# 第4回：正準理論、古典統計力学の応用と問題

## 1. はじめに

前章では古典統計力学の基礎としてボルツマン分布について学びました。その際、ミクロな状態の数を最大化する分布が観測される状態に対応すること、そしてそれを説明するために位相空間の概念を導入したことを思い出してください。また、統計力学において時間平均とアンサンブル平均が等しくなるというエルゴード仮説の重要性に触れ、通常は等確率の原理（または等重率の原理）が用いられていることを説明しました。ボルツマン分布の導出は、粒子間の相互作用がないという前提で行われたものでした。

本章では、このボルツマン分布をさらに一般化し、どのような形や強さの相互作用があっても成り立つ**正準理論（Canonical Theory）**について説明します。これにより、統計力学の基礎となるボルツマン分布の形式が、様々な物理理論や系の性質に適用できる普遍的なものであることを理解していただけるでしょう。

本章の後半では、これまでに導出したボルツマン分布（正準分布）を用いて、古典統計力学におけるいくつかの物理量の導出・計算例を見ていきます。そして最後に、古典統計力学の限界についても触れたいと思います。

## 2.ラグランジュの未定乗数法

### 2.1 ラグランジュの未定乗数法とは

まず、ラグランジュの未定乗数法がどのような問題を解決するための手法だったかを思い出しましょう。2つの変数 を持つ関数 を考えます。この関数 を、ある制約条件 の下で最大化または最小化する と の値を求める問題です。制約条件があるため、 と のうち、1つの変数はもう一方の変数によって決まってしまい、自由に選べる変数は1つだけになります。

ラグランジュの未定乗数法では、新しい未知の定数 （**未定乗数**、Lagrange multiplier）を導入し、次のような補助関数 を定義します。

この補助関数 を のそれぞれで偏微分し、それらの導関数をすべて と置くことで、最大値または最小値を与える の連立方程式が得られます。

この手法を用いると、制約条件を直接変数に代入して微分するという、複雑になりがちな手順を回避し、より簡潔に問題を解くことができます。

### 2.2 具体例

簡単な例で、この方法がいかに有効であるかを見てみましょう。

最小化する関数を と設定します。 の定義域が無限大であれば、この関数はいくらでも小さな値を取れます。しかし、制約条件として がある場合、取りうる の範囲が限定され、最小値が存在します。この制約条件は楕円を表しています。

ラグランジュの未定乗数法を使ってこれを解いてみましょう。補助関数 は次のようになります。

これを で偏微分し、 と置きます。

高校生で習うような方法で解こうとすると、制約条件から を の関数として導き出し、それを に代入して で微分するという複雑な手順が必要になります。しかし、ラグランジュの未定乗数法では、 と の式が を含む形で比較的容易に得られます。

これらの と の式を制約条件の式に代入して を求めます。

の符号は を最大化するか最小化するかによって変わります。この例では最小値を求めるため、 は正の値を取ります。

これを と の式に代入すると、

したがって、最小値を与える は となります。このように、ラグランジュの未定乗数法は制約条件付きの最適化問題を非常に効率的に解くことができます。

### 2.3 幾何学的意味

では、なぜこのような方法で最適化問題が解けるのでしょうか？数学的な厳密な証明は少し長くなりますが、ここでは幾何学的な視点から直感的に理解してみましょう。

関数 の等高線を考えます。これは （ は定数）で与えられる曲線です。一方、制約条件 も 平面上の曲線を表します。

を最大化または最小化するということは、 の曲線上で の値が最も大きくなるか、最も小さくなる点を探すことです。

図を見てください。関数 の等高線（例えば ）と、制約条件 の曲線（黒線）が描かれています。制約条件を満たす点だけを考えるので、解は黒線上に限定されます。

の値が の場合、等高線は制約条件の曲線と交わりません。 の値が の場合、等高線は制約条件の曲線と2点で交わります。しかし、 が極値を取るのは、その等高線が制約条件の曲線と**接する**点であることが直感的に理解できます。この接点では、 の等高線と の曲線が共通の接線を持つことになります。

