# 統計力学C 第3回講義録：古典統計力学の基礎とボルツマン分布

### 1.2 前回の質問への回答

#### 1.2.1 「なぜ統計分布関数を積分するときに が必要か」

これはマクスウェル分布の場合、ポテンシャルがゼロで一様な環境にある理想気体分子の分布関数を求めていたため、分布関数が位置 に依存しないかのように記述されていましたが、本来の統計分布関数は位置 と速度 (または運動量 ) の関数 として定義されます。力学的状態を完全に指定するには、座標と速度（または運動量）の両方が必要だからです。

全粒子数 を求めるためには、この分布関数を全ての可能な位置空間と速度空間（あるいは運動量空間）にわたって積分する必要があります。

マクスウェル分布の導出では、ポテンシャルが に依存しないため、 は の形になります。この場合、 に関する積分は、単純に系の体積 を与えることになります。

したがって、 による積分項は、分布関数の定義から必然的に出てくるものなのです。

## 3. 古典統計力学の基礎

ここから、古典統計力学の基礎について、より一般的な観点から議論を進めていきましょう。任意のポテンシャル中を運動する理想気体分子の従う統計分布関数を、統計論的な手法で導出することを目指します。

### 3.1 系の条件設定

まず、解析対象とする系の条件を明確にしておきます。

\* **粒子数** : 個の分子が存在します。

\* **体積** : 分子たちは体積 の箱の中に閉じ込められているとします。

\* **ポテンシャル** : 箱の中には一様ではないポテンシャル が存在しても構いません。

\* **理想気体**: 分子間の相互作用は無視します。これは、系の全エネルギーが個々の分子のエネルギーの単純な和で表されることを意味します。

ここで は 番目の分子の力学的エネルギーです。

\* **分子の力学的エネルギー**: 各分子の力学的エネルギーは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和で表されます。

\* **運動量による記述**: 今後、速度 の代わりに運動量 を用いて議論を進めます。これにより、分子の力学的エネルギーは次のように書けます。

運動量を用いるのは、後に解析力学との整合性を取るためであり、物理学においてより基本的な記述となるためです。

**補足: 分子間のエネルギーのやり取りについて** 理想気体では分子間の相互作用を無視しますが、統計的な平衡状態を議論するためには、分子間でエネルギーのやり取りが**可能である**という前提を置きます。もしエネルギーのやり取りが全くない場合、初期状態のエネルギー分布が時間変化せず、平衡状態に到達しないため、統計力学の議論が成立しなくなります。

### 3.2 位相空間

系の物理的状態を記述するために、「位相空間」という概念を導入します。

#### 3.2.1 力学的状態の記述と位相空間

N個の粒子の集合（系）がある時刻においてある物理的な状態にあることを完全に指定するためには、各粒子の座標 と運動量 の組を全て指定する必要があります。

このN個の粒子の全ての座標と運動量を軸に持つ仮想的な空間を**位相空間 (Phase Space)** と呼びます。 N個の粒子それぞれが3つの座標成分と3つの運動量成分を持つため、N粒子系の位相空間は 次元空間となります。位相空間中の1点 は、N粒子系の特定の一つの力学的状態を完全に表します。位相空間中の異なる点は、異なる力学的状態に対応します。

コラム：運動方程式が２時微分方程式であることから、６N自由度で系の状態を決められることを説明

#### 3.2.2 μ空間とΓ空間

位相空間は、対象とする系に応じて「μ空間」と「Γ空間」に区別する方が議論が明確になります。

* **μ空間 (mu-space)**: 1つの粒子の力学的状態を記述する位相空間です。1つの粒子は座標 と運動量 で記述されるため、μ空間は6次元空間となります。あるN粒子系の状態をμ空間で表す場合、N個の粒子の状態をそれぞれμ空間中のN個の点で表すことになります。
* **Γ空間 (gamma-space)**: N個全ての粒子の力学的状態を記述する位相空間です。前述の通り、 次元空間となります。Γ空間中の1点 は、N粒子系全体の特定の力学的状態を完全に表します。

