### 第2章 統計力学の基礎と気体分子運動論

#### 2.1 統計力学の役割

##### 2.1.1 熱力学と統計力学

前回の講義では、熱力学と統計力学の役割分担について学びました。熱力学が物質の巨視的（マクロスコピック）な性質、例えば温度(T)、圧力(P)、体積(V)といった変数間の普遍的な関係性を扱うのに対し、統計力学は、物質を構成する原子や分子といった微視的（ミクロスコピック）な要素の振る舞いから、それらの巨視的な性質を説明することを目指す学問です。

統計力学の具体的な役割は、大きく分けて二つあります。

1. **物性の計算**: 熱力学で登場した内部エネルギー(U)、エンタルピー(H)、ヘルムホルツの自由エネルギー(F)、ギブズの自由エネルギー(G)といった量を、原子の位置や速度といった微視的な変数で表現します。これができれば、原理的には様々な物性を計算することが可能になります。
2. **熱力学との接続**: 上記の自由エネルギーなどを、今度は温度(T)や圧力(P)といった巨視的な変数で表現します。これにより、統計力学から導かれた理論を、実験事実と矛盾しない普遍的な法則である熱力学と対応させることができ、統計力学で現れる様々な量の物理的意味が明確になります。

これから私たちは、自由エネルギーをまず微視的変数で表現し、次にそれを巨視的変数に変換して熱力学と結びつける、というプロセスを順を追って学んでいきます。

##### 2.1.2 時間平均から統計平均へ：アンサンブルの導入

原理的には、系を構成する全ての粒子の運動を、ニュートンの運動方程式などを用いて時間的に追跡すれば、その系のエネルギーや物性を計算できるはずです。実際に、このような計算をコンピュータ上で行う「分子動力学法」というシミュレーション手法があります。しかし、スーパーコンピュータを駆使しても、扱える原子数は数百万個から数千万個程度が限界です。私たちが普段目にする物質に含まれる原子の数、すなわちアボガドロ定数（約 6.02 × 1023 個）には、依然として10数桁も及びません。1モルの材料の全ての粒子の運動を追跡することは、現実的に不可能なのです。

そこで統計力学では、系の時間変化を直接追いかけることを諦めます。その代わりに、考えうるあらゆる微視的状態を持つ系のコピーを、頭の中に無数に集めた仮想的な集団を考えます。この集団を**統計集団（アンサンブル）**と呼びます。19世紀後半から20世紀初頭にかけて、米国の物理学者ウィラード・ギブズがこのアンサンブルの概念を確立し、統計力学の基礎を築きました。

アンサンブルを考えることで、私たちは時間平均の代わりに**統計平均（期待値）**を計算することができます。ある微視的状態*X*が出現する確率分布が**統計分布関数** *f*(*X*) で与えられるとすれば、物理量 *P* の測定値は、その統計平均値 ⟨*P*⟩ に対応すると考えます。これは、確率変数 *P*(*X*) とその確率 *f*(*X*) の積を、すべての可能な状態 *X* について足し合わせ（あるいは積分し）、全確率で規格化することで得られます。

このアプローチにより、統計力学における中心的な課題は「**正しい統計分布関数 *f*(*X*) をいかにして求めるか**」という問題に帰着します。

##### 2.1.3 微視的状態を記述する変数：位相空間

では、系の微視的状態 *X* を一意に定めるためには、どのような変数の組が必要でしょうか。結論から言うと、経験的に、系を構成する**全粒子の座標 *r*i と運動量 *p*i の組 {*r*i, *p*i}** を与えれば、その系の状態は一意に定まることがわかっています。

なぜこの組で良いのでしょうか。一つの説明として、古典力学の運動方程式を考えてみましょう。ニュートンの運動方程式は、力 *F*i を用いて次のように書ける2階の微分方程式です。

ベクトル方程式なので、*x*, *y*, *z*の各成分について2階微分方程式が成り立ちます。一つの2階微分方程式を解くと、一般解には2つの積分定数が現れます。したがって、一つの粒子（3次元空間を運動）の運動を完全に決定するには、合計 3 × 2 = 6 個の積分定数が必要となります。この6つの定数は、たとえば、ある時刻における粒子の位置（3成分）と速度（3成分）、あるいは位置（3成分）と運動量（3成分）を与えることで決定できます。