数学的に言うと、曲線 の法線ベクトルは で与えられます。同様に、曲線 の法線ベクトルは で与えられます。

2つの曲線が接しているとき、その接点におけるそれぞれの曲線の法線ベクトルは平行になります。つまり、一方の法線ベクトルはもう一方の定数倍で表せるはずです。

成分で書くと、

これらは、ラグランジュの未定乗数法で得られた最初の2つの偏微分方程式と全く同じ形をしています（ の符号が逆になる場合がありますが、これは の定義次第です）。

このように、ラグランジュの未定乗数法は、幾何学的に「制約条件の関数と目的関数が共通の節制を持つ点」を探すことに対応しているのです。

### 2.4 ラグランジュの未定乗数法：数学的証明 (参考)

ラグランジュの未定乗数法の数学的な証明は、多変数関数の微分の連鎖律と線形代数の概念を用いて行われます。ここでは、スライドに沿って簡潔に記述します。

個の変数 () を持つ関数 の極値を求めることを考えます。 の微小変化 は次のように書けます。

もし がすべて独立変数であれば、極値では となるため、すべての について の連立方程式を解けばよいことになります。

しかし、変数 間に束縛条件 がある場合を考えます。このとき、独立な変数の数は 個に減ります。束縛条件も微小変化 と書けます。

ここで、式 (1) に式 (2) を未知の定数 倍したものを加えても、 なので、その和は になります。

もし、ある に対して と仮定できる場合、 は残りの 個の変数によって決まる従属変数と考えることができます。つまり、残りの 個の は独立に選べます。

式 (3) から、 を次のように選ぶと、

となります。この の値を式 (3) に代入すると、

が得られます。ここで、 () は互いに独立なので、その係数はそれぞれ でなければなりません。

式 (4) と (6) を合わせると、結局すべての について、

が成り立つことがわかります。そして、この (7) 式と元の束縛条件 を合わせたものが、ラグランジュの未定乗数法の解くべき連立方程式に他なりません。これは補助関数 をすべての変数と で偏微分して と置くことに相当します。

### 2.5 まとめ

ラグランジュの未定乗数法は、複数の変数を持つ関数を、複数の制約条件の下で最大化または最小化する問題を解くための強力なツールです。

* **基本的な考え方:** 制約条件の数だけ未定乗数 を導入し、補助関数 を作ります。そして、 をすべての変数 と未定乗数 で偏微分して と置いた連立方程式を解きます。
* **利点:** 束縛条件を直接代入するよりも、多くの問題で計算が容易になります。特に、 の式から、変数が未定乗数の関数として簡単に表される場合が多く、その後に制約条件式を使って未定乗数を決定するという流れが一般的です。
* **物理的な意味:** 統計力学では、この未定乗数に温度 や化学ポテンシャル といった物理的に重要な意味を持つ量が対応することが多々あります。例えば、ボルツマン分布の導出で現れる や がこれに当たります。

### 3.2 修正ボルツマン分布における配置数 が1より小さくなることについて

**Q:** 配置数（自然数のはず）として定義されたはずの が、修正ボルツマン分布においては となり、自然数でない値（1より小さい）となっているのはなぜか？また、どう解釈すべきか？

**A:** これは統計力学の教科書でもしばしば曖昧にされがちな重要な点であり、非常に良い質問です。ギブスのパラドックスに関連する古典統計力学の基礎的な問題でもあります。

まず、ボルツマン分布を導出する際に使用した「配置数 」は、区別できる 個の粒子を各エネルギー準位 に 個ずつ配置する順列・組み合わせの数として定義されました。

この はもちろん整数です。

しかし、**同種の粒子は区別できない**という量子力学的な要請を古典統計力学に導入するため（特に、後述するギブスのパラドックスを回避するため）、古典統計力学では「修正ボルツマン分布」として を で割る操作を行います。

確かに、この は多くの場合 より小さくなり、自然数であるべき「配置数」としては奇妙に見えます。では、これをどう解釈すべきでしょうか？

鍵は、**「何を数えすぎているのか」**という点を明らかにすることです。γ空間は 個の粒子のすべての自由度（位置と運動量）を記述する 次元空間です。γ空間の1点は、**粒子に番号を付けたときに**、その系全体の特定のミクロ状態を表します。しかし、同種の粒子を区別できない場合、「粒子1が状態A、粒子2が状態B」と「粒子1が状態B、粒子2が状態A」は物理的に同じ状態とみなすべきなのに、γ空間全体で和をとる際、これらの同種粒子の入れ替えによって生じる 通りの「同一な状態」を 個重複して数えています。