**例: 1次元調和振動子** 1次元で運動する質量 の粒子が、ばね定数 のばねにつながれた調和振動子の例を考えてみましょう。ハミルトニアン（全エネルギー）は、

と書けます。ここで は位置、 は運動量です。 運動方程式を解くと、、 となります。 この と を位相空間（ここでは の2次元空間）にプロットすると、エネルギーが一定である等エネルギー面上に軌跡を描きます。調和振動子の場合、この軌跡は楕円となります。初期条件（振幅 と初期位相 ）が異なれば、異なる楕円軌道を描きますが、それらの軌跡の集合は位相空間を埋め尽くします。

### 補足 解析力学との関係

運動量と座標を独立変数として扱う位相空間の概念は、18世紀後半から19世紀にかけて発展した解析力学の枠組みから自然に導かれます。ニュートンの運動方程式をより一般的かつ抽象的に再構築したのが解析力学です。

#### 3.3.1 ラグランジュ形式

解析力学の1つの形式であるラグランジュ形式では、系の運動をラグランジアン を用いて記述します。ラグランジアンは、一般化座標 と一般化速度 の関数として、運動エネルギー とポテンシャルエネルギー の差として定義されます。

ここで、一般化座標 はデカルト座標に限らず、系の位置を記述する任意の座標系（例えば極座標など）を表します。オイラー・ラグランジュ方程式

を解くことで、系の運動方程式が得られます。このとき、一般化速度 に共役な一般化運動量 は

と定義されます。ラグランジアンの対称性（ネーターの定理）からは、エネルギー保存則、運動量保存則、角運動量保存則といった重要な保存則が導出されます。

#### 3.3.2 ハミルトン形式

もう1つの形式であるハミルトン形式では、ラグランジアンのルジャンドル変換によってハミルトニアン を定義します。ハミルトニアンは一般化座標 と一般化運動量 の関数であり、系の全エネルギーを表します。

これはデカルト座標で計算すると、単に となり、全エネルギーに他なりません。ハミルトンの正準運動方程式

を解くことで、系の時間発展が記述されます。このハミルトン形式において、座標 と運動量 は完全に独立した変数として扱われ、このことが位相空間の概念の基礎となっています。また、量子力学のシュレーディンガー方程式は、このハミルトニアンを演算子として置き換えることで導かれるため、ハミルトン形式は古典力学と量子力学を結びつける重要な役割を果たします。

### 3.4 小正準集団と等確率の原理

#### 3.4.1 小正準集団 (Microcanonical Ensemble)

統計力学では、特定の条件を満たす多数の系の集まりを**統計集団 (Statistical Ensemble)** と呼びます。その一つが**小正準集団**です。 小正準集団とは、以下の条件を満たす孤立した系の集まりを指します。

\* **粒子数 が一定**

\* **体積 が一定**

\* **全エネルギー が一定**

ここで「エネルギー一定 」というのは、厳密に一つの値 ではなく、 から の非常に狭いエネルギー範囲内にある系を指します。 は に比べて十分小さいとします。このエネルギー幅がないと、位相空間における体積がゼロになってしまい、存在確率もゼロになってしまうためです。この考え方は、Γ空間における等エネルギー面（超球面）の表面に近い、ごく薄い殻を考えることに対応します。

#### 3.4.2 時間平均とアンサンブル平均、エルゴード仮説

私たちが実際に測定する物理量（例えば誘電率や導電率など）は、ある一定の時間にわたって測定される**時間平均**です。一方、統計力学では、ニュートンの運動方程式を個々の粒子について追跡することを諦め、その代わりに、取り得る全ての力学的状態（ミクロ状態）を数え上げ、その平均値である**アンサンブル平均（集団平均）**を求めます。

この時間平均とアンサンブル平均が一致する、ということが統計力学の最も重要な仮定となります。この仮定は、**エルゴード仮説 (Ergodic Hypothesis)** や**等確率（等重率）の原理 (Principle of Equal A Priori Probability)** として導入されます。