つまり、N 個の粒子からなる系の状態を一意に決定するには、6N 個の独立な変数が必要であり、その組として {*r*i, *p*i} (i=1, …, N) を選ぶと都合が良いのです。

この 6N 次元の空間、すなわち全粒子の座標と運動量を軸とする空間を**位相空間（Phase Space）**と呼びます。系の微視的状態は、この位相空間上の一つの点として表現されます。そして、系の時間発展は、この点が位相空間内を移動する軌跡として描かれます。

#### 2.2 統計分布関数の普遍性

##### 2.2.1 3つの重要な統計分布関数

今後の講義で詳しく学びますが、統計力学で最も重要となる統計分布関数は、扱う粒子の種類によって主に3種類に分類されます。

1. **正準分布 (Canonical Distribution)**複数の粒子を含む系全体の全エネルギーに適用される、不変的な分布関数です。
2. **ボルツマン分布 (Boltzmann Distribution)**数学的関数は正準分布と同じですが、粒子間に相互作用がない、1粒子エネルギーに対して成立します。量子力学ででてくるFermi粒子とBose粒子の区別が必要なくななる古典的な粒子（区別可能）に適用されます。
3. **フェルミ・ディラック分布 (Fermi-Dirac Distribution)**電子など、パウリの排他原理に従うフェルミ粒子（区別不可能）に適用されます。
4. **ボーズ・アインシュタイン分布 (Bose-Einstein Distribution)**光子（フォトン）やフォノンなど、同じエネルギー状態に多数存在できるボーズ粒子（区別不可能）に適用されます。

これらの分布関数の形と、それぞれの違いを理解することが、本講義前半の最大の目標です。特にエネルギーに対して指数関数的に減少するマクスウェル・ボルツマン分布が基本となりますので、まずはこの分布がどのように導かれるのかを見ていきましょう。



3種類の統計分布関数

##### 2.2.2 アナロジー：経済物理学のボルツマンマネーゲーム

統計分布、特にボルツマン分布の形が極めて普遍的であることを理解するために、少し物理から離れて「**経済物理学**」という分野の面白い例を見てみましょう。「**ボルツマンマネーゲーム**」と呼ばれる思考実験です。

**ゲームのルール:**

1. N 人の参加者が、最初に全員同額のお金（例えば50ドル）を持ってスタートします。
2. 各ステップで、参加者の中からランダムに2人を選び、一方から他方へ少額のお金（例えば1ドル）を移動させます。
3. . この交換プロセスを、非常に多数回（例えば10万回）繰り返します。

最終的に、参加者たちの所持金の分布はどのようになるでしょうか？ 直感的には、初期状態である50ドルを中心に正規分布のような形になる、と考える人が多いかもしれません。しかし、シミュレーション結果は全く異なります。



Boltzmannマネーゲームのシミュレーション結果

上図はシミュレーション結果で、横軸が所持金、縦軸が人数（頻度）です。一番下の青い線が実際の分布で、赤い曲線は指数関数 f(m) ∝ exp(-m/⟨m⟩) を示しています。ここで ⟨m⟩ は平均所持金です。ご覧の通り、ランダムな交換を繰り返した結果、所持金の分布は指数関数、すなわち**ボルツマン分布**の形に近づいていくのです。

この結果が示唆することは非常に興味深いものです。「機会の均等」（誰とでもランダムにお金を交換する）が、結果として「極端な貧富の差」を生み出すということです。ごく少数の大金持ちと、大多数のほぼ破産状態の人々が生まれるのです。

##### 2.2.3 統計力学の普遍性：正準理論へ

このマネーゲームと、物質中の粒子のエネルギー分布の問題は、実は全く同じ構造をもちます。

* **経済学**: 「N 人が全財産 Mtot を分け合い、出会うたびにお金 Δm を交換すると、財産分布 P(m) はどうなるか？」
  + 答え:
* **物理学**: 「N 個の粒子が全エネルギー Etot を分け合い、衝突するたびにエネルギー Δe を交換すると、エネルギー分布 P(e) はどうなるか？」
  + 答え:

ここで、平均エネルギー ⟨e⟩ が熱力学的な温度 T と対応します (⟨e⟩ ∝ k\_B T)。このアナロジーが示す重要なことは、ボルツマン分布という結果が、ニュートンの運動方程式や量子力学といった**個別の物理法則に依存しない**ということです。多数の要素が何か（お金、エネルギー）にかかわらず、その**総量が一定の条件で**ランダムに交換しあう系であれば、自然にこの分布が現れるのです。これが統計力学の持つ**普遍性**です。

最終的に私たちがたどり着く**正準理論（Canonical Theory）**では、ある微視的状態 *X* が出現する確率は、その系が持つ全エネルギー *E*(*X*) だけで決まる、という結論が導かれます。

この普遍的な理論に到達する前に、本日の講義では、より具体的なモデルである理想気体について、空間の対称性だけを仮定して速度分布関数を導出してみましょう。

#### 2.3 気体分子運動論とマクスウェルの速度分布則

##### 2.3.1 速度分布関数の導出：空間の対称性からのアプローチ

外部からのポテンシャルが働かない（あるいは一様である）理想気体を考えます。このとき、気体分子が持つ速度の分布はどのようになるでしょうか。スコットランドの物理学者ジェームズ・クラーク・マクスウェルは、1860年に、いくつかの単純な対称性の仮定だけからこの問題を解き明かしました。

**マクスウェルの仮定**

1. **仮定0: 空間の均一性** 外部ポテンシャルがないため、分子がどの場所に存在するかという確率は一様です。したがって、分布関数は位置 r に依存せず、速度 v だけの関数となります。
2. **仮定1: 速度成分の独立性** 分子の速度の x, y, z 成分、*v*x, *v*y, *v*z は互いに独立であると仮定します。確率論において、独立な事象が同時に起こる確率は各事象の確率の積で与えられます。したがって、速度 (*v*x, *v*y, *v*z) を持つ確率分布関数 *f*(*v*x, *v*y, *v*z) は、各成分の分布関数の積で書けるはずです。
3. **仮定1’: 空間の等方性** 空間には特別な方向はない（等方的である）ため、x, y, z 各方向の速度分布関数は同じ形をしているはずです。
4. **仮定2: 回転対称性** 空間が等方的であることから、分布関数は速度ベクトルの向きには依存せず、その大きさ（速さ）|v| だけで決まるはずです。数学的な取り扱いの便宜上、速さの2乗 *v*2 = *v*x2 + *v*y2 + *v*z2 の関数として表すことにします。

以上の仮定をまとめると、私たちは次の関数方程式を解くべきである、という結論に至ります。

（※簡単のため、*v*x の関数 *g*(*v*x) などを *v*x2 の関数 *g*(*v*x2) と表記を改めています。） この式は、「**和の関数が、それぞれの変数の関数の積になる**」という特徴的な形をしています。

##### 2.3.2 関数方程式の解法

この種の方程式は**乗法型のコーシーの関数方程式**として知られており、その解が指数関数になることが数学的に証明されています。ここでは、阿部龍蔵先生の教科書で紹介されている方法に倣い、微分方程式を用いて解を導出してみましょう。

まず、変数を ξ = *v*x2, η = *v*y2, ζ = *v*z2 と置き換えます。

この方程式から *g* を消去して *f* だけの式にすることを目指します。 η = ζ = 0 とすると、g(0) はある定数なので、これを *a* と置きます。

よって g(ξ) = a-2f(ξ) という関係が得られます。これを元の方程式に代入すると、

となります。これが我々の解くべき *f* に関する関数方程式です。

次に、この方程式を微分方程式に変換します。ξ と ζ を定数とみなし、両辺を η で2回微分します。

ここで、η = ζ = 0 としてみましょう。

*a*-6*f’’*(0)*f*(0) は定数なので、これを -α と置きます。（符号をマイナスにする理由は後でわかります）

これは、皆さんお馴染みの単振動の微分方程式と同じ形です。この方程式の一般解は、α の符号によって異なります。

* **α <** 0 **の場合**: 解は f(ξ) = A exp((-α)1/2ξ) + B exp(-(-α)1/2ξ} という実数の指数関数になります。ξ = *v*x2 は正の値なので、ξ → ∞ のときに確率が発散しないためには、A = 0でなければなりません。したがって、解は *f*(ξ) ∝ exp(-(-α)1/2ξ} の形になります。
* **α > 0 の場合**: 解は *f*(ξ) = A sin(α1/2ξ) + B cos(α1/2ξ) という三角関数になります。しかし、三角関数は ξ が大きくなっても 0 に収束せず、また負の値も取りうるため、確率分布関数としては不適切です。