この数えすぎを解消し、γ空間全体で和をとった際に矛盾がなくなるように を と定義しました。このW'は正数ではなくなりますが、γ空間中には、物理的に同じ状態を表す 個の点が存在するので、和をとったときには整数Wとなり、矛盾はなくなります。

### 3.3 修正ボルツマン分布と分配関数

修正ボルツマン分布を導出する際、 を最大化します。スターリングの近似を用いると、 は次のように書けます。

これは元の の式から を引いた形になります。ラグランジュの未定乗数法で について微分する際、 は定数なので、その項は消えてしまいます。結果として、粒子の分布関数 の形は、ボルツマン分布と全く同じになります。

ここで は一粒子の分配関数です。

しかし、N粒子系の分配関数 を計算する際には注意が必要です。理想気体のように粒子間に相互作用がなく、各粒子の状態が独立であると仮定した場合、N粒子系の分配関数は一粒子分配関数 のN乗として表されそうですが、

この積分は、各粒子の座標と運動量に対する積分の積です。このまま計算すると、粒子の入れ替えによって生じる重複した状態（物理的に同じ状態）を 回数え上げてしまうことになります。

そこで、この重複を解消するために、N粒子系の分配関数も で割る必要があります。

この修正された分配関数 を用いることで、エントロピーやヘルムホルツ自由エネルギーのような熱力学的量が、系のサイズに比例する**示量性（extensivity）**を持つようになり、ギブスのパラドックスが回避されます。

## 

## 5. 正準理論 (Canonical Theory)

ここからは、本章の主要なテーマである「正準理論」について説明します。正準理論は、統計力学において最も一般性の高い理論であり、その普遍的な適用可能性が重要です。

### 5.1 ボルツマン分布の限界

前回までに導出した統計分布関数を振り返ってみましょう。

* **マクスウェルの速度分布関数:**
  + 前提：理想気体、粒子間の相互作用なし、外部ポテンシャルなし。
  + 各粒子のエネルギーは運動エネルギー のみ。
  + 空間の等方性と速度成分の独立性から導出。
  + 形式： の形。
* **ボルツマン分布関数:**
  + 前提： 個の粒子、粒子間の相互作用なし。
  + 任意の外部ポテンシャル の中にあってもよい。
  + 各粒子のエネルギーは 。
  + 一粒子位相空間（μ空間）で、等確率の原理、全粒子数 、全エネルギー の制約条件のもと、配置数 を最大化して導出。
  + 形式： の形。

どちらの分布関数も、粒子のエネルギー を用いると （ボルツマン因子またはギブス因子）の形で表されます。しかし、これらの導出には共通して**「粒子間の相互作用がない」**という重要な仮定が含まれていました。この仮定は、全エネルギーが各粒子のエネルギーの和で表せる（）ことを可能にしていました。

しかし、私たちが実際に扱う材料や物理系では、粒子間の相互作用エネルギーを無視できるケースは稀です。例えば、液体や固体、あるいは相互作用の強い気体などでは、この仮定は成立しません。もしボルツマン分布がこのような系にも使えれば便利ですが、そのままでは適用できません。

そこで、今日の目標は、**粒子間の相互作用がどんなに強くても、あるいはどのような種類の相互作用であっても成立する統計分布関数**を求めることです。これが**正準分布**です。

### 5.2 正準理論の基本的な考え方

粒子間に相互作用がある場合、各粒子のエネルギー を個別に定義してそれらの和を系全体のエネルギーとする、というボルツマン分布の考え方は使えません。なぜなら、相互作用エネルギーは2つ以上の粒子にまたがる量であり、単一の粒子のエネルギーとして分離できないからです。

この問題を解決するために、アメリカの物理学者ジョサイア・ウィラード・ギブス（Josiah Willard Gibbs, 1839-1903）が考案したのが、**正準アンサンブル（Canonical Ensemble）**、およびそれを基礎とする正準理論です。

ギブスは、以下のような画期的なアイデアを提唱しました。

1. **系全体を一つの「内部自由度を持つ状態」と見なす:** 粒子間の相互作用が無視できない 個の粒子からなる系（これを「対象の系」と呼びます）を、丸ごと一つの塊として扱います。この系全体のハミルトニアン（全エネルギー） は、各粒子の運動エネルギーと、外部ポテンシャル、そして**粒子間の相互作用エネルギー**を含む一般的な形になります。