* **エルゴード仮説**: 十分に長い時間の運動により、位相空間における系の軌跡は、すべての等エネルギー状態の近傍を一様の確率で通過するという仮説です。つまり、系は最終的に可能な全てのミクロ状態を訪れる、という考え方です。この仮説が成り立てば、長時間にわたる一つの系の挙動は、多数の系の瞬間の平均と等価であると言えます。 **歴史的背景:** エルゴード仮説は、19世紀末にボルツマンが導入した概念で、統計力学の正当化において重要な役割を果たしました。しかし、その厳密な証明は非常に困難であり、一般的な系についてはまだ完全には証明されていません。数学的には特定の条件下の系でのみ証明されていますが、多くの物理系において統計力学の結果が実験とよく一致することから、その妥当性は認められています。
* **等確率（等重率）の原理**: 孤立した平衡状態の系について、位相空間で一定のエネルギー幅 で同じ体積を占める微小状態は、どれも等しい確率で現れるという原理です。これは、特定のエネルギーを持つ系において、可能な全てのミクロ状態は等しく起こりうる、という考え方に基づいています。この原理は、リウビルの定理（位相空間の微小体積は時間発展で保存される）と密接に関連しており、統計力学における確率の基礎となります。この講義では、この等確率の原理を積極的に用いて、ボルツマン分布を導出していきます。

これら２つの原理はわかりにくく、成立するかどうかは自明ではありませんが、これは、古典統計力学が物理理論として不完全な段階にあることを反映しての不明瞭さといえるかもしれません。**エルゴード仮説**は、古典統計力学の根幹をなす仮定ですが、量子統計力学では不要になります。また、古典統計力学の等確率の原理もわかりにくいのですが、量子統計力学では「すべての固有状態は等確率で出現する」という、非常に単純な原理になります。

## 4. ボルツマン分布の導出

ここからは、等確率の原理を用いて、N個の粒子の集合が従う統計分布関数、すなわちボルツマン分布を導出していきます。

### 4.1 N個の粒子の配置数 (微視的状態の数)

N個の振動子がある系を考えます。各振動子の力学的状態はμ空間中の1点で表されます。このμ空間を、非常に小さいが有限の体積 を持つ多数の「細胞（セル）」に分割します。この細胞は、エネルギーがほぼ一定と見なせるほど十分に小さいとします。それぞれの細胞には、順番に1, 2, 3, … と番号を付けていきます。

いま、全N個の粒子について考えます。

\* 1番目の細胞には 個の粒子が、 \* 2番目の細胞には 個の粒子が、 \* … \* 番目の細胞には 個の粒子が入っているとします。

ここで、全粒子数 は という制約があります。 このような粒子の配置、つまり の組み合わせのことを**配置 (Configuration)** と呼び、この配置が実現する微視的状態の数を**配置数**  と呼びます。

個の異なる粒子を、1番目の細胞に 個、2番目の細胞に 個、…、 番目の細胞に 個割り振る場合の数は、組み合わせ論でよく知られた多項係数で与えられます。

この配置数 は、その配置が現れる確率に比例すると考えられます。等確率の原理に基づけば、この が最大となる配置が、実際に平衡状態において最も観測されやすい（安定な）配置である、と仮定します。なぜなら、Nが非常に大きい（例えば10個）場合、Wが最大となる配置以外の状態が現れる確率は急激にゼロに近づくことが数学的に証明できるからです。

### 4.2 スターリングの公式 (Stirling’s Approximation)

配置数 の式は階乗を含んでおり、特に や が非常に大きい場合には直接計算することが困難です。そこで、対数を取ってから近似を行います。

ここで、大きな数の階乗の対数を近似する**スターリングの公式**を用います。 が非常に大きいとき、 は以下の積分で近似できます。

この積分を実行すると、

が十分に大きければ、 の項は無視できます。したがって、スターリングの公式は、

と書けます。

この公式を の式に適用すると、

ここで、制約条件 を用いると、右辺の と が打ち消し合います。

これが、配置数 の対数を近似した式となります。

### 4.3 ラグランジュの未定乗数法による最大確率の分布の導出

次に、この を最大にする の組み合わせを求めます。この問題は、いくつかの制約条件のもとで関数を最大化する問題であり、**ラグランジュの未定乗数法 (Lagrange Multipliers Method)** を用いることで簡潔に解くことができます。

