秩序のない相 (常磁性 相)では $\langle s \rangle = m = 0$ でありこの相はスピン回転不変である (ハミルトニアンと同じ対称性 を持つ). しかし,  $T_c$ より下の温度で強磁性相が現れるとき m はあるゼロでない一定のベク トルになる. この相はこのベクトルを軸とする二次元回転については不変に保たれるが, 軸 の向きを変えるような回転は対称操作として許容しない. 二次元回転群は三次元回転群の真 部分群でありここで生じたことは正真正銘の対称性の自滅である<sup>403</sup> (図 34.2).



図 34.2: 対称性の自滅は対称性の低下したいろいろな相を生み出す. それらを全部集めると全体としては系のハミルトニアンの対称性と同じ対称性を持つ.

ここで $T_c$ 以下でその磁化ベクトルが +z-方向を向いている Heisenberg モデルを考えよう. 眼の前にある一つのスピンを 90°回転して +x-方向を向くようにし固定する.何が起こるか? ひねられたスピンの回りのスピンは,エネルギー的に不安定になるのでもちろん居心地が悪 くなる.熱ゆらぎでこの居心地の悪さを是正しようとするのだが固定されたスピンはもちろ ん変化しないのでまわりのスピン達は向きを変えることになる.しかし,これは向きを変えた スピン達とそのまわりのスピン達の折り合いを悪くする.彼らも向きを少しは変える.こう して次第次第に x-方向に近い方向に向き直ったスピンの領域が広がっていくことになる.最 終的にはすべてのスピンが x-方向を向く.この新しい状態と元の状態とはまったく同じエネ ルギーを持っている (ハミルトニアンの対称性による!)ので,ここまで系が変化したあとで固 定していたスピンを放して自由に向きを変えられるようにしてもこの x-向きの状態は安定に 続くことになる.この過程の途中で何が起こったか見なければ,起こったことは磁石のまん中 (つまり局所)の磁気モーメントをひねると全体の磁気モーメントが回転したということであ る.局所の変更に全体が引きずられることを (一般化された)剛性とよぶ.<sup>404</sup> 今の例では,ス

<sup>&</sup>lt;sup>402</sup>O<sub>3</sub>-対称性を持つ. ただしスピンの空間での対称性であって実際の空間についての対称性ではない.

 $<sup>^{403}</sup>$ 統計力学では  $m{m}$  が異なった相は気相, 液相のようにまったく異なった相だと考える.

<sup>404</sup>この場合 '小さな部分' は外場 (われわれ) によって固定されている. このときはその効果が最終的には全体

ピンの回転対称性が破れているとスピンの回転操作に対して(結晶を回転しているのではない;格子の上に乗っているものを回転しているのである)ある意味の固さが現れたのである.

最もわれわれになじみ深い剛性は固体の固さである.もしも結晶の一端を押してずらすと それにしたがって他の端も同じだけずれる.流体でこういうことはできない.結晶では空間 の並進対称性が破れていてそのために並進操作について固さが見られるのである.

似たことは二次元 Ising モデルでも起こる. 十分な低温状態なら眼の前の一つのスピンを 反転するとやがて全体が反転する.<sup>405</sup> 対称性の低下はある種の固さを生みだすというのはき わめて一般的なことがわかる. しかし, この場合でも, 破れる対称性が連続的な操作に関係し ているときはほんの小さな摂動の効果さえ全体に波及するという意味で剛性という言葉によ りふさわしい.

連続的な対称性の破れた秩序相には、系の相互作用が短距離力的な場合、Nambu-Goldstone ボゾン (NG bosons) と呼ばれる励起が可能になる。それは秩序相に見られる集団的な波動運 動の量子で波長が長くなるに従って励起エネルギーがゼロに連続的に近づくようなものであ る (固体の中の音響フォノンのように).

対称性が破れてできた相は (図 34.2 参照) すべて同じエネルギーを持っている. お互いが ハミルトニアンを不変に保つ対称操作で移り変わることができるからだ. 3 次元の直方体を 考えその一軸 (*x*) に沿って次第に相が変わっていく状況を考える (図 34.3).