* ここで は 番目と 番目の粒子間の相互作用エネルギーです。

1. **M個の同一なN粒子系を集めて「アンサンブルのアンサンブル」を形成する:** 対象の系が1つだけでは、その系が小正準集団（孤立系で全エネルギーが一定）になるかどうかわからないため、等確率の原理を適用できません。そこで、**まったく同じ性質を持つM個のN粒子系**（それぞれは正準集団）を想像上の集合体として集めます。これを**「超アンサンブル」**と呼び、その位相空間を**Γ0空間**（ガンマゼロ空間）と呼びます。
   * 各N粒子系（個々のγ空間）は、それぞれが外部（他のN粒子系）とエネルギーのやり取りができます。したがって、個々のN粒子系は、エネルギーが一定ではない**正準集団**となります。
   * しかし、このM個のN粒子系からなる**超アンサンブル全体**を考えると、外部とはエネルギーのやり取りをしない「孤立系」とみなすことができます。つまり、超アンサンブル全体のエネルギー は一定に保たれます（ は 番目のN粒子系の全エネルギー）。
   * この超アンサンブルは、**小正準集団**の定義を満たします。したがって、γ0空間の各微視的状態は等確率で出現するという**等確率の原理**を適用できます。

このギブスのアイデアが、正準理論の核心です。N個の粒子それぞれについて考えていたμ空間の代わりに、N粒子系全体を1つの単位として、その集合体であるγ0空間を導入するのです。

### 5.3 正準分布の導出

正準分布の導出は、ボルツマン分布の導出と**数学的には全く同じロジック**で進めることができます。対応関係は以下の通りです。

| ボルツマン分布 | 正準分布 |
| --- | --- |
| 対象： 個の粒子 | 対象： 個の 粒子系 |
| 粒子 1 個の状態 | 粒子系 1 個の状態 |
| μ空間（1粒子位相空間） | γ空間（ 粒子位相空間） |
| μ空間の細胞の数 | γ空間の細胞の数 |
| 全粒子数 | 全 粒子系の数 |
| 全エネルギー | 超アンサンブルの全エネルギー |

この対応関係を念頭に、**Γ0**空間内で配置数 を最大化するという方法で正準分布を導出します。

1. **Γ0空間の分割と配置数:** Γ0空間は、 個の 粒子系がどのような状態にあるかを表す空間です。各 粒子系の状態は、それぞれが 次元のΓ空間の1点に対応します。 このΓ空間を、同じ体積 の細胞に分割します。 番目の細胞は、エネルギーが である 粒子系の状態に対応するとします。 個の 粒子系をこれらの細胞に分配する配置数 は、ボルツマン分布の場合と同様に、次の順列・組み合わせの式で表されます。

* ここで は 番目の細胞（エネルギー の状態）にある 粒子系の数です。

1. **制約条件:** 超アンサンブル全体は小正準集団なので、以下の2つの制約条件が適用されます。
   * **粒子系の総数 が一定:**
   * **超アンサンブルの全エネルギー が一定:**
2. **配置数 の最大化:** 上記の制約条件のもとで を最大化するために、ラグランジュの未定乗数法を用います。ボルツマン分布の導出と同様に、 をスターリングの近似 を用いて計算し、補助関数 を定義します。

* これを各 で偏微分し、 と置くと、
* ここで を正規化定数で置き換えると、
* となります。 は**分配関数（状態和）**と呼ばれ、すべての可能な状態に対するボルツマン因子の和です。
* この は、エネルギー の状態にある 粒子系が見つかる確率に相当します。
* 古典力学の連続的な位相空間で考える場合、和は積分に置き換えられます。γ空間の座標 を用いて、分配関数は次のように書かれます。
* ここで は 粒子系の全エネルギー（ハミルトニアン）です。 はプランク定数 を用いた位相空間の単位体積、 は同種粒子の区別不能性による重複を補正するためのギブス補正因子です。
* このように導出された正準分布は、ボルツマン分布と全く同じ関数形 を持ちます。異なる点は、ボルツマン分布では が1粒子のエネルギーだったのに対し、正準分布では が**N粒子系全体の全エネルギー**であるという点です。これにより、粒子間の相互作用を明確に含んだ系にも適用できるようになります。