物理的な要請（速度が非常に大きい分子の数はゼロに近づくはず）を満たすのは、指数的に減少する解のみです。したがって、速度分布関数 *f* は、ある正の定数 α を用いて次のように書けることが結論付けられます。

驚くべきことに、物理法則を一切使わず、空間の対称性という極めて一般的な要請だけで、速度分布関数が指数関数の形になることが導かれました。

##### 2.3.3 未定定数の決定

さて、分布関数 *f*(*v*) の具体的な形は、規格化定数 A と指数部分の定数 α を用いて次のように書けます。

この2つの未定定数 A と α を決定するために、物理的な条件と熱力学との対応を考えます。

**1. 規格化条件**   
分布関数を全ての速度、全ての空間について積分すると、全粒子数 N になるはずです。

*f* は位置に依存しないので、空間積分は単に系の体積 V となります。

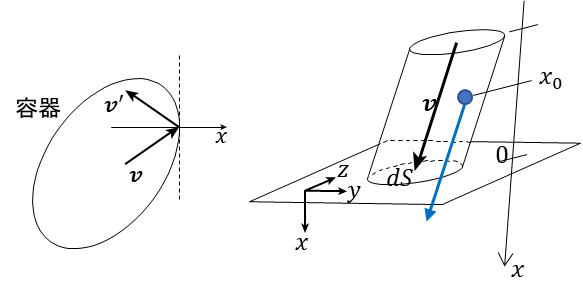
ここで、**ガウス積分**の公式 を用います。

これにより、数密度 n = N/V を用いて、A と α の関係式が一つ得られました。

**2. 圧力の計算と理想気体の状態方程式**   
次にもう一つの条件式を得るために、この気体が容器の壁に及ぼす圧力を計算します。 面積 dS の壁（x方向に垂直）を考えます。時間 dt の間にこの壁に衝突できるのは、壁から *vxdt* の距離内にいる *vx* > 0 の速度を持つ分子だけです。 時間 *d*t に面積 *dS* の壁に衝突する、速度 v を持つ分子の数は

*dV*

となります。1回の弾性衝突で分子の運動量は *mvx* から -*mvx* へ変化するので、壁に与える力積（運動量変化）は 2*mvx* です。



したがって、単位時間・単位面積あたりに壁が受ける力（＝圧力 P）は、全ての可能な速度 (*vx* > 0)について積分することで得られます。

ガウス積分の公式を再び用いると、この積分は次のように計算できます。

ここで、先に求めた規格化条件 を代入すると、

となります。 一方で、熱力学における理想気体の状態方程式は です。ここで *k*B は**ボルツマン定数**です。 この二つの式を比較することで、未定定数 α が次のように決定されます。

##### 2.3.4 マクスウェル・ボルツマン分布

α が求まったので、これを規格化条件の式に代入すれば A も決まります。

これで全ての定数が決まり、最終的な速度分布関数、**マクスウェルの速度分布関数**が得られます。

この式の指数部分に注目してください。*mv*2/2 は分子1個の運動エネルギー *e* に他なりません。

これは、冒頭で紹介したマクスウェル・ボルツマン分布の形そのものです。 こうして、理想気体の分子が持つエネルギーの分布は、そのエネルギー *e* と絶対温度 *T* で決まる指数関数になることが示されました。この結果は、統計力学における最も基本的で重要な結論の一つです。

#### 補遺

##### A.1 ガウス積分

本文中で使用した積分公式をまとめておきます。 -

-

-

**Gauss積分 の導出:**

2次元極座標へ変換: , , 積分範囲 r = [0, ∞]

※

**べき乗と指数関数含む積分のやり方: 微分可能なパラメータ *a* を利用する**

上の積分は、αを変数とみると、定積分の微分から簡単に導出できます。

**Γ関数:** 階乗()の実数バージョン

)