図 34.3: ある方向 (x-軸) に垂直な面内のスピンの向きがじわじわと変わっていく状況

このような変形に要するエネルギーを断面積あたりで見積もってみよう. エネルギーはス ピンの内積だから隣りあったスピンが小さな角度 $\theta$ ずれていると完全に平行な場合に較べて  $1 - \cos \theta$ つまり $\theta^2$ に比例しただけエネルギーが増える. dxだけx-軸に沿って離れるとスピ ンの角度が $d\theta$ だけ変わるとしよう. dxあたりのエネルギーの変化は $(d\theta)^2$ に比例するので端

に及ぶ (どんなに大きな有限領域もある時間待てば従う).しかし、どんなに大きな有限領域でもそこに加えた 変更を固定しなければやがてその有限域の状態は元の平衡状態へと戻っていく.この二つを混同しないように. <sup>405</sup>本当のことを言うと、Ising モデルではスピンの時間発展をどう決めるかハミルトニアンだけでは決まらな いが適当に平衡状態が定常になる Markov 過程でスピンを動かすと考えるのが普通である.

0から端 L までのエネルギー変化の総和は

$$(d\theta)^2 \frac{L}{dx} \simeq \int_0^L \frac{d\theta^2}{dx} = \int_0^L \left(\frac{d\theta}{dx}\right)^2 dx \tag{34.3}$$

と見積もることができる. ここで上式左辺の L/dx はスライスの数である. この式が意味す ることは角度の総変化量を $\theta$ とするときこのエネルギーは $\theta^2/L$  に比例するということだ. つ まり角度 (あるいはより一般的に変位)を連続的に変えられるとき長波長のゆらぎほど励起す るのに少しのエネルギーでよいということがわかる: Nambu-Goldstone ボゾンはこうして現 れる.

Heisenberg 強磁性体ではスピンの '歳差運動' はスピン波となりその量子がマグノンである. 結晶では単位胞の位置のずれによる振動が音響音波となって Nambu-Goldstone ボゾンは音響フォノンそのものである.

ただし,長波長極限で励起エネルギーがゼロに収束するような励起はクーロン力のような 長距離相互作用があるときには存在しえないことに注意.実際プラズマでこういうことが起 こる.+電荷を-電荷に相対的にずらしたとしよう(図34.4).これに要するエネルギーは長 波長にしても減らない(並行平板コンデンサを思いうかべるといい).



図 34.4: +と – の電荷がいくら離れても Coulomb エネルギーは減りはしない.

以上を表にまとめておこう.話さなかったが<sup>4</sup>Heの超流動も説明抜きでくわえてある.<sup>406</sup>

	固体	Heisenberg 強磁性	超流動
破れる対称性	3次元空間並進	スピン3次元回転	位相
秩序	3次元空間での周期性	強磁性	超流動
NG ボゾン	音響音波 (フォノン)	スピン波 (マグノン)	第二音波
剛性	剛性	強磁性	超流動性

系が有限ならば対称性の破れは生じない.<sup>407</sup>図34.2は次の困難を意味する:もしも分配関数をいつものとおり

$$Z = \sum e^{-\beta H} \tag{34.4}$$

<sup>&</sup>lt;sup>406</sup>今日のテーマについては P. W. Anderson, *Basic Notions of Condensed Matter Physics* (Westview Press 1984, 1997), Chapter 2 を強く薦める.

<sup>&</sup>lt;sup>407</sup>実際的な述べ方をすると、系の大きさが有限ならば対称性の破れた特定の状態の寿命に限りがある.たとえば、きわめて小さな結晶では、熱ゆらぎが自発的な結晶軸の付け替えを可能にする.もちろん結晶が非常に小さいということでもないかぎりこういうことは滅多に起こらない.熱力学的極限での系の振る舞いと実際の系の振る舞いの一致はほぼ完璧になる.数学的に話をすっきりさせるためには熱力学的極限をとるのである.

と計算すると、この和はすべての可能なミクロ状態にわたって取るのだから、その結果得られた Z あるいは自由エネルギーは完全に対称である、それはハミルトニアンを不変に保つ対称操作の下で不変である. 和が有限である限りこの結論を逃れるすべはない. ところが熱力学的極限をきちんと定義すれば熱力学的極限は対称性の破れのある場合は極限が一義的でなくなるのだ.