### 5.4 の物理的意味

正準分布で現れる定数 は、ボルツマン分布の場合と同様に、熱力学との対応から物理的意味が決定されます。

熱力学の第一法則は、内部エネルギー の微小変化 を次のように表します。

ここで は温度、 はエントロピー、 は圧力、 は体積、 は化学ポテンシャル、 は粒子数です。

一方、統計力学では、エントロピー は配置数 の対数に比例します（ボルツマンの原理）。

この関係をボルツマン分布の導出で用いた の微小変化 と比較すると、

この の式を熱力学の基本関係式と対応させることで、 が温度と関連付けられます。具体的には、 (内部エネルギーは系の全エネルギー) とし、 の項がない系を考えると、

熱力学の式 と比較すると、

となります。ここで はボルツマン定数です。 という関係は、ボルツマン分布、正準分布といった古典統計力学のあらゆる分布で共通して成り立ちます。

### 5.5 正準分布の導出：エネルギーに着目した方法（熱浴との相互作用）

ラグランジュの未定乗数法を使わない、より直感的な導出方法も紹介しておきましょう。これは、正準集団を大きな熱浴と接触させて考えるギブスのアイデアに根差しています。

1. **系Aと熱浴Bの結合:** 考えたい系A（ 個の粒子からなる正準集団、エネルギー ）と、非常に大きな系B（熱浴、エネルギー ）を考えます。系Aと系Bは互いにエネルギーのやり取りはできますが、粒子や体積のやり取りはせず、相互作用は無視できるとします。 この系Aと熱浴Bを合わせた**全体系A+B**は、外部から完全に孤立した小正準集団であると仮定します。したがって、全体系の全エネルギー は一定に保たれます。
2. **系Aが特定状態を取る確率:** 系Aがエネルギー の状態を取る確率 は、系Aが を取る微視的状態数 と、それに対応して熱浴Bがエネルギー を取る微視的状態数 の積に比例します。
3. **最大確率の条件:** 熱平衡状態では、この確率 が最大になるような の分布が実現します。 を最大化するために、その対数を取って で微分し、 と置きます。

* ここで、 なので、
* つまり、
* この式は、左辺が系Aのエネルギー にのみ依存し、右辺が系Bのエネルギー にのみ依存することを示しています。しかし、両辺は等しいので、どちらの系にも依存しない共通の定数に等しくなければなりません。この定数を と置くと、
* これを積分すると、 となります。したがって、
* 熱浴Bは非常に大きいため、その温度 は一定とみなせます。熱力学との対応から、 であり、 なので、 です。 したがって、この比例定数 は、系の温度 とボルツマン定数 を用いて、 と書けることがわかります（ が大きいほどエントロピーが大きいので、負の符号が必要）。
* これが正準分布のボルツマン因子そのものです。系Aがエネルギー の状態を取る確率は となります。

この導出方法は、統計力学の基本概念である「熱浴」と「平衡条件」を明確に示しており、ボルツマン分布の導出よりも物理的な直感に訴えかけるものがあります。特に、2つの系が平衡状態にあるとき、それぞれの系の「」が等しくなるという条件は、熱力学における温度の定義 に直接対応していることがわかります。

### 5.6 まとめ：正準理論の普遍性

正準理論は、これまでのボルツマン分布やマクスウェル分布が持っていた「粒子間に相互作用がない」という仮定を排除し、**系全体のエネルギー （ハミルトニアン）が定義できる限り、どのような物理モデルや相互作用があっても適用できる**普遍的な理論です。

* **重要なポイント:**
  + N粒子系の全エネルギー には、運動エネルギー、外部ポテンシャルエネルギー、そして**粒子間の相互作用エネルギー**がすべて含まれます。
  + 平衡状態において、N粒子系がエネルギー の状態を取る確率（またはその状態にある系の数の相対割合）は、ボルツマン因子 に比例します。
  + は普遍的な関係です。

これは、古典力学であろうと、量子力学（量子統計力学）であろうと、さらには将来現れるかもしれない未知の物理理論であろうと、系の全エネルギーが定義されれば常に成立する統計力学の根本原理の一つです。