制約条件は以下の2つです。

1. **全粒子数保存の法則**: 細胞に入っている粒子数の合計は、全粒子数 に等しい。

2. **全エネルギー保存の法則**: 各細胞の粒子が持つエネルギーの合計は、系の全エネルギー に等しい。

ここで は 番目の細胞に属する粒子が持つエネルギーです（細胞が十分に小さいため、細胞内の粒子は全て同じエネルギーを持つと仮定します）。

ラグランジュの未定乗数法では、最大化したい関数 と制約条件 を用いて、新たなラグランジュ関数 を定義します。

ここで と はラグランジュの未定乗数と呼ばれる定数です。 を代入し、制約条件も展開すると、

このラグランジュ関数 を、各 について偏微分し、それがゼロになる条件を求めます。

この式を について解くと、

ここで は定数ですので、これを とおくと、

これが、最も確率的に現れやすい粒子数の配置を与える式です。

### 4.4 定数の決定とボルツマン分布

残る課題は、未定乗数 と 、そして定数 を具体的に決定することです。 定数 は、全粒子数 の制約条件から決定できます。

ここで導入された は、**分配関数 (Partition Function)** と呼ばれる非常に重要な量です。

分配関数 を用いると、定数 は となります。これを の式に代入すると、

この式が**ボルツマン分布 (Boltzmann Distribution)** です。これは、エネルギー を持つ微視的状態にある粒子の数が、そのエネルギーの指数関数に比例するということを示しています。

#### 4.4.1 の決定

未定乗数 は、既に導出済みのマクスウェル分布との比較によって決定されます。マクスウェル分布は、ポテンシャルがゼロ の理想気体の場合の速度分布関数でした。このとき、粒子エネルギーは運動エネルギーのみ です。ボルツマン分布はマクスウェル分布を包含する、より一般的な分布であるため、この条件で両者が一致しなければなりません。

マクスウェル分布では、速度の二乗 の係数として が現れました。これをボルツマン分布の と比較すると、 なので、

となります。マクスウェル分布の係数と比較することで、

と決定されます。ここで はボルツマン定数、 は絶対温度です。

最終的なボルツマン分布の形は次のようになります。

これは、任意のポテンシャル の中を運動する理想気体分子の集団が、熱平衡状態において従う統計分布関数です。特に、 の項は**ボルツマン因子 (Boltzmann Factor)** と呼ばれ、統計力学において中心的な役割を担います。分配関数 は、ボルツマン因子の和であり、系の取りうる全てのミクロ状態の重みを合計したものです。量子統計力学においては、これを「状態和」と呼ぶこともあります。

## 5. 分配関数の利便性

分配関数 は単なる正規化定数ではなく、系の様々な熱力学量を計算するための非常に強力なツールです。分配関数が一度計算できれば、そこから内部エネルギー、ヘルムホルツ自由エネルギー、エントロピーといった物理量を簡単な微分操作で導出することができます。

### 5.1 内部エネルギー (期待値)

系の全内部エネルギー （またはエネルギーの期待値 ）は、各状態のエネルギー を で重み付けして合計することで得られます。

一方、分配関数 の対数 を で微分すると、

この結果を先の内部エネルギーの式と比較すると、

となります。さらに、 の関係を用いると、

これは、分配関数を計算しておけば、簡単な微分操作で内部エネルギーが求まることを示しています。このテクニックは、指数関数を含む積分の計算において非常に頻繁に用いられます。

### 5.2 ヘルムホルツ自由エネルギー

熱力学では、系の内部エネルギー 、温度 、エントロピー の関係から、ヘルムホルツ自由エネルギー が と定義されます。また、ギブス-ヘルムホルツの式と呼ばれる熱力学の関係式があります。

この式と、先ほど導出した内部エネルギーの式 を比較すると、

両辺を で積分すると、

積分定数 は通常ゼロとみなされます。したがって、ヘルムホルツ自由エネルギーは分配関数を用いて次のように表されます。

この関係式は非常に重要であり、分配関数 を計算することが、ヘルムホルツ自由エネルギーをはじめとする様々な熱力学量を導出する上での第一歩となります。

### 5.3 ボルツマンの原理とエントロピー

エントロピー は、熱力学では熱の移動方向を温度関数を使って定義する巨視的な量として導入されました。しかし、統計力学は、**ボルツマンの原理** によって巨視的なエントロピーを微視的状態の数（配置数 ）に結びつけます。この関係式を導出してみましょう。 の式に、ボルツマン分布 を代入します。 まず、 ですので、