数学としては極限が一義的でないというところで話を終わっていいが,実際にはどれか一 つの相が実現するのである.現実の世界でこれはどう選ばれるのだろうか? これはしばしば きわめて小さな外的な影響や,そういうものがまったくない場合でも熱ゆらぎが与える(相変 化が進行する際の)偶然的な初期条件で決定される.ある特定の相の分配関数を計算するに は秩序変数をある相のものに一致させるような弱い外場(秩序変数と共役な示強変数である) をハミルトニアンに加えておいてすべての計算が終わって熱力学的極限がえられたあとでこ の外場をゼロに持っていくという方法がとられる.つまり対称性の自発的な破れは熱力学的 極限と秩序変数に共役な外場ゼロの極限の順序の交換ができないということなのだ.

# 第35講 一次相転移

### まとめ

\* 一次相転移はいかに実現されるか.

\* 相変化があっても統計力学のアンサンブルの等価性は成立する. つまり, 系の熱力学を知りたいときいつでも都合のいい分配関数を使っていい.

キーワード

準安定状態,不安定状態,核生成,スピノーダル分解

これだけは

\* 分岐図を使えるようになること

\* E はいつでも一階連続微分可能であることをはっきり認識すること.

\* アンサンブルの等価性の説明ができること. 相変化があると多少余計な説明が必要だがそれもわかっておくこと.

二次相転移は、いってみれば、秩序が相変化ぎりぎりまで残る場合だった.もしも相の秩 序がかなり大きな状態なのにその自由エネルギーが秩序のない相の自由エネルギーよりも大 きくなるならば相変化で突然秩序が消えることになる.これが一次相転移である.

液晶を例にとると、系の秩序化と体積の変化とが結びついていて等方的液体とネマティック液晶の間の相変化は(弱い)一次相変化である.すでに説明したが、液晶は細長い分子の集まりで、温度が高ければそれらはてんでに勝手な方向を向いている.しかし、温度が充分低ければ分子の軸が揃った相、ネマティック液晶相、が平衡状態である.液晶相の温度を上げていくと熱運動のために分子間間隔が少し大きくなり分子はいろんな方向をむきやすくなる.そうすると分子間の相互作用は揃っているときよりも弱くなりこれは体積の増加を助けもちろんそれは分子の方向の乱雑化に有利に働く.このように系の秩序は少しの温度の上昇にも持ちこたえられなくなる.一次相転移がおこりそうなことがこれからわかる.

この場合体積変化がないならば系の秩序はより高温まで持ち堪え(つまり,より秩序の小 さな状態も安定に存在し)ずっと二次相転移に近くなると考えられる.

上の観察が荒唐無稽でないことを平均場近似の範囲で見ておこう. Ising 磁性体のモデル でスピンあたりの磁化 m (つまり秩序変数) が小さくなったとき (32.23) に現れている結合定 数 J も図 35.1 にあるように小さくなるとする. 何が起こるか?

420



図 35.1: 秩序に依存した結合定数は一次相転移を引き起こしうる: 秩序変数が小さくなったとき結合定数も 小さくなると秩序の加速度的低下が起こる.

ここで正方格子の上の一番簡単な平均場近似を復習しておこう. 出発点は

$$\langle s_0 \rangle = \langle \tanh[\beta J(s_1 + s_2 + s_3 + s_4)] \rangle \tag{35.1}$$

だった. これから近似として平均操作を tanh 関数の中で実行することにして

$$m = \tanh 4\beta Jm,\tag{35.2}$$

つまり解かなければいけない方程式(平均場の整合方程式)

$$x = 4\beta J \tanh x \tag{35.3}$$

が出てきた. ここで定数 J を図 35.1 に描かれている J つまり J(x) で置きかえる:

$$x = 4\beta J(x) \tanh x. \tag{35.4}$$

これが整合方程式のグラフ的解法をどう変えうるか図 35.2 に説明してある.



図 35.2: m-依存結合定数の導入: Jを J(x) で置きかえることは左図を右図に変更することに相当する.

この系で温度を下げるとどうなるか.  $\beta$  が大きくなるに従って,図 35.2 の中の曲線の傾きは 次第に急になっていきやがてある温度  $T = T_b$  で対角線と三点で接するようになり、ついには 5ヶ所で対角線と交差するようになる (図 35.3). つまり、 $T_b$  で新たな固定点が現れる.