## 6. 古典統計力学の応用

ここからは、これまでに導出した正準分布（ボルツマン分布）を用いて、古典統計力学の具体的な応用例を見ていきましょう。物理量を統計的に計算する主な方法は以下の3つです。

1. **統計平均として物理量を導出する:** ある物理量 の平均値 は、各状態における の値 と、その状態が現れる確率 を掛け合わせて、すべての可能な状態について和を取ることで計算されます。

* 正準分布の場合、確率は で与えられます。連続変数（位置 と運動量 ）で表される古典系の場合、和は位相空間での積分に置き換えられます。

1. **分配関数の微分として物理量を導出する:** 分配関数 は系のすべての熱力学的情報を内包しています。例えば、平均エネルギー は分配関数を で微分することで得られます。

* この方法は非常に強力で、分配関数を一度計算してしまえば、そこから様々な熱力学量を導出できます。

1. **ヘルムホルツ自由エネルギーから物理量を導出する:** ヘルムホルツ自由エネルギー は、分配関数 と以下の関係で結びついています。

* この を、温度 や体積 などで偏微分することで、エントロピー や圧力 などの物性量を計算することができます。

今回は、主に最初の「統計平均として物理量を導出する」という基本的な考え方を中心に見ていきます。

### 6.1 理想気体の速度分布と運動エネルギー

マクスウェルの速度分布関数を基礎として、理想気体の運動エネルギーの平均値を求めてみましょう。ここでは、ポテンシャルが一様で、分布関数が位置に依存せず速度のみに依存すると仮定します。

ある分子が速度ベクトル を持つ確率は、次のように与えられます。

任意の物理量 の平均値 は、この確率分布を用いて積分することで求められます。

特に、速度の2乗の平均値 を計算してみましょう。 ここで は速度空間の微小体積要素であり、極座標に変換すると となります。速度分布関数は球対称なので、角度積分は となります。

ここで便利な定積分公式を利用します。一般に、ガウス積分やその変形は、以下のようなガンマ関数 で表すことができます。

この式を適用するために、まず変数変換を行います。, , とすると、

ガンマ関数 の性質として、 と を用いると、

これを代入すると、

これを の式に代入します。

したがって、速度の2乗の平均値は次のようになります。

この結果から、1分子あたりの平均運動エネルギー を計算できます。

これは、理想気体の1分子あたりの平均運動エネルギーが、温度 に比例することを示しています。

### 6.2 エネルギー等分配則 (Equipartition Theorem)

理想気体分子の運動エネルギーは、速度成分 に分解できます。空間の等方性から、これらの平均値は等しくなります。

したがって、各方向の運動エネルギーの平均値は、

この結果は、統計力学における非常に重要な法則である**エネルギー等分配則**を示しています。エネルギー等分配則とは、古典統計力学において、熱平衡状態にある系では、エネルギーの二次形式で表される**各自由度**（例えば、運動エネルギーの の項や、調和振動子の位置エネルギーの の項など）に、平均して のエネルギーが等しく分配されるというものです。

今回の例では、気体分子の並進運動の自由度（ の3つ）それぞれに が分配され、合計で となっています。

### 6.3 熱速度 (Thermal Velocity)

温度 の平衡分布における分子の平均速度は、速度の2乗平均の平方根として定義され、**熱速度**と呼ばれます。

**例題1:** 室温27℃ (300 K) におけるヘリウム原子の熱速度は何 m/s か？ ヘリウムのモル質量は kg/mol です。1原子あたりの質量 は、アボガドロ数 /mol を用いて計算できます。

ボルツマン定数 J/K を用いて熱速度を計算します。

これは約 1.4 km/s に相当します。室温のヘリウム原子が、飛行機よりもはるかに速い速度で飛び交っているという事実は、分子運動の激しさを示す非常に良い例です。

### 6.4 理想気体の内部エネルギー (Internal Energy)

1分子あたりの平均運動エネルギーは でした。理想気体は粒子間の相互作用がないため、系全体の内部エネルギー は、各分子の運動エネルギーの総和の平均値として計算できます。