これを の式に代入すると、

ここで、 と （内部エネルギー）、そして の関係を用いると、 と書けます。

熱力学の関係式 から、 です。

したがって、

というボルツマンの原理が導出されました。この関係式は、微視的な状態の数 が多いほどエントロピー が大きい、すなわち系の「乱雑さ」が大きいほどエントロピーが大きいという、エントロピーの微視的な意味を明確に示しています。これは統計力学の最も重要な成果の一つと言えるでしょう。

## 6. 単原子分子理想気体への応用

ボルツマン分布と分配関数の理論を用いて、具体的な系の熱力学量を計算してみましょう。ここでは、単原子分子理想気体を例に取ります。

### 6.1 1分子の分配関数

単原子分子理想気体の場合、1分子のエネルギーは運動エネルギーのみであり、ポテンシャルエネルギー です。

1分子の分配関数 を計算します。ここで、和 は連続的な運動量と位置の空間での積分に置き換えられます。古典統計力学では、位相空間の微小体積 を量子論的な最小体積 で割る（あるいは適切な定数 で割る）ことで、状態数をカウントします。

位置空間の積分は系の体積 を与えます。

運動量空間の積分は、ガウス積分の形をしています。

したがって、1分子あたりの分配関数は、

となります。ここで はプランク定数です。

### 6.2 全分配関数とヘルムホルツ自由エネルギー（修正前）

個の独立な粒子の系の全分配関数は、それぞれの粒子の分配関数の積で表されます。

これを用いて、系のヘルムホルツ自由エネルギー を計算します。

このヘルムホルツ自由エネルギーを体積 で微分すると、圧力 が得られます（熱力学の関係式 ）。

これは、熱力学でよく知られた**理想気体の状態方程式**です。統計力学的な導出から、巨視的な熱力学法則が再現されることが確認できました。

### 6.3 内部エネルギーとエネルギー等分配則

先ほどの内部エネルギーの式 を使って計算します。 これを を用いて と書き換え、 で微分します。

したがって、1分子あたりの平均エネルギー は、

N分子系全体の内部エネルギー は、

となります。

この結果は、**エネルギー等分配則 (Equipartition Theorem)** の典型的な例です。単原子分子理想気体は、3つの並進運動の自由度（ 方向の運動）を持ちます。それぞれの自由度に対応する運動エネルギーの平均値は、

となります。これは、古典統計力学において、二次形式の自由度（例えば運動エネルギーの や振動エネルギーの ）には、それぞれ平均して のエネルギーが分配されるという重要な法則です。この法則は、並進運動だけでなく、回転運動や分子内の振動など、様々な運動の自由度にも適用されます。

### 6.4 エントロピー（修正前）

ヘルムホルツ自由エネルギー と内部エネルギー から、エントロピー を計算できます。熱力学の関係式 より、 です。

この式は、**サックル-テトローデの式 (Sackur-Tetrode equation)** の前身となる形です。

## 7. ギブスのパラドックスと古典分配関数の修正 (修正ボルツマン分布)

先ほど導出したエントロピーの式には、実は重大な問題が含まれています。それは、エントロピーが「示量性」の量になっていない、という点です。

### 7.1 示量性と示強性

熱力学量には、系の大きさに比例する**示量性 (extensive)** の量と、系の大きさによらない**示強性 (intensive)** の量があります。例えば、体積 や粒子数 、内部エネルギー は示量性、温度 や圧力 は示強性です。エントロピー もまた示量性の量であるはずです。つまり、系を2倍の大きさにすると、エントロピーも2倍になる必要があります。

しかし、上で導出したエントロピーの式を見ると、

ここで、粒子数 と体積 をそれぞれ2倍にしてみましょう（）。

となり、エントロピーが単純に2倍にならず、余分な項 が出てきてしまいます。これは、エントロピーが示量性という物理法則に反する結果です。この問題は**ギブスのパラドックス (Gibbs’ Paradox)** と呼ばれています。同様に、ヘルムホルツエネルギーも示量性を示しません。

### 7.2 ギブスのパラドックスの解決：同種粒子の不可弁別性

ギブスのパラドックスは、私たちの統計力学における「微視的状態の数え方」に根本的な誤りがあったことを示唆しています。その解決策は、非常に単純でありながら、私たちの物理に対する直観を覆すものです。