解の安定性は分岐図 35.4 から読み取れる. T<sub>b</sub>より低温では m がゼロでない分枝がある.



図 35.3: 一次相転移は T<sub>b</sub>より少し低い温度で起こる. どこで起こるか決めるには Maxwell の規則に相当する ものが必要である.

ヒステリシス (たとえば過冷却)の可能性も見てとれる. 平衡相転移 (あるいは相の共存) は二つ (以上)の分枝が (局所的に)安定に存在する温度域 (*T<sub>b</sub>* と *T<sub>X</sub>* の間)のどこかで起こる. それがどの温度で起こるかを決めるには Maxwellの規則のようなものが必要である.



図 35.4: 一次相転移が生じうるモデルの分岐図. 垂直方向の矢印は各温度で m の固定点に摂動をかけたとき それが戻っていく方向を示す. 固定点の安定性は分岐が起こるごとに '安定性の交代' が起こることから直ちに 見てとれる. どの温度で実際に平衡相転移 (垂直の太線) が生じるかはこの図から決めることはできず, Maxwell の規則のようなものが必要である.

図 35.4 で緑の曲線は、その解に小さな摂動を加えても摂動の効果が消えるという意味での、 安定な解を示し、赤い曲線は、摂動は '暴走'を引き起こすという意味で、不安定な解を示す.  $T_b$ よりも高温の時は疑問の余地なく m = 0 という無秩序状態が平衡相である. また、 $T_X$  以 下では秩序相 (つまり  $m \neq 0$  の相) が文句なしの平衡状態である.  $T_b$  と  $T_X$  の間では状況は 込みいっているように見える. 熱力学的には m = 0 の分枝から  $m \neq 0$  の分枝への転移がこ の温度域で生じなくてはならない. 事情は van der Waals 気体の場合とまったく並行である; Maxwell の規則に対応するルールが必要である.<sup>408</sup>  $T_X$  側からゆっくりと (準静的に!) 温度を 上げていくとこの太線の所で秩序が突然なくなる.

もしも系を急冷すると一次相転移点より低温側の緑色の分枝に系はあり続ける可能性が ある.この状態は過冷却された無秩序状態であり準安定状態である:それは小さな摂動に対 しては安定であるが本当に大域的に安定なわけではない(大域的には秩序相の方が安定であ

<sup>&</sup>lt;sup>408</sup>そのためには平均場近似での自由エネルギーを考えなくてはいけない. van der Waals 気体の場合はエントロピーも内部エネルギーもすでに考えたから自由エネルギーの式を容易に書ける. この式を使ってもう一度 Maxwell の関係を見直すのもいいかもしれない.

る). 逆に,低温側の秩序相を急速に温めると図の上の方にある緑の分枝にそって一次相転移 点を超えて高温側に系の状態が変化しうる. これは加熱された準安定な秩序状態である.

もしも本当に急激に系を冷却すれば系を無秩序なまま T<sub>X</sub>よりも低温に持ってくることが可能である.このとき無秩序状態は不安定であるから急激な秩序化が生じる.

相の秩序化がどのように進行するかという問題は純粋に統計力学的にも面白いし,また物 質工学的にも面白い.秩序化の動力学をコントロールしたり途中でとめたりすることでさま ざまなテクスチャを作ることができる.準安定状態が秩序化するときには無秩序相の大海の 中にはじめ星のように秩序相のタネが発生しそこから秩序相が生長していく.このタネの発 生が核生成でありこれが律速過程である.ひとたび核ができればその後の生長は通常急激で ある.

もしも急激な冷却によって無秩序状態がその不安定状態へともたらされると直ちに秩序相 が到るところに現れ始める.しかし,たいていの場合秩序相は一つではないので(上の分岐図 の例でさえ上の分枝と下の分枝二つがある)はじめにはそれぞれの秩序相のきわめて細かい モザイク状態が現れる.それぞれ異なった秩序相は自分と同じ状態を広げようとしのぎを削 り結果として全体が秩序化するには多くの場合時間がかかることになる.<sup>409</sup>

相変化は温度 T が一定でもたとえば圧力を変えることによって引き起こすことができる. このような相転移も磁性体のモデルで理解できる.圧力に相当するものが磁場になる.