個の粒子を持つ理想気体の場合、

各分子の平均運動エネルギーは等分配則により なので、

特に、1モルの理想気体の場合、 はアボガドロ数 に等しくなります。気体定数 を用いると、1モルの理想気体の内部エネルギーは、

この結果から、理想気体の内部エネルギーは**温度のみに依存し、体積や圧力には依存しない**という結論が得られます。これは熱力学からの知見と一致します。

### 6.5 定積熱容量と定圧熱容量 (Heat Capacities)

理想気体の内部エネルギーが計算できたので、熱力学との対応を用いて、**比熱**（熱容量）を計算してみましょう。

**熱力学からの復習:** 熱力学第一法則は、内部エネルギー の微小変化 を、熱の微小量 と仕事の微小量 を用いて表します。

準静的過程においては、 (体積変化による仕事) と書けるので、

**定積熱容量 :** 体積を一定に保つ（）条件で、温度を だけ上昇させるのに必要な熱量 から定義されます。

式 (1.24) で とすると となるので、

内部エネルギー が温度 と体積 の関数 であると考えると、その全微分は、

これを式 (1.24) と比較すると、

定積条件 () のもとでは、上記の式から となります。 理想気体の場合、内部エネルギー は体積 に依存しない（ でした）ので、$ (U / V)\_T = 0$ となります。

**定圧熱容量 :** 圧力を一定に保つ条件で、温度を だけ上昇させるのに必要な熱量 から定義されます。

式 (1.27) の両辺を で割り、定圧条件 を考慮すると、

理想気体の場合、$ (U / V)\_T = 0$ なので、

1モルの理想気体の状態方程式 を温度 で偏微分すると、

この関係を式 (1.33) に代入すると、熱力学における有名な**マイヤーの関係式**が得られます。

**統計力学による熱容量の計算:** 統計力学から導出した1モルの理想気体の内部エネルギー を使って、熱容量を計算してみましょう。これは熱力学よりもはるかに簡単な計算です。

定積モル比熱 は、

となり、これにマイヤーの関係式を適用すれば、定圧モル比熱 も求まります。

例えばヘリウムガス（単原子分子理想気体）の場合、気体定数 J/(mol·K) cal/(mol·K) なので、

これは実験値（ヘリウムの cal/(mol·K)）と非常によく一致します。

### 6.6 多原子分子気体の自由度と熱容量比

単原子分子だけでなく、多原子分子気体の熱容量についても考えてみましょう。多原子分子は、並進運動だけでなく、回転運動や分子内振動といった追加の自由度を持ちます。

**自由度の数え方:** 個の原子からなる分子の全自由度 は、各原子が3次元空間を自由に動けるので、 となります。この全自由度を、並進運動、回転運動、分子内振動の3つの種類に分けられます。

1. **並進運動の自由度 ():** 分子全体が3次元空間を動く自由度で、常に3つです。これは重心の運動に対応します。
2. **回転運動の自由度 ():** 分子が重心の周りを回転する自由度です。
   * **棒状分子（線形分子）:** 例えば、O, N, CO (直線形) など。回転軸は分子軸に沿った回転は慣性モーメントがゼロなのでエネルギーを持たないため、分子軸に垂直な2軸周りの回転のみが自由度として数えられます。したがって、。
   * **非棒状分子（非線形分子）:** 例えば、HO, CH など。3つの空間軸（X, Y, Z）周りの回転が可能なので、。
3. **分子内振動の自由度 ():** 全自由度から並進と回転の自由度を引いた残りが、分子内の原子が互いに振動する自由度となります。
   * **棒状分子:**
   * **非棒状分子:**

**例:**

\* **単原子分子 ():** \* , , 。合計 。

\* **二原子分子 (, 棒状):** \* , , 。合計 。

\* **三原子棒状分子 (CO, ):** \* , , 。合計 。

\* **三原子非棒状分子 (HO, ):** \* , , 。合計 。

**エネルギー等分配則の拡張と古典統計力学の限界:** 古典統計力学のエネルギー等分配則によれば、各自由度あたり のエネルギーが分配されるはずでした。もしこの原則をすべての自由度（並進、回転、振動）に適用すると、分子の平均エネルギーは となるはずです。

しかし、実験結果と古典統計力学の理論を比較すると、**分子内振動の自由度に対しては、エネルギー等分配則が低温では成立しない**という深刻な問題が明らかになります。古典統計力学では、なぜか分子内振動の自由度が、内部エネルギーや比熱に寄与しないか、または非常に小さくしか寄与しないと仮定しなければ、実験値を説明できません。