古典統計力学において配置数 を計算するとき、私たちはN個の粒子をそれぞれ**区別できる異なる粒子**として扱っていました。例えば、アルゴン原子1とアルゴン原子2は、たとえ同じ種類であっても、互いに区別できるものとして数えていたのです。

しかし、ギブスのパラドックスは、「**同じ種類の粒子は、互いに区別できない**」という考え方を強制的に導入することで解決できます。例えば、同じ種類のアルゴン原子が2つある場合、それらを入れ替えても、物理的には全く同じ状態であるとみなすべきだということです。

N個の区別できる粒子を考えた場合、それらの粒子を入れ替える方法は 通りあります。もしこれらの粒子が本来区別できないものであれば、私たちはこの 通り分だけ、微視的状態の数を過剰に数えていたことになります。したがって、真の配置数 は、元の配置数 を で割ることで得られます。

この修正を分配関数に適用すると、N粒子系の全分配関数 も で割る必要があります。

この で修正されたボルツマン分布を、特に**修正ボルツマン分布 (Corrected Boltzmann Distribution)** と呼びます。

この修正された分配関数 を用いて、ヘルムホルツ自由エネルギーとエントロピーを再計算してみましょう。

スターリングの公式 を用いると、

この式で、 の項が現れました。ここで、 は1分子あたりの平均体積であり、系の大きさに依存しない示強性量です。したがって、このヘルムホルツ自由エネルギー は示量性を持つことになります。

同様に、エントロピー も再計算すると、

この修正されたエントロピーもまた、示量性を持つことが確認できます。ギブスのパラドックスは、同種粒子の不可弁別性という量子力学的な概念を古典統計力学に導入することで、見事に解決されるのです。これは、量子力学が古典統計力学の矛盾を解決する重要な例の一つでもあります。

## 8. 本日の講義のまとめ

本日の講義の主要なポイントをまとめます。

* **古典統計力学の基礎**: 相互作用しないN個の理想気体分子の系を考えました。系の全エネルギーは各粒子のエネルギーの単純な和で表されます。
* **位相空間**: 系の力学的状態を記述するために、各粒子の座標と運動量を軸とする仮想的な空間（位相空間）を導入しました。1粒子を記述するμ空間と、N粒子全体を記述するΓ空間の区別を理解しました。
* **エルゴード仮説と等確率の原理**: 時間平均とアンサンブル平均の一致を保証する統計力学の重要な仮説（原理）です。孤立平衡状態の系では、位相空間の微小状態は等しい確率で現れると仮定します。
* **ボルツマン分布の導出**: 等確率の原理と、ラグランジュの未定乗数法を用いて、最も確率的に現れる粒子数 の配置を導出しました。
* ここで は粒子のエネルギー、 はボルツマン定数、 は絶対温度です。 は**ボルツマン因子**と呼ばれます。
* **分配関数** : ボルツマン因子の和 を**分配関数（または状態和）**と呼びます。分配関数が計算できれば、内部エネルギー やヘルムホルツ自由エネルギー といった熱力学量を容易に計算できることを示しました。
* **ボルツマンの原理**: エントロピー が微視的状態の数 の対数に比例するという関係式 を導出しました。これはエントロピーの微視的な意味、すなわち乱雑さの度合いを示すものです。
* **単原子分子理想気体への適用**: 分配関数を具体的に計算し、理想気体の状態方程式 や、内部エネルギー 、そして**エネルギー等分配則**を導出しました。
* **ギブスのパラドックスと修正ボルツマン分布**: 古典統計力学のエントロピーが示量性を持たないという矛盾（ギブスのパラドックス）を解決するために、**同種の粒子は区別できない**という仮定を導入する必要がありました。配置数や分配関数を で割る修正を行うことにより、正しい示量性を持つ熱力学量が導かれる**修正ボルツマン分布**が得られました。

## 課題：ラグランジュの未定乗数法

それでは、今日の課題に移りましょう。今日の講義では、ボルツマン分布を導出する際に、確率が最大になる配置を求めるために「ラグランジュの未定乗数法」という数学的手法を使います。この未定乗数法は非常に強力ですが、なぜそれが成立するのか、教科書ではあまり詳細に説明されていません。

**課題:** ラグランジュの未定乗数法について調べ、その成立原理を数行程度で説明してください。厳密な数学的証明は不要ですが、その本質を理解していることを示してください。