*T<sub>c</sub>*以下で2次元 Ising モデルは上向き相か下向き相にある. もしも小さな磁場をかけると 一方の相のスピンはすこし安定化されもう一方はすこし不安定化する. これは一方の相はも はや平衡状態でないということだ(準安定ではある). この外場によって引き起こされる相変 化を平均場理論で考えてみよう. ゆらぎは重要でないからこれからする議論はかなり信頼で きる. ここでは *J* は一定とする. 平均場の整合方程式(32.22), つまり

$$m = \tanh(2d\beta Jm + \beta h). \tag{35.5}$$

を考える.  $2d\beta J$  をかけて  $\beta h$  を加えると

$$2d\beta Jm + \beta h = 2d\beta J \tanh(2d\beta Jm + \beta h) + \beta h \tag{35.6}$$

つまり,

$$x - \beta h = 2d\beta J \tanh x \tag{35.7}$$

を考えるといい. これはグラフを使って解くことができる (図 35.5, これに対応した分岐図が 図 35.6):

<sup>&</sup>lt;sup>409</sup>合金などの場合はこの過程はスピノーダル分解 (spinodal decomposition) といわれる.



図 35.5: h を減らすことが A → F 対応している. もしも磁場が正の側に大きければ (A) 上向き相 (上の分枝) が安定である. A と B の間では h を減らしても何も変わったことは起こらない. B を越えてさらに h を減らしていくと準安定な下向き相が可能になる (下の分枝の白丸). 同時にカケ印でしめされた不安定相も可能になる. さらに h を減らしていくと準安定な下向き相が安定相になり (黒丸) 同時に上向き相が準安定相になる. 図 35.6 の分岐図 (左) 参照.



図 35.6: (35.7)の分岐図. 緑色の曲線は局所的に安定な状態を示す; 熱力学的な安定あるいは準安定相に相当 する. 赤い曲線は不安定相である.

図 35.5 の A → F は,  $T < T_c$  において, 上向き相を大きく安定化する磁場を次第に弱めや がて反転させるときに何が起こるかを示している. これに対応した分岐図が図 35.6 左である. B よりも磁場を弱めると下向き相が準安定なる (つまり, 下向き相の領域が大きければかな り長い間それはあり続けることができる). h = 0 で二相の安定性の交代が生じることは直感 的に明らかだろう. h をさらに減らすと (つまり, 逆向きに大きくしていくと) E で上向き相 は安定には存在しえなくなる, つまりそこに無理矢理 (たとえば磁場を急に反転して) 持って くればあっという間にスピンは反転する.<sup>410</sup>

ここで説明した話は一次相転移で跳びを示す密度の共役変数を変化させるときに一般的に 通用する話である.図31.8と同様にして気液相変化(あるいは二成分液体の相分離)の場合に 圧力を変える際に(あるいは化学ポテンシャルを変える際に)何が生じるか理解することがで きる.

<sup>&</sup>lt;sup>410</sup>合金などの場合にはものの量が保存されるからあっという間に変化することはできないので不安定化した 状態が不安定相としてしばらく観察できる.

熱統計力学の入門コースを締めくくるにあたって 'アンサンブルの等価性'---熱力学量を計 算するにはどんなアンサンブルを使ってもいい---をもう一度ふり返っておこう.

この一連の講義では巨視系の平衡状態の最も基本的記述はその熱力学座標による記述で あることを強調した.熱力学座標の関数としてのエントロピーが平衡系の最も完全な熱力学 的記述を提供する.言いかえると、内部エネルギーをエントロピーと仕事座標の関数として  $E = E(S, V, \cdots)$ のように知っているならば、この系の完全な熱力学的記述を持っているとい うことだ.こう話してくると、たとえば Helmholtz の自由エネルギー A を知っているだけで はエントロピーを内部エネルギーと仕事座標の関数としてS = S(E, X)のように完全にはえ られないのではないかと思うかも知れない.しかし、実際に A を知っていれば熱力学空間上 で完全に E を知ることができるのである.もしも A が微分可能なら Gibbs-Helmholtz の関 係で E がわかるが、微分可能性は要らない.<sup>411</sup>

だが、熱力学座標は特権的な座標系だからそれ以外の変数に頼った自由エネルギーによる記述では何かが失われているに違いない. その通りなのだが、これをはっきりと見るために、熱力学座標を使った記述  $E = E(S, V, \cdots)$ から共役示量変数を使った記述 (たとえば  $A = A(T, V, \cdots)$ )で何が保存され何が失われるかを見ておこう.