そこで古典統計力学では、便宜上、**並進運動と回転運動の自由度のみ**にエネルギー等分配則を適用します。分子内振動の自由度は「無視される」ことになります。

* **単原子分子:** 自由度 (並進のみ)
* **二原子分子:** 自由度 (並進3 + 回転2)
* **三原子棒状分子:** 自由度 (並進3 + 回転2)
* **三原子非棒状分子:** 自由度 (並進3 + 回転3)

この修正された自由度 を用いると、1分子あたりの平均エネルギー は、

1モルの気体の内部エネルギー は、

定積モル比熱 は、

定圧モル比熱 は、マイヤーの関係式から、

**比熱比 :** と の比率を**比熱比** と呼びます。

**比熱比の例:** \* **単原子分子 ():**

これはヘリウムやアルゴンなどの貴ガスで実験と一致します。

* **二原子分子 ():**
* これは酸素や窒素などの二原子分子気体で、室温付近の実験と一致します。

この比熱比の計算は、古典統計力学が気体の熱容量をよく説明できることを示していますが、同時に**分子内振動の自由度を無視しなければならない**という、古典統計力学の限界も浮き彫りにしています。

## 7. 古典統計力学の限界と量子統計力学への橋渡し

今、説明したように、古典統計力学のエネルギー等分配則は、多くの系で素晴らしい成功を収めました。しかし、次のような点で限界に直面しました。

* **分子内振動の寄与:** 分子内振動の自由度は、古典論によればエネルギー等分配則に従って の運動エネルギーと のポテンシャルエネルギー（合計 ）を寄与するはずです。しかし、実際には室温以下ではほとんど寄与せず、高温になって初めて寄与し始めることが実験的に知られています。古典統計力学では、この現象を説明できません。
* **固体中の原子振動の比熱:** 分子内振動とは対照的に、固体中の原子振動（格子振動）は、古典論によれば各原子あたり3つの自由度（各方向の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーで、合計 ）を持つとすると、固体のモル比熱 (デュロン＝プティの法則) が導かれ、高温ではよく実験と一致します。分子内振動との違いは何でしょうか。また、低温では固体の比熱は温度とともに急激に減少し、最終的に0に近づくという実験事実（アインシュタインの比熱モデルやデバイの比熱モデルで説明される）を古典論は説明できませんでした。

これらの問題は、古典物理学の枠組みでは解決できないものでした。**エネルギーが連続的ではなく、量子化されている**という新しい考え方が必要になったのです。分子振動や固体中の原子振動は、ある程度のエネルギーを与えなければ励起されない（エネルギーの「階段」がある）ため、低温ではその「階段」を上るだけのエネルギーがない、と量子力学では説明されます。

つまり、古典統計力学の限界は、量子力学の必要性を強く示唆するものでした。次回の講義では、この古典統計力学の限界を踏まえ、量子統計力学の世界へと足を踏み入れていきたいと思います。

## 8. まとめ

本日の講義で学んだ重要なポイントは以下の通りです。

1. **正準理論の普遍性:**
   * 正準理論は、粒子間の相互作用を考慮した一般的な系に対しても適用できる、最も汎用性の高い統計力学の枠組みです。
   * N粒子系全体を一つの単位と見なし、その集合体（γ0空間）に等確率の原理を適用することで導出されます。
   * 系のエネルギーがどのように複雑であっても、全エネルギー が定義できる限り、その状態が現れる確率はボルツマン因子 に比例します。
2. **の物理的意味:**
   * という関係は、熱力学との対応を通じて決定される普遍的な関係であり、統計力学の基礎をなします。
3. **古典統計力学の応用:**
   * ボルツマン分布（正準分布）を用いることで、理想気体の平均運動エネルギー や熱容量 などの熱力学的量を導出できました。
   * **エネルギー等分配則**は、古典統計力学の重要な成果であり、エネルギーの二次形式で表される各自由度に が分配されるという原則です。
4. **古典統計力学の限界:**
   * 多原子分子の比熱を説明する際に、分子内振動の自由度がエネルギー等分配則に寄与しないという「恣意的な」仮定を置く必要がありました。これは、古典統計力学が実験事実を説明できない限界を示しています。
   * この限界は、エネルギーの量子化という新しい物理法則、すなわち量子力学の導入によってのみ解決される問題であり、量子統計力学への重要な橋渡しとなります。