相変化は内部エネルギー  $E = E(S, V, \dots)$  で見るとその傾きの変化がなめらかでなくなる ことにあらわれる. ここで 'なめらかでなくなる' とは正則でなくなることであるが、一次相 転移ならば傾きの変化が微分可能でなくなる. 凸関数は連続だから E に跳びはない. さらに Gibbs の関係

$$dE = TdS - PdV + xdX + \cdots$$
(35.8)

から微分係数も連続でなくてはならない(相が共存するときは示強変数が一致したことを思いだそう). しかし, 高階の微係数は存在するとは限らない.

一階連続微分可能な凸関数が二階微分可能性を失うと何が起こるか?仕事座標は一定に保って *E* を *S* のみの関数として考えよう.ここでこのようなことが生じる点は孤立した点であるとする.

図 35.7 は *E* を *S* の関数として描いている. 傾きは温度 *T* だ. 二階微分に何か起こるということは温度のエントロピーによる微分に何かが起こるということだ. つまり, 定積比熱に何か異常が起こるということである.

図の (A) では相 I と相 II が a で同じ熱力学密度の値を持つから, この二相が共存すること はない. これに対して, 図の (B) では相 I と相 II が温度 T (= a と b の間の傾き) で共存する. これら二相は一般に異なった熱力学的密度を持つ. (B) では一次相転移が生じている. (A) が 二次相転移であるかどうかはこの図からはわからない.

<sup>&</sup>lt;sup>411</sup>ずっと前に見たように - A の凸性のみがいる.



図 35.7: 二階微分可能性が失われると.... (A) では一点 a でだけ二階微分に問題が生じる. (B) では二点 a と b で二階微分可能でなくなっているが、その間では傾きが一定である、つまり温度が一定である.

上の議論に出てきた一定温度での二相共存をもう少しよく理解するには、その一つの変数 が温度であるような熱力学ポテンシャルを使うと都合がいい. そこで Helmholtz の自由エネル ギーを使おう. これは内部エネルギーをエントロピーに関して Legendre 変換することでえら れる. だいぶ前に Legendre 変換の幾何学的意味を説明した (第10 講付録).  $A = \min_S[E-ST]$ であること知っている. これを凸解析で標準的な形に書き直すと  $-A = \max_S[ST - E]$  (つま り  $E^* = -A$ ) となる. したがって、よく知っているように自由エネルギーは温度の関数とし て上に凸な関数である (図 35.8 では凸関数 -Aが描いてある).



図 35.8:  $E \in A$  (あるいは数学的にはより正統な表現をすれば -A) に変換する Legendre 変換. 左は図 35.7 (B) と同じで  $E \in S$  の連続微分可能な関数として描いている. E は a と b の間で直線でその傾きは a での左微分, b での右微分に一致する. 相 I は a より左側 (低温側) であり, 相 II は b より右側 (高温側) である. 直線部分は二相共存部分である. 直線部分の傾きが共存温度  $T_p$  であり, 右に描いてある自由エネルギーの折れ曲がり 点 p の温度である.

ー次相転移が起こって二相が共存するならば内部エネルギーには直線部分が現れる. これ は Legendre 変換 (図 35.8) で一点に写像される. これからわかるように, 二相が共存すると きは, 熱力学座標で区別できる熱力学状態 (直感的にいうと二相の存在量比で区別できる状 態) はすべて同一視されて一点に Legendre 変換されてしまう. したがって, 自由エネルギー を知っていても, もと相 I がどのくらいあったかなどという情報はまったく失われる. しか し 図 35.8 の右のグラフから熱力学座標の関数としての内部エネルギーが完璧に復元できる ことに注目.  $E^{**} = E$  だったから  $E = \max_T[ST - (-A)]$  である. これが相変化があろうと もアンサンブルの等価性が成り立ち続けるということの意味である. ある特定の熱力学ポテ ンシャルを計算したいなら, いかなる統計集団を使ってもいい. 何かある熱力学ポテンシャ ルを計算すれば, あとは熱力学が面倒を見てくれるのである.